

nochmals kurz in den Trockenschrank gestellt und anschließend mit dem Sprühreagenz (s. Nr. 4) behandelt. Man betrachtet die entwickelten Zonen im Tageslicht und im ultravioletten Licht (425 u. 366 nm). Lassen sich außer der blaugrau gefärbten Zone der Di-n-octyl-zinnkomponente noch weitere blaugrau gefärbte Zonen erkennen, so sind zu ihrer Charakterisierung weitere Versuche mit Vergleichslösungen (s. Nr. 6) auszuführen.

#### B. Untersuchung von Organozinn-Stabilisatoren aus Hart-PVC

Geformte Kunststoffgegenstände aus Hart-PVC wie z. B. Hart-PVC-Rohre werden zerschlagen und 10 g etwa 2 cm<sup>2</sup> große Stücke 5 Stunden mit 250 ml Äther extrahiert, PVC-Folien werden in etwa 2 cm<sup>2</sup> große Stücke zerschnitten und in gleicher Weise mit Äther behandelt<sup>7)</sup>. Der Rückstand der Ätherextraktion wird portionsweise mit kleinen Mengen Methanol aufgenommen und in ein 5-ml-Meßkölbchen überführt. Zuletzt füllt man mit Methanol bis zur Marke auf, entnimmt 1 ml dieser Lösung und engt in einem kleinen Spitzkölbchen im luftverdünnten Raum auf ein Volumen von etwa 0,01 bis 0,02 ml ein. Die so erhaltene Lösung wird wie unter A. beschrieben chromatographiert.

#### Zusammenfassung

Es wird über die dünn-schichtchromatographische Untersuchung von Organozinnstabilisatoren und anderen Organozinnverbindungen mittels der Zirkulartechnik (Ringchromatographie) berichtet. Hart-PVC-Ma-

terialien wie z. B. Folien und Rohre werden mit Äther extrahiert und Organozinnstabilisatoren aus dem Ätherextrakt ermittelt. Organozinnverbindungen lassen sich in Mengen von 0,5 bis 1 µg nachweisen, wenn man die Platte mit einer Lösung von Rhodamin B und Brenzkatechinviolett in Aceton besprüht und das Chromatogramm sowohl im Tageslicht als auch im ultravioletten Licht betrachtet. Durch zusätzliches Einwirken von Bromdämpfen lassen sich auf dem Chromatogramm auch Trialkylzinnverbindungen in Mengen um 1 µg ermitteln.

Für die sorgfältige und zuverlässige Ausführung der zahlreichen Versuche bin ich Fräulein G. Bock zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

#### LITERATUR

- 1) Klimmer, O., Nebel, J., Arzneimittel-Forsch. **10**, 44 (1960)
- 2) Türler, M., Högl, O., Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. u. Hyg. (Bern)
- 3) Heide, v. d. R., F., Z. Lebensmittel-Untersuch. u. -Forsch. **124**, 348 (1964)
- 4) Neubert, G., Z. analyt. Chem. **203**, 265 (1964)
- 5) Bürger, K., Z. analyt. Chem. **192**, 280 (1963)
- 6) Stahl, E., „Dünnschicht-Chromatographie“ (Berlin, Göttingen, Heidelberg 1962)
- 7) Untersuchung von Kunststoffen, 1. Mitteilg., Bundesgesundhbl. **12**, 189 (1961)

Aus der Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung, Karlsruhe

## Vorbereitung von Lebensmittelproben zur Radionuklidbestimmung

Von Dr. R. Ritter

Die Aufnahme radioaktiver Spaltprodukte in den menschlichen Körper aus dem Fallout erfolgt in der Hauptsache über Lebensmittel. Daher sind regelmäßige Untersuchungen über ihren Nuklidgehalt unerlässlich.

Einer der einfachsten Wege zur Anreicherung der Radionuklide ist die Verbrennung der organischen Substanz. Die erhaltene Aschenmenge steht aber nur dann in direkter Beziehung zur Frischsubstanz, wenn während des Veraschungsvorganges keine Substanzverluste eingetreten sind.

Über unsere Arbeiten auf dem Gebiet der Probenzubereitung und über die dabei gewonnenen Erfahrungen soll im folgenden berichtet werden.

#### Zerkleinerung und Homogenisierung der Probe

Zu Beginn unserer Untersuchungen wurden die Proben zerkleinert.

Das dazu benutzte Gerät, ein sog. „Muser“<sup>\*)</sup>, ist in Abb. 1 dargestellt: Das eingefüllte Gut wird von einem schnell laufenden Rotor erfaßt, durch stufenlos verstellbare Schlitze (maximale Größe der Schlitze etwa 1 cm x 5 cm) ausgeworfen und durch einen Kanal abgeleitet. Bei optimaler Einstellung erreichen die Partikel nach der Zerkleinerung etwa Erbsengröße.

Um zu klären, ob sich die zerkleinerte und anschließend von Hand gut durchgemischte Substanz nach kurzem Stehen wieder entmischt, wurden Versuche mit Äpfeln und Kopfsalat durchgeführt.

Nach der Zerkleinerung wurden die Proben jeweils 2, 5, 10 und 20 Min. stehen gelassen, anschließend je 3 Proben von ca. 25–50 g entnommen, bei 650° C verascht und in der Asche der Ca-Gehalt bestimmt. In 3 Parallelbestimmungen wurde nach Kjeldahl mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> verascht und in der Lösung Kalium bestimmt.

Die gefundenen Werte sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die unterschiedlichen Gehalte an Ca und K zeigen, daß schon nach 2 Min. eine Entmischung der Probe



Abb. 1. Gerät zur kontinuierlichen Weichgutzerkleinerung (Muser).

\*) Hersteller z. B. Firma G. Kromschroder, Osnabrück

eintritt. Lebensmittelproben mit geringem Saftgehalt (z. B. Salat) entmischen sich rascher als solche mit größerem (z. B. Äpfel).

Tabelle 1. Entmischung von Salat- bzw. Äpfelproben nach Zerkleinerung im Muser (vgl. Abb. 1)

		Probeentnahme nach . . . Minuten Stehen				
		0 Min.	2 Min.	5 Min.	10 Min.	20 Min.
Kopfsalat (40 Stück)	a	17,5	18,1	18,3	18,3	18,6
	b	90,3	79,0	72,2	77,3	72,6
	c	180	184	183	185	187
Äpfel (20 kg)	a	2,8	2,2	2,2	2,2	2,3
	b	34,5	30,7	26,6	24,3	26,8
	c	306	473	464	435	485

a = mg Asche/g Frischsubstanz  
 b = mg Ca/g Asche  
 c = mg K/g Asche

Da die so durchgeführte Probenzerkleinerung nicht befriedigte, wurden Versuche mit einem Großraummixer\*) durchgeführt (vergl. Abb. 2). Die mit dieser Maschine erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 2 darge-

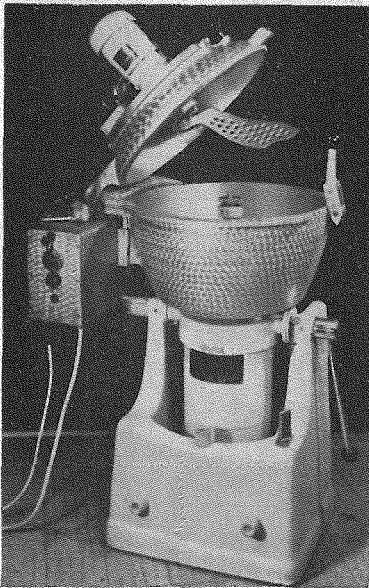


Abb. 2. Gerät zur Zerkleinerung und Homogenisierung (Mixer, Inhalt 40 l).

stellt. Die Werte lassen erkennen, daß sich der Probeninhalt des Mixers erst 5 Minuten nach dem Abstellen der Maschine etwas entmischt. Die Entnahme von Durchschnittsproben ist deshalb bei dieser Art der Zerkleinerung gewährleistet. Der „Großraummixer“ wurde bei unseren Untersuchungen zum Homogenisieren der Proben nach ihrer Vorzerkleinerung im „Muser“ verwendet.

Tabelle 2. Entmischung einer Apfelprobe (20 kg) nach Zerkleinerung im Mixer (vgl. Abb. 2)

Probeentnahme nach . . . Min. Stehen	Mischdauer (Min.)	mg Ca/g Asche
0	2	68,3
0	5	68,2
2	5	68,0
5	5	68,4
10	5	64,8
20	5	60,2

\*) Hersteller z. B. Firma A. Stephan, Hameln/Weser.

Trocknung und Veraschung

Anfänglich wurde das Probegut (z. B. Äpfel) in einem Trockenschrank mit Luftumwälzung und Abluftrohr bei 150 bis 180° getrocknet, die Trockenmasse in einem Backenbrecher auf walnußgroße Stücke zerkleinert und anschließend im Muffelofen bei 400° C verascht. In Versuchen zur Überprüfung des Temperaturverlaufes im Innern der Probe wurde die Temperatur im Veraschungsgut mit Hilfe eines Ni-CrNi-Thermoelementes gemessen. Die in Abb. 3 dargestellten Ergebnisse zeigen, daß die Temperatur in der Probe höhere Werte erreichen kann als in der Ofenkammer. Bei dem durchgeführten Versuch lag sie während 4 Std. in einem Temperaturbereich über 450° C.\*\*)

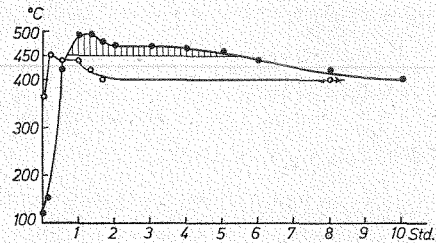


Abb. 3. Temperaturverlauf bei der Veraschung von Äpfeln (1,5 kg Trockensubstanz, walnußgroße Stücke).  
 ● = Temperatur im Innern des Veraschungsgutes  
 ○ = Temperatur in der Ofenkammer (Ofentemperatur bei Veraschungsbeginn: 400° C).

Zur Ausschaltung dieser Fehlerquellen und zur Reduzierung des Arbeitsaufwandes wurden daher Versuche unternommen, Trocknung und Veraschung der Proben in einem Arbeitsgang durchzuführen. Dazu wurden rohe Kartoffeln (als Brei) in Quarzschalen (370 mm x 170 mm Bodenfläche) in den entsprechend aufgeheizten Muffelofen eingesetzt. In Abb. 4 sind die Ergeb-

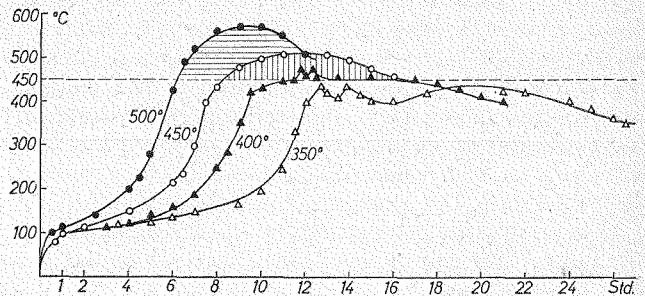


Abb. 4. Temperaturverlauf im Innern des Veraschungsgutes in Abhängigkeit von der Ofentemperatur (3 kg rohe Kartoffeln, Schichtdicke ca. 60 mm).  
 Ofentemperatur bei Veraschungsbeginn:  
 ● = 500° C      ▲ = 400° C  
 ○ = 450° C      △ = 350° C

nisse dargestellt. Sie zeigen, daß sich die Probe nicht höher als 450° C erhitzt, wenn die Temperatur der Ofenkammer von ≤ 400° C beträgt. Versuche, bei denen die Substanz in den kalten Ofen eingesetzt wurde, verliefen ähnlich, jedoch mit einer um ca. 2 bis 4 Stunden verlängerten Veraschungszeit. Die Schichtdicke des Veraschungsgutes darf unter den gegebenen Bedingungen 6 cm nicht wesentlich übersteigen, wie aus Abb. 5 hervorgeht.

Durch den Trocknungsvorgang wird die Schichtdicke auf etwa die Hälfte reduziert. Wasserärmere Substanzen, wie z. B. Mehl, sind der Trockensubstanz gleichzu-

\*\*) 450° C ist die Grenztemperatur, bei der noch keine Verluste von Cs 137 durch Verflüchtigung eintreten<sup>1)2)3)4)</sup>.



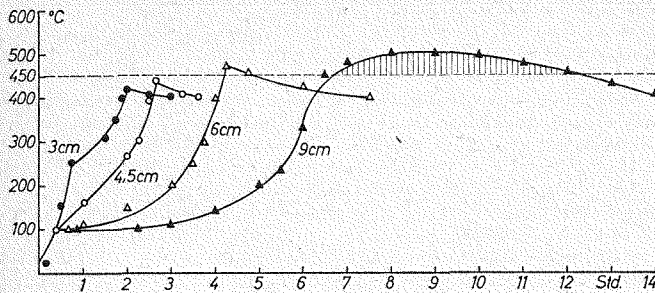


Abb. 5. Temperaturverlauf im Innern des Veraschungsgutes in Abhängigkeit von seiner Schichtdicke (rohe Kartoffeln, Ofentemperatur bei Veraschungsbeginn: 400° C).

- = 3 cm Schichtdicke (ca. 1,5 kg)
- = 4,5 cm Schichtdicke (ca. 2 kg)
- △ = 6 cm Schichtdicke (ca. 3 kg)
- ▲ = 9 cm Schichtdicke (ca. 4,5 kg)

setzen. Ihre Schichtdicke darf deshalb zur Vermeidung unkontrollierbarer Temperaturerhöhung nur ca. 3 cm stark sein.

Unter den angewandten Versuchsbedingungen ist nach Abb. 4 eine „Phase der Entwässerung“ zu beobachten, in der die Temperatur des Veraschungsgutes nicht über 100° C ansteigt. Um diese Phase möglichst kurz zu halten (Zeitersparnis), darf die Ofentemperatur für ca. 2 Stunden 500° C betragen, sofern das Veraschungsgut aus wasserhaltigen Produkten, wie Äpfeln, Kartoffeln usw., besteht. Anschließend wird der Temperaturregler des Ofens auf 400° C eingestellt. Die Zerstörung der organischen Substanz ist nach ca. 24 Stunden soweit fortgeschritten, daß auch längere Wärmeeinwirkung die Asche nicht weiter aufhellt.

Die so erhaltene „Rohasche“ wird nur bei wenigen Produkten rein weiß. Meist enthält sie noch mehr oder weniger große Mengen an Kohlenstoff. Der Kohlenstoff sollte jedoch restlos entfernt werden, da er Substanzen adsorbieren kann. Zur Orientierung durchgeführte Versuche hatten gezeigt, daß eine C-haltige Mehlasche einen um ca. 25 % verminderten Ca-Gehalt hat als eine C-freie Probe. Die Rohasche muß daher mit Hilfe von Oxydationsmitteln aufgehellt werden. Diese Nachveraschung wurde mit Salpetersäure nach folgendem Schema durchgeführt:

1. Überführen der Rohasche in Porzellanschalen aus Laborporzellan\*),
2. mit Aqua bidest. befeuchten und unter Oberflächenverdampfer trocknen lassen,
3. Asche zwei Std. in Muffelofen bei 400° C erhitzen,
4. Schritte 2 und 3 jeweils nach dem Erkalten einige Male wiederholen, bis die Asche aufgehellt ist (hellgrau),
5. mit Aqua bidest. und 2,5 ml konz. Salpetersäure versetzen, umrühren und unter Oberflächenverdampfer trocknen lassen,
6. Asche zwei Stunden in Muffelofen bei 450° C halten,
7. Schritte 5 und 6 jeweils nach dem Erkalten solange wiederholen, bis bei erneuter, tropfenweiser Säurezugabe keine CO<sub>2</sub>-Entwicklung (Aufbrausen) mehr erfolgt. Bei jeder Säurezugabe wird die Säuremenge um das Doppelte gesteigert.
8. Asche mit Aqua bidest. aufnehmen, gut umrühren und in Trockenschrank bei 120° C trocknen lassen (24 bis 48 Std.). Die Farbe der mit Salpetersäure behandelten Asche ist je nach dem Produkt rein weiß, gelb, braun, hellblau, hell-lila oder hellgrün.

Die Menge der zugefügten Salpetersäure liegt etwa zwischen 10 und 25 ml je 10 kg Substanz.

\*) z. B. AK5-Schalen der Staatl. Porzellan-Manufaktur Berlin.

### Eigenschaften der Asche

Durch die Oxydation des Kohlenstoffs mit Salpetersäure ist eine „Nitratasche“ mit veränderter Zusammensetzung entstanden: Die Karbonate wurden vollständig in Nitratsalze umgewandelt, die Chloride ebenfalls mehr oder weniger vollständig. Die Nitratasche enthält also vor allem Nitrate, Phosphate und Sulfate; Silikate sind durch die Salpetersäurebehandlung unlöslich geworden.

In Abbildung 6 ist das Verhalten von Aschegewicht und Ca-Gehalt bei sechsmal aufeinanderfolgender HNO<sub>3</sub>-Zugabe zu C-haltiger Mehlasche dargestellt. Zwischen jeder HNO<sub>3</sub>-Zugabe liegt jeweils eine Hitzebehandlung bei 450° C. Es ergibt sich daraus, daß sich

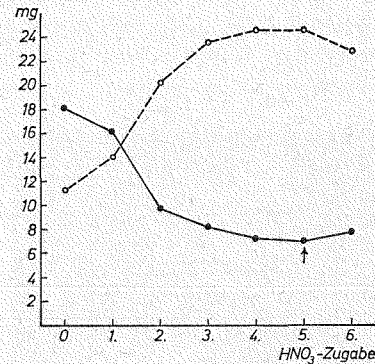


Abb. 6. Aschegewicht und Ca-Gehalt von C-haltiger Mehlasche (Type 550) in Abhängigkeit vom Oxydationszustand der Asche (HNO<sub>3</sub>-Behandlung)

- = mg Asche/g Substanz
- = mg Ca/g Asche
- ↑ = C-frei

das Aschegewicht durch Oxydation des Kohlenstoffs zunächst stark, bei weiterer HNO<sub>3</sub>-Zugabe langsamer verringert. Nach Erreichen eines Minimums erhöht sich das Aschegewicht wieder, wenn nochmals Salpetersäure zugefügt wird (6. HNO<sub>3</sub>-Zugabe in Abb. 6). Der spezifische Ca-Gehalt verhält sich spiegelbildlich dazu. „Asche“ ist daher nicht als Bezugsgröße verwendbar.

### Vorbereitung der Asche zur Analyse:

Auch die Nitratasche ist in der oben beschriebenen Form wegen ihrer Inhomogenität noch nicht zur Analyse bereit. Zur Homogenisierung wird die Asche in Kugelmöhlen gemahlen. Da Lebensmittelaschen oft hygroskopisch sind, wird die warme Asche in den ebenfalls vorgewärmten Mahlbecher eingefüllt und luftdicht verschlossen (Teflondichtung). Nach entsprechender Mahldauer — abhängig von der Zusammensetzung der Lebensmittelasche — wird die Probe durch Siebe aus V2A-Material maschinell durchgesiebt. Experimentell wurde eine optimale lichte Maschenweite von 60 micron (= DIN 1171, Nr. 100) gefunden, wie aus Tabelle 3 hervorgeht. Siebrückstände werden nochmals gemahlen. Zur Vermeidung von Klumpenbildung hygroskopischer Aschen werden die Siebtrommeln während des Siebvorganges mit einer Infrarotlampe bestrahlt.

Tabelle 3. Siebanalyse der Asche von Kopfsalat  
(mg Ca/g Asche)

Versuch Nr.	Maschenweite nach DIN 1171		
	Nr. 30 (I.M. = 200 micron)	Nr. 60 (I.M. = 100 micron)	Nr. 100 (I.M. = 60 micron)
1	55,0	61,6	63,2
2	72,3	74,3	64,0
3	63,6	56,8	68,3
4	65,1	51,2	67,1
5	41,7	65,3	64,0
6	45,3	59,7	65,3
7	32,0	71,0	59,3
8	56,9	58,3	65,0
9	31,7	68,2	66,9
10	48,5	69,7	63,0

Mittel: 51,2 ± 14,2    63,6 ± 6,9    64,6 ± 2,4

Anschließend wird die Asche in einem Labormischgerät\*) ca. 2 Std. gemischt. Bei Kunststoffgefäßen hat sich zur Vermeidung statischer Aufladungen die Vor-

\*) z. B. Tetraedermischer der Firma W. Ritter, Düsseldorf-Langendreer.

behandlung mit einem Antistatikum\*\*) bewährt. Kleinere Aschenmengen lassen sich auch gut in Steilbrustflaschen durchmischen, die um ihre Querachse rotieren.

In Glasflaschen werden die Aschenproben dann erschütterungsfrei zur Vermeidung von Entmischungen<sup>5)</sup> aufbewahrt und vor der Analyse 24 Std. bei 120° C getrocknet.

## LITERATUR

- 1) Ritter, R., u. Dörfel Ch.: Zur Sr 90- und Cs 137-Bestimmung erforderliche Lebensmittelmengen und deren Veraschung. *Atompraxis* 11, 397 (1965).
- 2) Gordon, S., u. Campbell, C.: Differential thermal analysis of inorganic compounds: nitrates and perchlorates of the alkali and alkaline earths groups and their subgroups. *Anal. Chem.* 27, 1102 (1955).
- 3) Blincoe, C.: Ashing procedures for determination of cesium in plant and animal tissues. *Anal. Chem.* 34, 715 (1962).
- 4) Ritter, R.: Über die Flüchtigkeit von Caesiumsalzen bei Veraschung von Lebensmitteln. *Naturwissenschaften* 51, 104 (1964).
- 5) Zettler, H.: In Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe „Analyt. Chemie“: „Moderne Methoden der anorganischen Analyse“, Düsseldorf, 5.—7. 10. 1964, *Z. analyt. Chem.* 209, 104 (1965).

\*\*) z. B. Antistatic C (BASF); Anwendung in äthanolischer Lösung 1 : 100.

## Zum Begriff „Eigelb“ in Zusammenhang mit den Leitsätzen für die Zusammensetzung von Mayonnaisen, Salaten und verwandten Erzeugnissen

Von L. Acker, Münster/Westf.

Die Leitsätze für die Zusammensetzung von Mayonnaisen, Salaten und verwandten Erzeugnissen sind vor kurzem neu gefaßt worden (Heft 54 der Schriftenreihe des Bundes für Lebensmittelrecht und Lebensmittelkunde). Damit sind wesentliche Fortschritte in den Begriffsbestimmungen für diese Erzeugnisse erzielt worden, einige Wünsche sind allerdings noch offen geblieben. Zipfel hat vor kurzem (*Feinkostwirtschaft* 1965, Seite 340) dazu Stellung genommen. In diesen Leitsätzen ist erstmalig die Menge des Zusatzes an Eigelb bei Mayonnaisen festgelegt worden und zwar auf 7,5 %, bezogen auf den Fettanteil. In einer Fußnote wird hierzu allerdings bemerkt, daß unter Eigelb „technisch reines Eigelb“ zu verstehen ist. Dieses enthält, wie es dort weiter heißt, „mindestens 80 % analytisch bestimmbares Eigelb“. In dieser Fußnote wird in unmittelbarem Zusammenhang mit dieser Definition auf eine Arbeit von Acker und el Bayâ in „*Feinkostwirtschaft*“, Juli 1964, Seite 8—11, hingewiesen. Dadurch kann der Eindruck entstehen — und ist verschiedentlich auch entstanden, — als ob ich etwas mit der neuen Begriffsbestimmung „Eigelb = technisch reines Eigelb“ zu tun hätte oder zumindest mit ihr einverstanden wäre. Dies ist keineswegs der Fall.

Bei der Abfassung der Leitsätze ist sicher an die Möglichkeit eines solchen Mißverständnisses nicht gedacht worden. Der Hinweis auf unsere rein analytische Arbeit muß übrigens erst zum Schluß erfolgt sein, denn der mir damals vorgelegte Entwurf enthielt ihn noch nicht.

In der angeführten Arbeit waren die Untersuchungsergebnisse von 20 Mustern Flüssigeigelb mitgeteilt

worden, die sich auf die Gehalte an Wasser, Kochsalz, Gesamtfett, Cholesterin, Lecithin-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (alkohollösliches P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), lösliche Proteine, Stickstoffsubstanz, Carotin sowie den Anteil an Weißei bezogen. Die Werte für den Gehalt an Weißei schwankten zwischen 10 und 29 %. (Vergl. auch die Arbeit von Viernann, *DLR* 62 (5); 1966). Man konnte aus den angegebenen Zahlen auf einen durchschnittlichen Anteil von rund 20 % schließen. Wir haben zwar diesen Mittelwert nicht angegeben, weil uns die Muster nicht repräsentativ genug erschienen und weil wir glaubten, daß sich bei weiter steigender Nachfrage nach Eigelb die Anteile an Weißei nach höheren Werten verschieben würden. Wir leiteten aus diesen Zahlen aber die Notwendigkeit für die weiterverarbeitende Industrie ab, solche Rohstoffe laufend auf ihre Zusammensetzung zu überprüfen.

Ich habe, als mir die Leitsätze im Entwurf bekannt geworden waren, gegen die Gleichsetzung von Eigelb = technisch reinem Eigelb Einspruch erhoben; denn ich war der Meinung, daß Eigelb sich schlechthin als das von Eiweiß sorgfältig befreite Eidotter versteht. Mein Einwand war allerdings, wie sich jetzt zeigt, vergeblich. Ich bedaure dies außerordentlich, weil ich mich gegen jede Verwässerung eines bestehenden Begriffs wende.

Gegen meinen Einwand ist geltend gemacht worden, daß die Leitsätze auch von Gewerbetreibenden verstanden werden müßten, denen chemische Erklärungen fremd seien (als ob es zum Verständnis des Begriffs „Eigelb“ einer chemischen Erklärung bedürfe!). Es sei dabei insbesondere an Gastwirtschaften gedacht gewesen, denen es schwerfallen würde, aus dem technischen Handelseigelb auf „chemisch reines Eigelb“