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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 60 (1969)

Heft: 3

Artikel: Phosphorsäurebestimmungen in Kirschen mit dem HP-Detektor

Autor: Bäumler, J. / Rippstein, S.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982483

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: 13.12.2025

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

MITTEILUNGEN
AUS DEM GEBIETE DER
LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE
VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN
Offizielles Organ der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE
ET D'HYGIÈNE
PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE À BERNE
Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

ABONNEMENT:
Schweiz Fr. 25.— per Jahrgang (Ausland Fr. 30.—) Preis einzelner Hefte Fr. 4.50 (Ausland Fr. 5.50)
Suisse fr. 25.— par année (étranger fr. 30.—) Prix des fascicules fr. 4.50 (étranger fr. 5.50)

Band — Vol. 60 1969 Heft — Fasc. 3

Phosphorsäurebestimmungen in Kirschen mit dem HP-Detektor*

J. Bäumler und *S. Rippstein*
Gerichtlich-medizinisches Institut Basel

Der Nachweis von Insektizidrückständen in Lebensmitteln stellt den Analytiker immer wieder vor die folgende Frage: Ist nur auf ein Spritzmittel, eine bestimmte Gruppe zu prüfen oder sollen in einem Arbeitsgang alle Insektizide erfaßt werden? Die Nachweismethoden müssen einerseits eine hohe Spezifität besitzen, anderseits werden auch inbezug auf die Empfindlichkeit große Ansprüche gestellt. Daher sind die Verfahren, mit denen man versucht, alle im Handel befindlichen Insektizide gleichzeitig zu bestimmen, meist nicht einfach durchzuführen. Sie sind zudem zwangsläufig sehr arbeitsintensiv, weshalb das Untersuchungsergebnis erst lange nach dem Verkauf der Ware erwartet werden kann. Ueberdies erlauben der große Arbeitsaufwand und die damit verbundenen hohen Kosten nur stichprobenartige Kontrollen.

Wird auf eine rasche Analyse Wert gelegt, bei der je nach Resultat die Ware oder mindestens ein Teil davon noch greifbar ist, so führen diese komplizierten Methoden nicht zum Ziel. Um Zeit zu gewinnen, müssen deshalb einfachere, den speziellen Verhältnissen angepaßte Verfahren gesucht werden.

* Herrn Prof. Dr. J. Im Obersteg gewidmet.

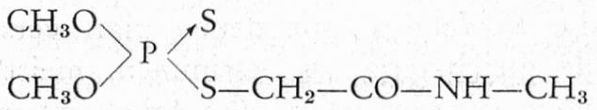
Es wird im Folgenden über einen Versuch von Rückstandsbestimmungen in Kirschen berichtet, den wir in den Jahren 1968 und 1969 in Baselland gemeinsam mit Herrn P. Seitz (Lebensmittelinspektorat Baselland) durchführten. Ausgehend von der Tatsache, daß zur Bekämpfung der Kirschenfliege nur einige wenige Spritzmittel angewendet werden, haben wir unsere Methode auf den Nachweis dieser speziellen Gruppe von Thiophosphorsäureestern beschränkt. Dadurch war es möglich, das Verfahren so zu vereinfachen, daß die Ergebnisse nach kurzer Zeit vorlagen. Wir haben jeweils 6—8 Proben untersucht und die Resultate innerhalb von 6 Stunden herausgegeben. Die Kirschen der untersuchten Proben wären also im Falle einer Beanstandung noch greifbar gewesen. Solche rasch durchgeführten Kontrollen schützen nicht nur den Konsumenten, sondern ermahnen auch den Produzenten zu größerer Umsicht. Erhält der Bauer noch am gleichen Tag, an dem die Probe gefaßt wurde, die Mitteilung, die Spritzmittelrückstände seien zu hoch oder nur knapp unterhalb der Toleranzgrenze von 0,3 ppm, so wird er dadurch seiner Sorgfaltspflicht gewissenhafter nachkommen, als wenn er erst viele Tage nach der Ernte, nachdem er seine Ware verkauft und bereits eine andere Arbeit aufgenommen hat, Bericht erhält *(Eichenberger)*.

1. Insektizide

Auf Grund der Auskünfte der landwirtschaftlichen Genossenschaften und der Verteilerstellen der Spritzmittel konnten wir in Erfahrung bringen, daß nur die drei Insektizide *Dimethoat, Formothion* und *Thiocron* angewendet werden.

Dimethoat

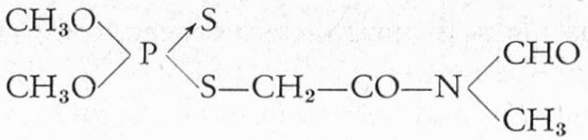
Dithiophosphorsäure-(N-methylaminocarboxymethyl)-O, O-dimethylester (Dimethoat, Rogor, Roxin, Perfekthion).



Schmelzpunkt:	50—51 °
Siedepunkt:	(0,1 mm Hg): 117 °
Wasserlöslichkeit:	2—3 %

Formothion

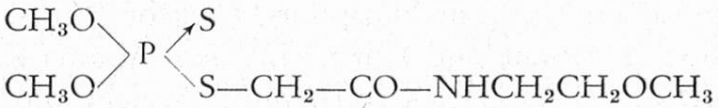
Dithiophosphorsäureester-O,O-dimethyl-S(N-formyl-2-mercapto-N-acetamid.



Wasserlöslichkeit: 0,25 %.

Thiocron

Dithiophosphorsäureester-O,O-dimethyl-S-(2-methoxyaethyl-carbamylmethyl-). (Anidithion).



Wasserlöslichkeit: 2 %

2. Extraktion

Die drei Insektizide Dimethoat, Formothion und Thiocron besitzen eine relativ gute Wasserlöslichkeit. Dadurch ist es möglich, gewisse Fett- und Wachsstoffe zuerst mit Hexan aus wäßriger Lösung zu extrahieren (*Eichenberger* und *Gay*, *R. Engst* und *D. Kubel*). Anschließend lassen sich die Insektizide mit Methylenchlorid ausschütteln (vgl. *Anliker* und Mitarbeiter). Zur Ueberprüfung haben wir experimentell die Verteilungskoeffizienten der Insektizide in den verschiedenen Lösungsmittelgemischen bestimmt:

Verteilungskoeffizient Hexan — Wasser:

Dimethoat	< 0,05
Formothion	0,1
Thiocron	< 0,05

Verteilungskoeffizient Wasser — Methylenchlorid:

Dimethoat	0,17
Formothion	0,2
Thiocron	0,08

Auf Grund dieser Zahlen sind bei den Extraktionen mit Hexan und Methylenchlorid keine bedeutsamen Verluste zu erwarten.

Der Methylenchlorid-Extrakt kann nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels ohne weitere Reinigung zur gaschromato-

graphischen und dünnschichtchromatographischen Bestimmung verwendet werden.

3. Gaschromatographie

Für den Nachweis der Insektizide wird heute vermehrt die Gaschromatographie verwendet. Mit der Entwicklung von spezifischen Detektoren wurde es möglich, auch die phosphorhaltigen Verbindungen zu erkennen. Wir haben für unsere Bestimmungen den von *Zimmermann* und *Jentsch* entwickelten Halogen-Phosphor-Detektor benützt.

Dieses System setzt sich aus einem gewöhnlichen Flammenionisationsdetektor (FID) und einem speziellen Halogen-Phosphor-Detektor (HP.-) zusammen. Beide sind in einem Gehäuse eingebaut und haben eine gemeinsame Zufuhr des Trägergases. Der FID besitzt eine Ringelelektrode, durch welche die Verbrennungsgase zu einer zweiten Wasserstofflamme aufsteigen können, in der sich eine mit Alkali getränkte Platinspirale befindet. Darüber ist eine zweite Ringelektrode angebracht, die nur anspricht, wenn Phosphor oder Halogene vorhanden sind.

Die Empfindlichkeit auf phosphorhaltige Substanzen ist außerordentlich hoch. So ergeben 2—5 ng der Thiophosphorsäureester bereits einen deutlichen Peak. Ein weiterer Vorteil dieses Detektors liegt in der Möglichkeit, relativ unreine Rohextrakte in den Gaschromatographen einspritzen zu können. Begleitstoffe werden im FID verbannt und führen somit nicht zu einer Verschmutzung des HP-Detektors.

In den Abbildungen 1 und 2 ist neben dem Ausschlag des HP-Detektors auch noch der Kurvenverlauf des FID (gestrichelt) aufgezeichnet. Es ist daraus ersichtlich, daß neben den Phosphaten gleichzeitig auch noch andere halogen- und phosphorfreie Substanzen den Detektor passieren. Es war daher nötig, die Empfindlichkeit des FID stark abzuschwächen.

Die gaschromatographische Auftrennung der Kirschenextrakte wurden unter folgenden Bedingungen ausgeführt:

Gaschromatograph:	F 20 (Perkin-Elmer)
Detektor:	FID und HP
Säule:	2 m Glas
Kolonnenmaterial:	(Merck für Gaschromatographie 5 %) Silikonfett 5 % auf Chromosorb G AW-DMCS (80—100 mesh)
Säulentemperatur:	190 °
Temperatur des Einspritzblockes:	280 °
Trägergas:	Stickstoff. 40 ml/Min.
Abschwächung der Verstärker:	FID : 128 HP : 8
Papiervorschub:	20 mm/Min.

Da sich die Thiophosphorsäureester bei der erhöhten Temperatur im Gaschromatographen an den Metalloberflächen zersetzen, wurde in das Einspritzrohr eine Glaskapillare eingeführt. Durch dieses Glasröhrchen gelangen die Substanzen nach dem Einspritzen ohne Berührung mit Metall direkt auf die ebenfalls aus Glas bestehende Säule.

4. Quantitative gaschromatographische Bestimmung

Eine quantitative Bestimmung der Thiophosphorsäureester war durch Zusatz einer sog. inneren Standardlösung möglich. Wir haben nach einer Substanz gesucht, die in einem Bereich des Gaschromatogrammes erscheint, in dem keine anderen Peaks auftreten. Die gesuchten Insektizide und deren Metaboliten (z. T. durch Austausch von Schwefel mit Sauerstoff entstanden) finden sich in der Zeitspanne zwischen 5 und 17 Minuten.

Unter den käuflichen Alkylphosphaten erwies sich Triallylphosphat mit einer Retentionszeit von 2′ 10″ am günstigsten:

Retentionszeiten:	Dimethoat	7′ 45″
	Formothion	11′ 00″
	Thiocron	16′ 30″
Sauerstoffmetabolit von:	Dimethoat	5′ 35″
	Thiocron	12′ 30″
Alkylphosphate:	Trimethylphosphat	0′ 50″
	Diaethylphosphat	1′ 15″
	Triallylphosphat	2′ 10″

Vor Beginn unserer Untersuchungsreihen haben wir einige Testversuche mit Kirschen unter Zusatz von bekannten Mengen der drei Insektizide durchgeführt (siehe Abbildung 1). 100 g Kirschen wurden mit je 0,3 ppm Dimethoat, Formothion und Thiocron versetzt. Auf Grund der Peakflächen im Gaschromatogramm wurden folgende Mengen (in Prozenten) wiedergefunden:

Dimethoat:	100,	103,	95
Formothion:	80,	90,	75
Thiocron:	100,	75,	93

5. Dünnschichtchromatographische Prüfung

Parallel zur gaschromatographischen Bestimmung haben wir als Kontrolle den Extrakt dünnschichtchromatographisch untersucht *(Bäumler* und *Rippstein):*

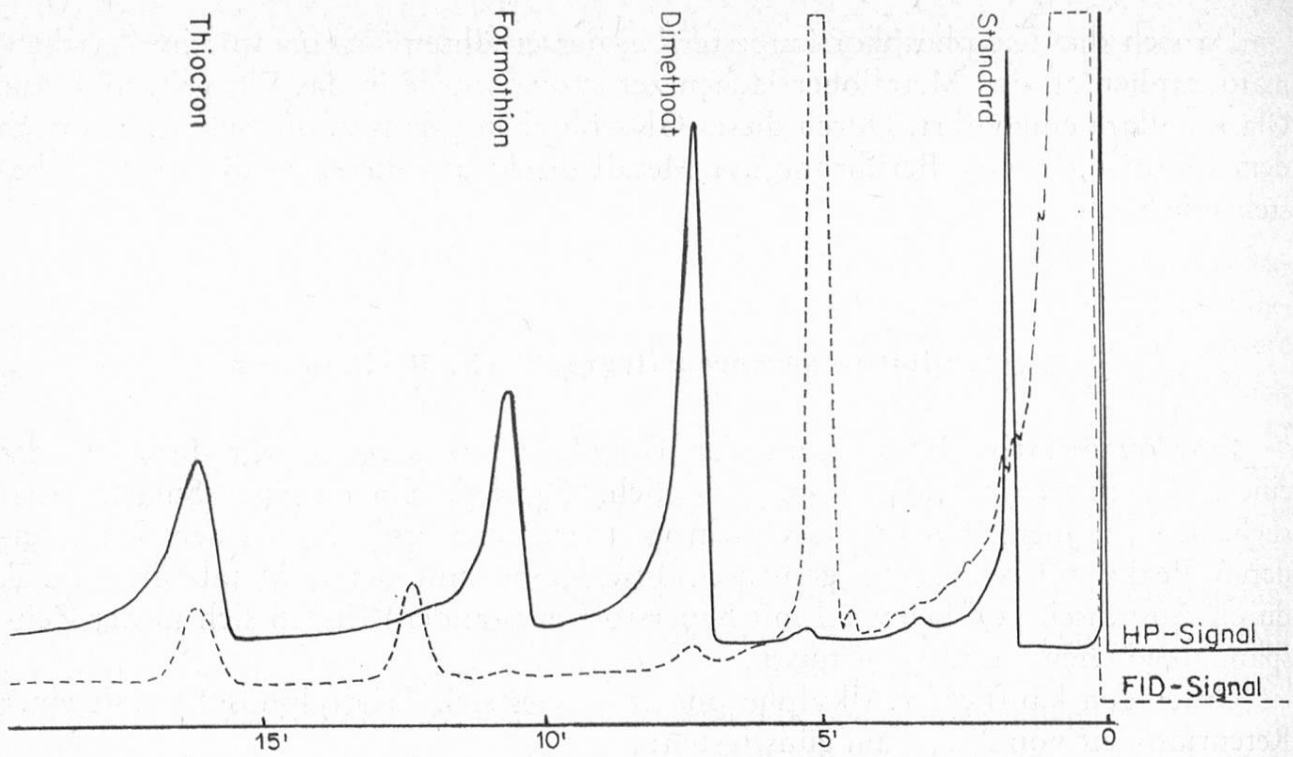


Abbildung 1. Gaschromatogramm eines Kirschenextraktes, dem Dimethoat, Formothion, Thiocron und Triallylphosphat zugesetzt wurde.

Trägermaterial:	Kieselgel G	
Fließmittel:	Toluol : Hexan : Aceton (1 : 2 : 4)	
Steighöhe des Fließmittels:	15 cm	
Sichtbarmachung	Palladiumchlorid	
Empfindlichkeit	0,5 µg	
R_f-Werte:	Dimethoat	0,49—0,51
	Formothion	0,70—0,72
	Thiocron	0,35—0,55

Da es sich um Rohextrakte handelt, sind auch im Leerversuch zahlreiche zusätzliche Flecken im Chromatogramm sichtbar. Trotzdem lassen sich noch Mengen bis zu ca. 0,05 ppm der drei in Frage kommenden Insektizide erkennen. Die Empfindlichkeit liegt somit weit unterhalb der Toleranzgrenze (0,3 ppm).

Eine quantitative Auswertung der Dünnschichtchromatogramme ist allerdings schwierig, und die Substanzmenge kann nur grob geschätzt werden. Ein Vergleich der Werte, die durch Schätzung der Farbintensität und Fleckengröße im Dünnschichtchromatogramm erhalten wurden, mit den gaschromatographisch bestimmten Rückstandsmengen (siehe Tabelle 1) zeigt trotzdem eine gute Uebereinstimmung. Die Dünnschichtchromatographie eignet sich ohne Zweifel als Zweitmethode zur Vorprüfung und Kontrolle.

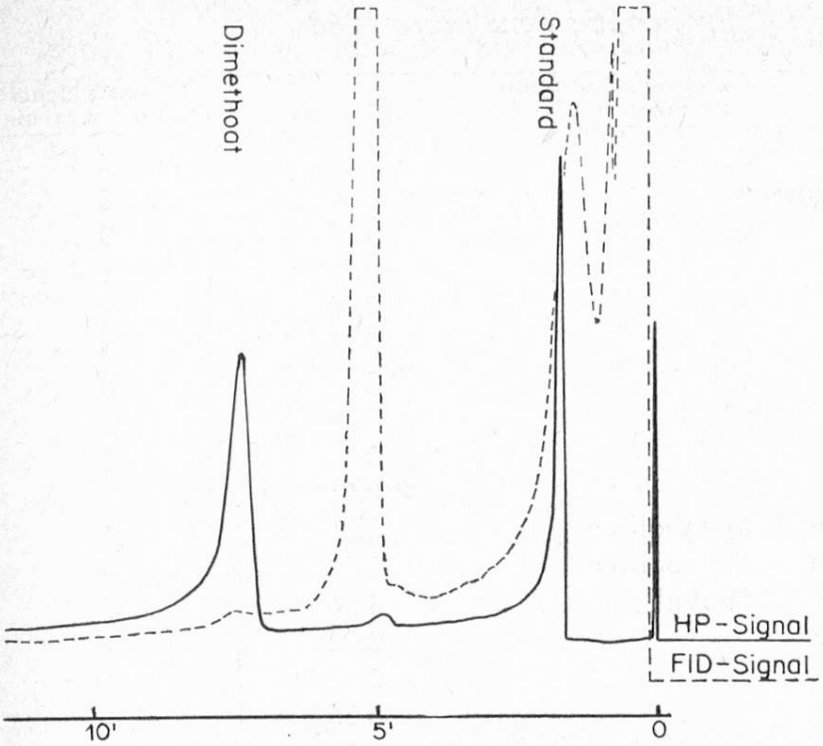


Abbildung 2. Gaschromatogramm der Kirschenprobe Nr. 73. Neben Dimethoat (0,24 ppm) sind noch Spuren des Sauerstoffmetaboliten erkennbar.

6. Ergebnisse

Aus den in Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnissen ist ersichtlich, daß bei keiner der 85 untersuchten Kirschenproben aus den Jahren 1968 und 1969 ein über der Toleranzgrenze liegender Rückstandswert gefunden wurde. Drei Proben (18, 40, 73) wiesen mit je 0,25 ppm einen Gehalt auf, der nicht nur nahe der Toleranzgrenze lag, sondern auch deutlich von den übrigen Proben abwich. Das Gaschromatogramm der Probe Nr. 73 ist in Abbildung 2 wiedergegeben. Es ließ sich nachträglich feststellen, daß die Kirschen von Bauern stammten, die ihre Bäume selbst behandelt, und sich nicht den von den Genossenschaften und den Gemeinden gemeinsam durchgeführten Spritzaktionen angeschlossen hatten.

Bei den Kirschen aus dem Jahre 1969 waren in den meisten Fällen keine Rückstände oder nur Spuren von Thiophosphorsäureestern nachweisbar. Der Grund mag einerseits in der regnerischen Witterung vor der Ernte liegen, andererseits könnte die Kontrolle im vorangegangenen Jahr zu einer strikteren Einhaltung der Wartefristen nach dem Spritzen geführt haben.

Tabelle 1. Proben aus dem Jahre 1968

Kirschenprobe Nr.	Gaschromatographie (Mengen in ppm)		Dünnschchicht-chromatographie
1—10	—	0	0
11	Spuren Thiocron	< 0,05	0
12—17	—	0	0
18	Dimethoat	0,25	+++
19	Dimethoat	0,15	++
20	Spuren	< 0,05	+
21	—	0	0
22	Spuren	< 0,05	+
23	—	0	0
24	Spuren	< 0,05	+
25	Formothion + Metaboliten	0,05	+
26	Formothion + Metaboliten	0,03	+
27	Dimethoat + Metaboliten	0,06	+
28	Formothion	0,02	+
29—31	—	0	0
32	Dimethoat	0,06	+
33	Dimethoat	0,1	++
34—37	—	0	0
38	Dimethoat	0,1	+
39	Dimethoat	0,1	+
40	Dimethoat	0,25	+++
41—44	—	0	0
45	Dimethoat	0,1	++
46	—	0	0
47	Dimethoat + Metabolit	0,04	+
48—50	—	0	0
	Proben aus dem Jahre 1969		
51	Dimethoat	Spuren	
52—55	—	0	0
56	Metaboliten	Spuren	
57—58	—	0	0
59	Dimethoat	Spuren	
60—62	—	0	0
63	Metaboliten	Spuren	
64	Metaboliten von Formothion	0,01	
65—66	Metaboliten	Spuren	
67	—	0	0
68	Metaboliten von Formothion	Spuren	
69	—	0	0
70	Metaboliten von Formothion	Spuren	
71—72	—	0	0
73	Dimethoat + Metabolit	0,24	++
74	Dimethoat	Spuren	
75—76	—	0	0
77	Dimethoat	Spuren	
78—85	—	0	0

In der folgenden Tabelle 2 sind die Analysenergebnisse der 85 Proben zusammengefaßt.

Tabelle 2

	Anzahl	%
Negative Proben	56	66
Dimethoat	15	26
Formothion	6	
Thiocron	1	
Nur Metaboliten	7	8
Mengen über 0,1 ppm	8	10

7. Arbeitsvorschrift

100 g Kirschen und 50 ml Wasser werden in einem kräftigen Mixer zerkleinert und anschließend durch ein Gazefilter von den Steinen befreit. Die Gaze wird mit 25 ml Wasser nachgewaschen. Nachdem die wäßrige Suspension auf 5 ° C abgekühlt ist, wird mit 150 ml Hexan leicht ausgeschüttelt. Der Hexanextrakt kann verworfen werden. Zur wäßrigen Suspension werden 350 ml Methylenchlorid zugefügt und kräftig durchgeschüttelt. Falls Emulsionen entstehen, werden diese durch Zentrifugieren zerstört. Die Methylenchloridschicht wird abgetrennt, mit wenig Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel auf dem Wasserbad abgedampft. Zur Gaschromatographie wird der Trockenrückstand mit 0,2 ml der Standardlösung versetzt. Diese Standardlösung enthält in 100 ml Aceton 5 mg Triallylphosphat. Nach dem Umschütteln wird von dieser Extraktlösung ca. 1 µg in den Gaschromatographen eingespritzt. Die quantititive Auswertung der Peaks wurde durch Ausmessen der Fläche (Dreiecksmethode) vorgenommen.

Zusammenfassung

Es wird über ein Verfahren berichtet, welches es erlaubt, Rückstandsbestimmungen von Insektiziden in Kirschen innert kürzester Zeit durchzuführen. Durch Verwendung eines auf Phosphor selektiven Detektors (HP-Detektor von Perkin-Elmer) konnte bei der gaschromatographischen Bestimmung auf ein aufwendiges Extraktionsverfahren verzichtet werden.

Résumé

On décrit une méthode qui permet de doser les résidus de pésticides dans les cerises dans un minimum de temps. Cette méthode repose sur l'emploi d'un détecteur sélectivement sensible au phosphore (HP-détecteur de la maison Perkin-Elmer), dans le dosage par chromatographie en phase gazeuse, ce qui permet d'éviter l'extraction du pesticide.

Summary

The application of the halogen-phosphorous detector by Perkin-Elmer for gaschromatographic determination of organic thiophosphorous esters is reported.

The results a study on analyses of insecticide-residues in cherries are given.

Literatur

Anliker R., Beringer E., Geiger M. und *Schmid K.:* Helv. Chim. Acta **44**, 1622 (1961).
Bäumler J. und *Rippstein S.:* Helv. chim. Acta **44**, 1162 (1961).
Eichenberger J. und *L. Gay:* Diese Mitt. **51**, 423 (1960).
Eichenberger J.: Diese Mitt. **48**, 396 (1957).
Engst R. und *Kubel D.:* Z. f. Lebensm. Unters. u. Forsch. **131**, 149 (1966).
Jentsch D., Zimmermann G. M. und *Wehling I.: Z. f.* Anal. Chem. **221**, 377 (1966).

Untersuchungen über den Vitamin-A- und β-Carotin-Gehalt von Milch und Butter unter Berücksichtigung schweizerischer Verhältnisse

Ch. Fäßler
Abteilung für Vitamin- und Ernährungsforschung der
F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft,
Basel (Schweiz)

Einleitung

Seit Menschengedenken ist die Milch eines der Hauptnahrungsmittel. Ihr außergewöhnlicher Nährwert wurde durch wissenschaftliche Forschungsergebnisse schon frühzeitig erkannt. Neben den wichtigsten Nährstoffen wie Fett, Kohlenhydraten, Eiweiß und Nährsalze gehören auch die Vitamine zu den regelmäßigen Bestandteilen der Milch. Die Milch ist somit als gut ausbalancierte Quelle der notwendigen Nährstoffe in der menschlichen Ernährung zu betrachten. Die Kuhmilch enthält das Vitamin A und von den Carotinen überwiegend das β-Carotin im Milchfett gelöst.

Die Art und Zusammensetzung des Futters können die Qualität, den Geruch und Geschmack der Milch und Butter wesentlich beeinflussen (1). Der Vitamin-A-Gehalt der Milch und die natürliche Pigmentierung der Butter wird durch die