Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und

Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 66 (1975)

Heft: 2

Artikel: Sweep Co-Destillation als Reinigungsverfahren zur routinemässigen

Bestimmung der Organochlorpestizidrückstände in fetthaltigen

Lebensmitteln

Autor: Gay, L. / Cerny, M.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982675

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: 22.10.2025

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

Sweep Co-Destillation als Reinigungsverfahren zur routinemäßigen Bestimmung der Organochlorpestizidrückstände in fetthaltigen Lebensmitteln

L. Gay

Chem. Laboratorium der Stadt Zürich, Pestizid-Abteilung

M. Cerny

Migros-Genossenschafts-Bund, Zentrallaboratorium, Zürich

Einleitung

Für die routinemäßige Bestimmung der Organochlorpestizidrückstände in Lebensmitteln ist ein schnelles und zuverlässiges Extraktreinigungsverfahren (Cleanup) von großer Bedeutung. Die vielgebrauchten Methoden auf der Basis der Verteilung zwischen Lösungsmitteln verschiedener Polarität bedingen einen hohen Zeit- und Arbeitsaufwand.

Die von Storherr und Watts zuerst für phosphorhaltige Insektizidrückstände entwickelte Reinigungsmethode — die sog. Sweep Co-Destillation (1, 2) —, die später auch für die Bestimmung der Organochlorpestizide angewendet wurde (3, 4, 5), ermöglicht eine bedeutende Verkürzung der Analysenzeit. Die Sweep Co-Destillation (weiter SCD) wurde in unseren Laboratorien zunächst mittels einer einfachen Versuchsapparatur überprüft. Nach Optimierung der Bedingungen wurden gute Resultate erzielt. Zur routinemäßigen Durchführung der SCD haben wir dann ein im Handel erhältliches Gerät entsprechend modifiziert. Die Dosierung des Lösungsmittels erfolgt nicht durch wiederholte Einspritzungen, sondern kontinuierlich als Trägergas/Lösungsmitteldampfgemisch. Weiter sind die ursprünglichen Rohrverbindungen durch zuverlässige, gasdichte Fittings ersetzt worden.

Prinzip der Methode

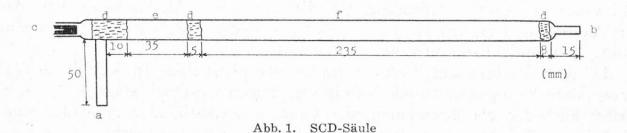
Die Trennung der flüchtigen Pestizide von nichtflüchtigen Bestandteilen der Probe erfolgt in einer geheizten Säule mit geeigneter Füllung. Durch die Säule strömt ein inertes Trägergas mit Lösungsmitteldämpfen. Der eingespritzte Extrakt verteilt sich an der Oberfläche der Füllung in Form einer dünnen Schicht. Aus dieser werden die flüchtigen Pestizide durch die kombinierte Wirkung von Trägergas, Wärme und Lösungsmitteldampf herausdestilliert. Nach Kondensation werden sie zusammen mit dem Lösungsmittel in einer Vorlage aufgefangen.

Reagenzien

- Hexan-Fraktion, Sdp 67-68°C, dest., geeignet für Rückstandsanalyse mit Elektroneneinfangdetektor (ECD)
- Stickstoff, GC-Qualität
- Anakrom ABS, 80—90 mesh (Analabs)
- Dimethyldichlorsilan (DMCS) 10% in Toluol.

Geräte

- Apparatur für SCD. Es wurde das im Handel erhältliche 4-Säulen-Gerät der Firma Kontes eingesetzt (Sweep Co-Destiller K-500 750, Kontes Co., Vineland, N. J. USA). Dieses Gerät weist eine verhältnismäßig einfache Konstruktion auf, einige Teile sind deshalb für unsere Serienuntersuchungen ersetzt worden. So wurden die Verbindungen mittels den gasdichteren Swagelok-Fittings hergestellt. Vor allem ist die Apparatur mit einer einfachen Vorrichtung zur kontinuierlichen Dosierung des Lösungsmittels in den Trägergasstrom und nachfolgender Vorheizung des Gemisches erweitert (siehe Abb. 2).
- Injektionsspritze mit PTFE-Kolben, Inhalt 2 ml, Nadel 50 mm (z. B. Precision Sampling Co., Nr. 030034).



- a Zuleitung für Trägergas-/Hexangemisch (Anschluß ½" Swagelok). b Ausgang der Säule (Anschluß ¼" Swagelok). c Einspritzgummi (GC-Plug), Ø 6 mm, Länge 8 mm (Kontes).

- d Silanisierte Glaswolle (Pyrex).
- e Glaskugeln, ϕ 0,5 mm, silanisiert. f Glaskugeln, ϕ 3 mm, silanisiert.

Füllung der SCD-Säule

Alle Bestandteile der Füllung sowie das Glasrohr selbst sind mit Dimethyldichlorsilan (10% in Toluol) zu silanisieren. Diese Maßnahme reduziert die katalytische Aktivität der Säule und erleichtert deren Reinigung nach der Analyse. Die Dimensionen der Säule und der Aufbau der Füllung sind in der Abbildung 1 dargestellt.

Der Einspritzgummi darf keine schwefelhaltigen Vulkanisatoren enthalten, da diese bei den gaschromatographischen Analysen mit dem Elekroneneinfangdetektor als interferierende Artefakte stören. Die Kontes-Septa erfüllen diese Anforderungen.

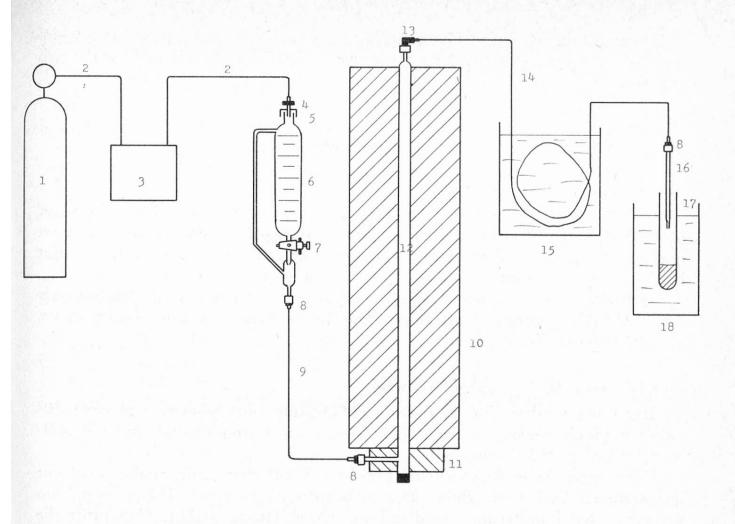


Abb. 2. Schema der Apparatur

- 1 Druckflasche mit N2 und Reduzierventil.
- Gaszuleitung aus Polypropylen 1/8" (Impolene).

- Rotameter mit Nadelventil, Regelung der Durchflußmenge N₂.
 Swagelok Reducer ¹/₈", Nr. 200-R-4, aus Messing.
 Sovirel Schraubverbindung, SLV Nr. 15, Dichtung für 6 mm φ.
- 6 Tropftrichter mit Druckausgleich.
- 7 PTFE-Hahn mit Regulierschraube für Hexan-Dosierung. 8² Swagelok Reducing Union ¹/₄"—¹/₈", Nr. 400-6-2, aus PTFE (evtl. Messing) mit PTFE-Dichtungen (Ferrules).
- PTFE-Schlauch (Spaghetti) 1/8" Außendurchmesser, AGW Nr. 10 (Angst & Pfister, Zürich).
- 10¹ Ofen mit Temperaturregelung und -kontrolle.
 11 Separate Vorheizung der Einspritzzone (Option).
- 12 SCD-Säule.
- 133 Swagelok Reducing Elbow 1/4"-1/8" PTFE.
- 14 PTFE-Kühlspirale (Spaghetti), AGW Nr. 16, Länge 1,8 m (Angst & Pfister, Zürich).
- 151 Kühlbad 0°C.
- 161 Skrubber-Säule, gefüllt mit Anakrom (Kondensierhilfe).
- 17 Reagenzglas 25 ml, graduiert.
- 181 Wasserbad (Raumtemperatur).

Bemerkungen:

- 1. Bestandteile der Kontes-Apparatur K-500750.
- 2. Bei Verwendung von Reducing Union aus Messing mit PTFE-Dichtungen ist es empfehlenswert. die Bohrungen auf der 1/4"-Seite um ca. 5 mm zu vertiefen. Dadurch wird eine bessere mechanische Stabilität der Verbindung mit dem Glasrohr erreicht.
- 3. Für den Anschluß der Kühlspirale auf der 1/8"-Seite wird eine Silikongummidichtung aus halbiertem Kontes GC-Plug verwendet. Die Kontes Apparatur mit den hier beschriebenen Modifikationen und der Vorrichtung für kontinuierliche Zugabe des Lösungsmittels ist jetzt bei der Firma Hauri & Kempf AG, Zug, erhältlich.

Ebenfalls dürfen keine Gummischläuche für die Gaszuleitungen verwendet werden. Gaszuleitungen aus Polypropylen und PTFE haben sich im Dauerbetrieb gut bewährt.

Arbeitsvorschrift

Vorbereitung der Proben für SCD

Oele und Fette: 5 g werden in Hexan gelöst und in einem Meßkolben auf 10 ml aufgefüllt. Wasserhaltige Fette (Butter, Margarine) werden zuerst erwärmt und mittels Filtration durch einen trockenen Papierfilter, der mit Natriumsulfat beschickt ist, getrocknet.

Fetthaltige Lebensmittel: Das Fett wird vorerst mit einer geeigneten Methode (z. B. AOAC) quantitativ extrahiert. Die Fettkonzentration soll wiederum ca.

5 g / 10 ml betragen.

Durchführung des Reinigungsverfahrens

Der Ofen wird so fixiert, daß die SCD-Säule eine Neigung von etwa 70° aufweist (Säuleneingang unten). Die Heizung wird eingeschaltet und die Soll-

Temperatur auf 250°C eingestellt.

Die weitere Arbeitsbeschreibung bezieht sich auf eine Säule, analog wird mit den weiteren Säulen verfahren. Der Stickstoffdurchfluß soll 250 ± 20 ml/min betragen. Der Tropftrichter wird mit ca. 30 ml Hexan gefüllt. Man prüft die Dichtheit aller Verbindungen (Snoop Leak Detector, Nupro Co.).

Bevor die Probe eingespritzt wird, läßt man langsam 3—5 ml Hexan aus dem Tropftrichter in den Trägergasstrom fließen. Dadurch wird die Apparatur

zusätzlich vorgereinigt. Dieser Vorlauf wird verworfen.

2 ml des Fettextraktes (1 g Fett) werden mit der Injektionsspritze in die Säule eingespritzt. Die Einspritzung soll langsam erfolgen (20—30 sec), damit auf der Säule keine momentane Ueberlastung auftritt. Auf keinen Fall darf der Extrakt in den unteren Teil der Säule zurückfließen. Beim Einspritzen wird die Spritze langsam gedreht, dadurch wird die Fettlösung regelmäßig auf der Füllung verteilt. Falls die Viskosität des Extraktes zu hoch ist, soll eine Lösung mit niedrigerer Fettkonzentration vorbereitet werden und dementsprechend ist ein größeres Volumen einzuspritzen. Fettmengen, größer als 1 g, verursachen eine Ueberlastung der Säule, wobei Fettanteile in die Kühlspirale gelangen können.

2—3 Minuten nach dem Einspritzen der Probe beginnt man, Hexan aus dem Tropftrichter in das Trägergas einzuleiten. Der Zufluß soll ca. 20 ml in 30 min betragen (Tropfgeschwindigkeit ca. 20 Tropfen/min). Nach 30 min stellt man den Hexanzufluß in das Trägergas ab, wartet 1 Minute und kuppelt die Kühlspirale mit der PTFE-Verbindung von der Säule ab. Mittels einer Spritze wird die Kühlspirale zweimal mit je 1 ml Hexan durchgespült. Jedesmal wird sie für kurze Zeit wieder mit der Säule verbunden, damit das Trägergas das Lösungsmittel durch die Kühlspirale und den Skrubber in die Vorlage transportieren

kann. Man spült die Spitze der Skrubbersäule und die Innenwandung des Rea-

genzglases mit wenig Hexan zum Kondensat.

Das Kondensat im Reagenzglas wird auf ein geringes Volumen eingeengt und säulenchromatographisch (z. B. Florisil-Säule) weiter gereinigt. Werden nicht unmittelbar anschließend weitere Proben in das System eingegeben, so kann das Abdampfen des Lösungsmittels direkt mit dem Stickstoffstrom aus dem Skrubber vorgenommen werden.

Reinigung der Säule

Durch die abgekühlte Säule wird mittels einer Wasserstrahlpumpe nacheinander je ca. 25 ml Benzol, 25 ml Aethylacetat und 25 ml Aceton langsam durchgesaugt. Nach anschließender halbstündiger Trocknung bei 180—200°C ist die Säule wieder einsatzbereit.

Ist die Säule durch verkohlte Reste stark verunreinigt (nach 10—15 Analysen), wird die Füllung der Säule entleert. Das Rohr und die Glaskugeln werden in Chromschwefelsäure über Nacht eingelegt.

Nach gründlichem Spülen mit dest. Wasser und Aceton werden diese Teile im Heißluftschrank bei 200°C getrocknet und erneut mit DMCS silanisiert.

Resultate von Zusatzversuchen

In den Tabellen 1-5 sind die Resultate der Zusatzversuche mit verschiedenen Substraten zusammengefaßt.

Die Extrakte wurden nach der Sweep Co-Destillation mittels einer 2-g-Florisil-Säule (mit 6% Wasser desaktiviert) weiter gereinigt: 1. Fraktion 15 ml Hexan, 2. Fraktion 12 ml Hexan-Aethyläther (24:1 v/v). Die gaschromatographischen Bestimmungen der Substanzen wurden auf zwei verschiedenen Säulen (3% DC-200 auf Gaschrom Q 100/120 mesh und 1,95% QF-1 + 1,5% OV-17 auf Gaschrom Q 100/120 mesh) mit dem ECD vorgenommen. Tabelle 6 zeigt die Resultate der Vergleichsuntersuchungen von fetthaltigen Proben mittels der SCD-und der AOAC-Methode.

Schlußfolgerungen

Bei den durchgeführten Versuchen mit zugesetzten Wirkstoffen ist eine gute Ausbeute für alle wichtigen Organochlorpestizide erreicht worden. Ebenfalls die Vergleichsversuche mit der AOAC-Methode haben eine gute Uebereinstimmung der Resultate ergeben. Bei Wirkstoffen mit einem ungünstigen Verteilungskoeffizienten (z. B. HCB) kann mit der SCD eine deutlich höhere Ausbeute erzielt werden.

Nach der zusätzlichen Reinigung der SCD-Extrakte an einer kleinen Florisilsäule können die Organochlorpestizide noch im Konzentrationsbereich 5—10 ppb (im Fett) einwandfrei bestimmt werden.

Tabelle 1 Sweep Co-Destillation — Bestimmung der Ausbeute; Substrat: 1 g Erdnußöl (keine nachweisbaren Rückstände) A, B — parallel durchgeführte Versuche

| Versuch | Wirkstoff | Zugesetzte | Gefu | | | eute | Ausbeute Mittelwert | |
|---------------|------------------|----------------------------|-------|-----|-------|------|------------------------|--|
| Nr. | | Wirkstoff- menge (ppb)* | A (pp | В | A (0/ | в | (°/0) | |
| | НСВ | 10 | 12 | 9 | 120 | 90 | 105 | |
| | α-HCH | 10 | 11 | 10 | 110 | 100 | 105 | |
| | β-НСН | 10 | 7 | 9 | 70 | 90 | 80 | |
| | y-HCH | 10 | 11 | 10 | 110 | 100 | 105 | |
| 1 | Aldrin | 20 | 21 | 19 | 105 | 95 | 100 | |
| | Dieldrin | 20 | 22 | 19 | 110 | 95 | 102 | |
| | Heptachlorepoxid | 20 | 18 | 18 | 90 | 90 | 90 | |
| | p,p'-DDE | 20 | 19 | 21 | 95 | 105 | 100 | |
| | | 50 | 52 | 48 | 104 | 96 | | |
| | p,p'-DDT | 30 | 3.2 | 40 | 104 | 76 | 100 | |
| | HCB | 20 | 19 | 18 | 95 | 90 | 92 | |
| | α-HCH | 20 | 22 | 21 | 110 | 105 | 108 | |
| | в-нсн | 20 | 19 | 19 | 95 | 95 | 95 | |
| | ү-НСН | 20 | 20 | 17 | 100 | 85 | 92 | |
| 2 | Aldrin | 50 | 49 | 48 | 98 | 96 | 97 | |
| | Dieldrin | 50 | 50 | 47 | 100 | 94 | 97 | |
| | Heptachlorepoxid | 50 | 50 | 48 | 100 | 96 | 98 | |
| | p,p'-DDE | 50 | 48 | 49 | 96 | 98 | 97 | |
| | p,p'-DDT | 100 | 96 | 100 | 96 | 100 | 98 | |
| | НСВ | 50 | 45 | 46 | 90 | 92 | 91 | |
| | α-HCH | 50 | 43 | 46 | 86 | 92 | 89 | |
| | β-НСН | 50 | 46 | 46 | 92 | 92 | 92 | |
| | γ-HCH | 50 | 53 | 54 | 106 | 108 | 107 | |
| 3 | Aldrin | 100 | 96 | 92 | 96 | 92 | 94 | |
| Harries. | Dieldrin | 100 | 112 | 98 | 112 | 98 | 105 | |
| | Heptachlorepoxid | 100 | 101 | 96 | 101 | 96 | 98 | |
| | p,p'-DDE | 100 | 102 | 103 | 102 | 103 | 102 | |
| | p,p'-DDT | 200 | 200 | 184 | 100 | 92 | 96 | |
| | | | 0.7 | 6.4 | 0.5 | 6.4 | 00 | |
| | HCB | 100 | 85 | 94 | 85 | 94 | 90 | |
| | α-HCH | 100 | 88 | 88 | 88 | 88 | 88 | |
| | β-НСН | 100 | 97 | 91 | 97 | 91 | 94 | |
| e Property of | ү-НСН | 100 | 84 | 95 | 84 | 95 | 90 | |
| 4 | Aldrin | 200 | 173 | 183 | 87 | 92 | 90 | |
| | Dieldrin | 200 | 179 | 194 | 90 | 97 | 94 | |
| | Heptachlorepoxid | 200 | 186 | 189 | 93 | 94 | 94 | |
| | p,p'-DDE | 200 | 184 | 209 | 92 | 104 | 98 | |
| | p,p'-DDT | 500 | 435 | 476 | 87 | 95 | 91 | |
| | | med midial | | | | | | |

| Versuch Wirkstoff Nr. | | Zugesetzte Wirkstoff- menge (ppb)* | Gefunden (ppb)* A B | | | beute /o) | Ausbeute Mittelwert | |
|--------------------------|------------------|--|---------------------------|-----|-----|--------------|------------------------|--|
| | A | menge (ppb) | A | Б | A | ь | (0/0) | |
| | НСВ | 200 | 191 | 198 | 96 | 99 | 98 | |
| | α-HCH | 200 | 191 | 192 | 96 | 96 | 96 | |
| | β-НСН | 200 | 198 | 179 | 99 | 90 | 94 | |
| | y-HCH | 200 | 187 | 197 | 94 | 98 | 96 | |
| 5 | Aldrin | 500 | 490 | 493 | 98 | 99 | 98 | |
| | Dieldrin | 500 | 502 | 477 | 100 | 95 | 98 | |
| | Heptachlorepoxid | 500 | 530 | 543 | 106 | 109 | 108 | |
| | p,p'-DDE | 500 | 448 | 474 | 90 | 95 | 92 | |
| | p,p'-DDT | 1000 | 959 | 987 | 96 | 99 | 98 | |

^{*} Bem.: 1 ppb = 10^{-3} ppm.

Tabelle 2 Sweep Co-Destillation — Bestimmung der Ausbeute; Substrat: 1 g Erdnußöl (keine nachweisbaren Rückstände)

| Versuch Nr. | Wirkstoff | Zugesetzte Wirkstoffmenge (ppb) | Gefunden (ppb) | 108 96 98 88 |
|----------------|-----------|---------------------------------------|-------------------|-----------------------|
| | T. 1. | 75 | | |
| 1 | Endrin | 25 | 27 | 108 |
| 2 | Endrin | 50 | 48 | 96 |
| 3 | Endrin | 100 | 98 | 98 |
| 4 | Endrin | 250 | 221 | 88 |
| 5 | Endrin | 500 | 465 | 93 |

Bei gut silanisierten Säulen sind praktisch keine katalytischen Zersetzungen von thermolabilen Wirkstoffen, wie DDT und Endrin, beobachtet worden. Bei stark verunreinigten Säulen kann ein Teil DDT (10—15%) zu TDE dechloriert werden.

Die SCD ermöglicht eine schnelle Rohextraktreinigung. Mit einer Apparatur können in ca. 40 Minuten gleichzeitig vier Extrakte mit einem verhältnismäßig kleinen Arbeitsaufwand gereinigt werden. Im geringen Bedarf an hochreinen Lösungsmitteln liegt ein weiterer Vorteil dieser Methode.

Bei der Anwendung der SCD zur Reinigung pflanzlicher Extrakte wird die Säule schnell durch Verkohlung verunreinigt, was einen erhöhten Aufwand bei der Säulenreinigung verursacht. Die Bildung solcher Verunreinigungen in der Säule kann jedoch durch den Zusatz einer schwerflüchtigen Flüssigkeit zum Rohextrakt verhindert werden. Ueber die Erfahrung mit diesem Verfahren werden wir in Kürze berichten.

Tabelle 3 Sweep Co-Destillation — Bestimmung der Ausbeute; Substrat: 1 g Rindertalg raffiniert (keine nachweisbaren Rückstände)

| Versuch Nr. | Wirkstoff | Zugesetzte Wirkstoffmenge (ppb) | Gefunden (ppb) | Ausbeute $({}^{0}/_{0})$ |
|----------------|------------------|---------------------------------------|-------------------|--------------------------|
| | HCB | 20 | 13 | 65 |
| | β-НСН | 40 | 34 | 85 |
| | ү-НСН | 20 | 20 | 100 |
| 1 | Aldrin | 40 | 34 | 85 |
| | Heptachlorepoxid | 50 | 45 | 90 |
| | Dieldrin | 50 | 50 | 100 |
| | p,p'-DDT | 200 | 180 | 90 |
| | HCB | 100 | 84 | 84 |
| | β-НСН | 200 | 174 | 87 |
| | у-НСН | 100 | 78 | 78 |
| 2 | Aldrin | 200 | 152 | 76 |
| | Heptachlorepoxid | 250 | 212 | 85 |
| | Dieldrin | 250 | 250 | 100 |
| | p,p'-DDT | 1000 | 850 | 85 |
| | НСВ | 200 | 172 | 86 |
| | β-НСН | 400 | 368 | 92 |
| | ү-НСН | 200 | 176 | 88 |
| 3 | Aldrin | 400 | 336 | 84 |
| | Heptachlorepoxid | 500 | 445 | 89 |
| | Dieldrin | 500 | 510 | 102 |
| | p,p'-DDT | 2000 | 1940 | 97 |

Prinzipiell kann die SCD für die Abtrennnung von allen genügend flüchtigen und thermostabilen Mikrokomponenten verwendet werden. So wurde beispielsweise die Anwendung dieser Methode für die Abtrennung von Begasungsmittelrückständen (6) und Herbiziden (7) beschrieben.

Mittels der modifizierten Kontes-Apparatur kann die SCD ohne großen Aufwand in jedem Rückstandslaboratorium realisiert werden. Mit bewährten Einzelteilen der modernen gas- und flüssigkeitschromatographischen Instrumententechnik kann man die SCD-Apparatur neu konzipieren, wobei unter anderem auch eine programmierte, automatische Dosierung der Rohextrakte realisiert werden kann. Ueber solche Konstruktionen ist bereits berichtet worden (8).

Dank

Herrn Stadtchemiker Dr. R. Ch. Brown und Herrn Dr. A. Blumenthal, Vorsteher des MGB Zentral-Laboratoriums, danken wir für die stetige, großzügige Förderung und wohlwollende Unterstützung der umfangreichen Arbeiten.

Tabelle 4 Sweep Co-Destillation — Bestimmung der Ausbeute; Substrat: 1 g Butterfett A, B — parallel durchgeführte Versuche

| Versuch Nr. | ch Wirkstoff Zugesetzte Wirkstoff-menge (ppb) | | Gefunden (ppb) A B | | Ausbeute* (0/0) A B | | Ausbeute Mittelwer | |
|----------------|---|-----------|--------------------------|------|-----------------------|----------|---|--|
| | | Je verien | | | | Sanga. | 1 | |
| 1 | γ-HCH Aldrin | - | 20 | 20 |) voi | handen | e | |
| | | _ | n.n. | n.n. | | nzentrai | | |
| | Dieldrin | 1 T | 20 | 20 |) Konzentration | | | |
| 2 | ү-НСН | 10 | 30 | 30 | 100 | 100 | 100 | |
| | Aldrin | 20 | 20 | 20 | 100 | 100 | 100 | |
| | Dieldrin | 25 | 40 | 40 | 80 | 80 | 80 | |
| 3 | ү-НСН | 20 | 40 | 40 | 100 | 100 | 100 | |
| | Aldrin | 40 | 50 | 50 | 125 | 125 | 125 | |
| | Dieldrin | 50 | 60 | 60 | 80 | 80 | 80 | |
| 4 | ү-НСН | 100 | 100 | 100 | 80 | 80 | 80 | |
| | Aldrin | 200 | 180 | 200 | 90 | 100 | 95 | |
| | Dieldrin | 250 | 240 | 240 | 88 | 88 | 88 | |
| 5 | ү-НСН | 100 | 110 | 100 | 90 | 80 | 85 | |
| | Aldrin | 200 | 200 | 200 | 100 | 100 | 100 | |
| | Dieldrin | 250 | 270 | 260 | 100 | 96 | 98 | |
| 6 | ү-НСН | 200 | 200 | 220 | 90 | 100 | 95 | |
| | Aldrin | 400 | 420 | 420 | 105 | 105 | 105 | |
| | Dieldrin | 500 | 500 | 500 | 96 | 96 | 96 | |
| 7 | ү-НСН | 400 | 340 | 360 | 80 | 85 | 82 | |
| | Aldrin | 800 | 710 | 750 | 89 | 94 | 92 | |
| | Dieldrin | 1000 | 850 | 890 | 83 | 87 | 85 | |
| | | 42 32 74 | | | | 2-5 17-7 | | |

^{*} Für die Berechnung der Ausbeute wurde die im Butterfett bereits vorhandene Konzentration von der gefundenen Konzentration subtrahiert.

Frau D. Hofstetter, Frau A. Rothenbühler und Frau S. Sägesser sind wir für die sorgfältige und gewissenhafte Ausführung der zahlreichen Analysen verpflichtet.

Die Subkommission 19 des Schweizerischen Lebensmittelbuches bekundete großes Interesse und wurde deshalb fortwährend über den Stand der Arbeiten orientiert.

In diesem Zusammenhang hat uns Herr Dr. F. Rinderknecht mit seiner kritischen Durchsicht des Manuskriptes wertvoll unterstützt.

Tabelle 5 Sweep Co-Destillation — Bestimmung der Ausbeute; Substrat: 1 g Butterfett A, B — parallel durchgeführte Versuche

| Nr. | Wirkstoff | Zugesetzte Gefunden Wirkstoff- (ppb) | | | | Ausbeute Mittelwert | | |
|-----------|------------------|---|-------|-------|-----|------------------------|-------------|--|
| Nr. | | menge (ppb) | A (p) | В | . A | В | (º/₀) | |
| | НСВ | | 32 | 28 | 3 | 0 |) | |
| | α-HCH | | 49 | 43 | 4 | | | |
| | β-НСН | | 9 | 7 | | 8 | | |
| 1 | | yf | 10 | 9 | 1 | | vorhandene | |
| 1 ohne | γ-HCH Aldrin | | | | 1 | 0 | | |
| | Dieldrin | 9 75 | n. n. | n. n. | | _ 1 | Konz. | |
| Wirk- | | | 11 | 11 | 1 | | Mittelwerte | |
| stoff- | Heptachlorepoxid | _ | 8 | 8 | | 8 | | |
| Zusatz | p,p'-DDE | _ | 19 | 19 | 1 | 9 | | |
| | p,p'-DDT | | n. n. | n. n. | 317 | el d |) | |
| | HCB | 10 | 42 | 40 | 120 | 100 | 110 | |
| | α-HCH | 10 | 59 | 56 | 130 | 100 | 115 | |
| | β-НСН | 10 | 21 | 21 | 130 | 130 | 130 | |
| | y-HCH | 10 | 22 | 21 | 120 | 110 | 115 | |
| 2 | Aldrin | 20 | 23 | 21 | 115 | 105 | 110 | |
| | Heptachlorepoxid | 20 | 30 | 30 | 110 | 110 | 110 | |
| | p,p'-DDT | 50 | 53 | 49 | 106 | 98 | 102 | |
| | НСВ | 20 | 51 | 50 | 105 | 100 | 102 | |
| | α-HCH | 20 | 65 | 64 | 95 | 90 | 92 | |
| | β-НСН | 20 | 31 | 25 | 115 | 85 | 100 | |
| 3 | γ-HCH | 20 | 32 | 31 | 110 | 105 | 108 | |
| | Aldrin | 50 | 52 | 50 | 104 | 100 | 102 | |
| | Heptachlorepoxid | 50 | 57 | 55 | 98 | 94 | 96 | |
| | p,p'-DDT | 100 | 98 | 98 | 98 | 98 | 98 | |
| | р,р -DD1 | 100 | 70 | 76 | 70 | 70 | 96 | |
| | HCB | 50 | 75 | 72 | 90 | 84 | 87 | |
| | α-НСН | 50 | 88 | 84 | 84 | 76 | 80 | |
| | β-НСН | 50 | 56 | 49 | 96 | 82 | 89 | |
| | ү-НСН | 50 | 59 | 56 | 98 | 92 | 95 | |
| 4 | Aldrin | 100 | 97 | 93 | 97 | 93 | 95 | |
| | Dieldrin | 100 | 117 | 111 | 106 | 100 | 103 | |
| | Heptachlorepoxid | 100 | 108 | 109 | 100 | 101 | 100 | |
| | p,p'-DDE | 100 | 117 | 112 | 98 | 93 | 96 | |
| | p,p'-DDT | 200 | 199 | 203 | 100 | 102 | 101 | |
| | НСВ | 100 | 120 | 116 | 90 | 86 | 88 | |
| | α-HCH | 100 | 136 | 130 | 90 | 84 | 87 | |
| | β-НСН | 100 | 101 | 102 | 93 | 94 | 94 | |
| | y-HCH | 100 | 103 | 102 | 93 | 92 | 92 | |

| Ve Nr | rsuch Wirkstoff | Zugesetzte Wirkstoff- | (p | nden pb) | (0 | eute* | Ausbeute Mittelwer |
|----------|------------------|--|------|-------------|-----|-------|-----------------------|
| 141 | | menge (ppb) | A | В | A | В | (0/0) |
| \ | | i | İ | | İ | | |
| 5 | Aldrin | 200 | 185 | 179 | 92 | 90 | . 91 |
| | Dieldrin | 200 | 197 | 234 | 93 | 112 | 102 |
| | Heptachlorepoxid | 200 | 202 | 213 | 97 | 102 | 100 |
| | p,p'-DDE | 200 | 214 | 200 | 98 | 90 | 94 |
| | p,p'-DDT | 500 | 488 | 484 | 98 | 97 | 98 |
| | НСВ | 200 | 216 | 213 | 93 | 92 | 92 |
| | α-HCH | 200 | 236 | 231 | 95 | 92 | 94 |
| | β-НСН | 200 | 205 | 202 | 98 | 97 | 98 |
| | γ-HCH | 200 | 181 | 196 | 86 | 93 | 90 |
| 6 | Aldrin | 500 | 460 | 470 | 92 | 94 | 93 |
| | Dieldrin | 500 | 498 | 514 | 97 | 101 | 99 |
| | Heptachlorepoxid | 500 | 511 | 516 | 101 | 102 | 102 |
| | p,p'-DDE | 500 | 496 | 474 | 95 | 91 | 93 |
| | p,p'-DDT | 1000 | 1006 | 995 | 101 | 100 | 100 |
| | | W- 1 18 18 18 18 18 18 18 18 18 18 18 18 1 | | | | | |

^{*} Für die Berechnung der Ausbeute wurde die im Butterfett bereits vorhandene Konzentration von der gefundenen Konzentration subtrahiert.

Zusammenfassung

Die Anwendung des Sweep Co-Destillier-Verfahrens für routinemäßige Bestimmung der Organochlorpestizidrückstände in fetthaltigen Lebensmitteln ist beschrieben.

Zu diesem Zwecke ist eine käufliche Apparatur modifiziert und mit einer einfachen Vorrichtung ausgerüstet worden, die das Lösungsmittel selbsttätig in den Gasstrom zumischt. Die gute Leistungsfähigkeit der Methode wurde durch hohe Ausbeuten für 10 wichtige Organochlorpestizide in verschiedenen Substraten experimentell bestätigt.

Résumé

On décrit l'utilisation du procédé sweep co-distillation pour la détermination de routine des résidus de pesticides organochlorés dans les aliments gras.

A cet effet on a modifié un appareil du commerce en l'équipant d'un simple dispositif permettant l'introduction automatique du solvant dans le gaz porteur.

L'efficience de cette méthode a été confirmée expérimentalement par l'obtention de hauts rendements pour 10 pesticides organochlorés importants dans des substrats différents.

Summary

The application of the sweep co-distillation method for the routine determination of chlorinated pesticide residues in fatty foods is described.

Tabelle 6 Vergleichsuntersuchung von fetthaltigen Proben mittels SCD- und AOAC-Methode*

| | | | | | Konzentra | ation (ppb) au | f Fettbasis | | | |
|-----------|-------------|------------|----------|------------|-----------|-----------------------|-------------|----------|------------|------------|
| Probe Nr. | Methode | нсв | α-НСН | β-НСН | у-НСН | Heptachlor- epoxid | Dieldrin | p,p'-DDE | p,p'-TDE | p,p'-DD' |
| 1 | SCD AOAC | 30 20 | 18 22 | 170 176 | 82 82 | | 91 92 | 99 94 | 124 114 | 384 394 |
| 2 | SCD | 52 | 581 | 662 | 67 | 265 | 124 | 64 | 33 | 65 |
| | AOAC | 34 | 639 | 552 | 68 | 300 | 152 | 70 | 35 | 65 |
| 3 | SCD | 136 | 280 | 161 | 52 | 114 | 73 | 92 | 33 | 56 |
| | AOAC | 104 | 318 | 179 | 60 | 119 | 85 | 87 | 39 | 46 |
| 4 | SCD | 284 | 38 | 22 | 13 | 22 | 22 | 31 | 17 | 20 |
| | AOAC | 231 | 45 | 17 | 17 | 14 | 25 | 39 | 18 | 20 |
| 5 | SCD AOAC | 229 162 | 40 48 | 33 16 | 13 15 | 32 23 | 25 26 | 38 38 | 14 16 | 23 23 |
| 6 | SCD | 112 | 62 | 71 | 22 | 44 | 31 | 62 | 20 | 31 |
| | AOAC | 76 | 71 | 78 | 34 | 50 | 38 | 62 | 22 | 24 |
| 7 | SCD | 135 | 230 | 190 | 33 | 75 | 87 | 105 | 110 | 10 |
| | AOAC | 100 | 230 | 200 | 36 | 75 | 95 | 88 | 110 | 10 |
| 8 | SCD | 115 | 225 | 245 | 35 | 95 | 130 | 75 | 155 | 10 |
| | AOAC | 75 | 220 | 210 | 30 | 100 | 95 | 70 | 100 | 10 |
| 9 | SCD | 65 | 95 | 60 | 35 | 45 | 40 | 20 | < 10 | < 10 |
| | AOAC | 45 | 85 | 45 | 30 | 45 | 48 | < 10 | < 10 | < 10 |
| 10 | SCD | 35 | 85 | < 5 | 10 | 35 | 40 | 120 | 80 | < 10 |
| | AOAC | 30 | 80 | < 5 | 13 | 40 | 45 | 100 | 100 | < 10 |

^{*} Bem.: Uebrige Proben: Käse; Substrat Nr. 1: Oel.

For this purpose a commercial apparatus has been modified and equipped with a simple device for the automatic admixtion of the solvent into the gas stream.

The good efficiency of the method was experimentally confirmed by high recoveries obtained for 10 important chlorinated pesticides in different fatty substrates.

Literatur

- 1. Storherr, R. W. and Watts, R. R.: A sweep co-distillation cleanup method for organo-phosphate pesticides. I. Recoveries from fortified crops. J. Assoc. Offic. Agr. Chemists 48, 1154—1158 (1965).
- 2. Watts, R. R. and Storherr, R. W.: II. Rapid extraction method for crops. J. Assoc. Offic. Agr. Chemists 48, 1158—1160 (1965).
- 3. Watts, R. R. and Storherr, R. W.: Sweep co-distillation cleanup of milk for determination of organophosphate and chlorinated hydrocarbon pesticides. J. Assoc. Offic. Analyt. Chemists 50, 581—585 (1967).
- 4. Storherr, R. W., Murray, E. J., Klein, I. and Rosenberg, L. A.: Sweep co-distillation cleanup of fortified edible oils for determination of organophosphate and chlorinated hydrocarbon pesticides. J. Assoc. Offic. Analyt. Chemists 50, 605—615 (1967).
- 5. Malon, B. and Burke, J. A.: Collaborative study of the sweep co-distillation cleanup for chlorinated pesticide residues in edible fats and oils. J. Assoc. Offic. Analyt. Chemists 52, 790—797 (1969).
- 6. Malone, B.: Analysis of grains for multiple residues of organic fumigants. J. Assoc. Offic. Analyt. Chemists 52, 800-805 (1969).
- 7. Gutenmann, W. H. and Lisk, D. J.: Estimation of residues of uracil herbicides by gas chromatography after evaporative co-distillation. J. Assoc Offic. Analyt. Chemists 51, 688—690 (1968).
- 8. Pflugmacher, J. und Ebing, W.: Reinigung Pestizidrückstände enthaltender Rohextrakte mit einer automatisch arbeitenden Apparatur nach dem Prinzip der kombinierten Spül- und Co-Destillation (Sweep Co-Distillation). Z. Anal. Chem. 263, 120—127 (1973).

L. Gay
Chem. Laboratorium der Stadt Zürich
Pestizid-Abteilung
Ausstellungsstraße 90
CH - 8031 Zürich

M. Cerny Migros-Genossenschafts-Bund Zentral-Loboratorium Postfach 266 CH - 8005 Zürich