

Zur Analytik von Keimhemmungsmitteln in Kartoffeln : gaschromatographische Bestimmung der IPC- und CIPC-Rückstände mittels eines thermoionischen Detektors

Autor(en): **Cerny, M. / Blumenthal, A.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **63 (1972)**

Heft 2

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982797>

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.

17. Kuchar E. J., Geenty F. O., Griffith W. P., Thomas R. J.: J. Agr. Food Chem. **17**, 1237 (1969).
18. Koeman J. H., Ten Noever de Brauw M. C., de Vos R. H.: Nature **221**, 1126 (1969).
19. Hurtig H.: Private Mitteilung, Juli 1971, Canada Departement of Agriculture.
20. Schafer M. L., Busch K. A., Campbell J. F.: J. Dairy Sci. **46**, 1025 (1963).
21. Mestres R., Barthes F., Priu M.: Bull. Env. Contam. Toxicol. **2**, 25 (1967).
22. Beroza M., Inscoe M. N., Bowman M. C.: Residue Rev. **30**, 1 (1969).
23. Benvenue A., Ogata J. N., Kawano Y.: J. W. Hylin, J. Chromatog. **60**, 45 (1971).
24. Collins F., Suschitzky H.: J. Chem. Soc., Sec. C **1969**, 2337.
25. Stijve T.: Mitt. **62**, 406 (1971).

Zur Analytik von Keimhemmungsmitteln in Kartoffeln

Gaschromatographische Bestimmung der IPC- und CIPC-Rückstände mittels eines thermoionischen Detektors

M. Cerny und A. Blumenthal

Aus dem Zentral-Laboratorium des Migros-Genossenschafts-Bundes (MGB), Zürich

1. Einleitung

N-Phenyl-isopropylcarbamat (IPC) und N-3-Chlorphenyl-isopropylcarbamat (CIPC) sind in der Schweiz als Keimhemmungsmittel für Kartoffeln zugelassen. Die Höchstkonzentrationen der Rückstände sind gesetzlich auf 4 ppm für IPC und 2 ppm für CIPC festgelegt, bei gleichzeitiger Verwendung verringert sich jede Komponente anteilmäßig. Eine analytische Methode zur Kontrolle dieser Rückstände sollte deshalb die spezifische Bestimmung beider Verbindungen, auch bei gleichzeitigem Vorkommen, ermöglichen. Kolorimetrische Methoden (1, 2) erfüllen diese Anforderungen nicht.

Gaschromatographische Trennungen bieten den Vorteil, daß die beiden Wirkstoffe spezifisch erfaßt werden. In der von Vogel und Deshusses beschriebenen Methode (3) werden die Rückstände von IPC und CIPC mit Chloroform extrahiert und gaschromatographisch mit einem Flammenionisationsdetektor bestimmt. Chloroformextrakte enthalten jedoch größere Mengen von pflanzlichen Inhaltsstoffen, die im Chromatogramm eine ganze Reihe von Peaks ergeben. Diese erschweren die Identifizierung von IPC und CIPC und die quantitative Auswertung. Außerdem wird die Trennsäule nach kurzer Zeit durch schwerflüchtige Rückstände verunreinigt, was wiederum Trennleistung und Lebensdauer der Säule stark beeinträchtigt.

Aus diesen Gründen haben wir versucht, durch Verwendung eines unpolaren Lösungsmittels die Menge solcher pflanzlichen Extraktivstoffe zu reduzieren. Die Extraktion der mit Natriumsulfat homogenisierten Probe erfolgt durch Ausschütteln mit Hexan. Kleine Mengen der mitextrahierten Inhaltsstoffe werden mittels Säulenchromatographie an Aluminiumoxid eliminiert.

Für die gaschromatographische Trennung sind mäßig polare, stationäre Phasen wie z. B. Phenyl-methylsilicon (OV-17) oder Diäthylenglykolsuccinat (DEGS) gut geeignet. Die Peak-Symmetrie ist an diesen besser als an unpolaren Trennflüssigkeiten.

Die Bestimmung der getrennten Wirkstoffe erfolgt mittels eines thermoionischen Detektors mit Rb_2SO_4 Salzspritze. Dieser Detektor ermöglicht eine selektive Bestimmung phosphor- und stickstoffhaltiger Verbindungen, dagegen ist er für Kohlenwasserstoffe 10^4 mal weniger empfindlich als FID. Dadurch wird der Lösungsmittelpeak stark unterdrückt und eine wesentliche Erhöhung der Empfindlichkeit und eine Verkürzung der Retentionszeiten erreicht.

2. Experimenteller Teil

2.1 Extraktion und Säulenchromatographie

2.1.1 Reagentien

n-Hexan-Fraktion, Sdp. 67—69 °, dest.

Diäthyläther p. a., dest.

Natriumsulfat p. a., wasserfrei, feinpulvrig.

Aluminiumoxid standardisiert, Aktivitätsstufe II—III (Merck 1097).

IPC, CIPC Standardsubstanzen (Sigma Chem. Co., St. Louis, USA).

2.1.2 Geräte

Zerkleinerungsgerät (z. B. Küchenmixgerät).

Homogenisator (Polytron PT-20, Kinematica GmbH, Luzern).

Rotationsverdampfer.

Schüttelmaschine.

Chromatographierohr mit Hahn, Innendurchmesser 10 mm, Länge 400 mm.

2.1.3. Durchführung der Analyse

Kartoffeln (ca. 500 g) werden im Küchenmixgerät zerkleinert. Aus dieser Mischprobe werden 50 g in eine 500 ml Glasflasche mit Schraubverschluß eingewogen. Zur Probe werden ca. 80 g Natriumsulfat und 150 ml Hexan zugegeben. Dann wird die Probe 2 min. lang mittels Homogenisator behandelt und die fein homogenisierte Mischung wird 20 min. lang in einer Schüttelmaschine geschüttelt. Den Extrakt saugt man über eine Nutsche mit Papierfilter (589/2, Schleicher & Schuell) ab. Der Rückstand auf dem Filter wird viermal mit je 50 ml Hexan gut durchgemischt und jedesmal gut abgesaugt. Das so erhaltene Filtrat wird im

Rotationsverdampfer bei 40 ° C auf etwa 15 ml eingeengt und in einem Meßkolben auf 25 ml aufgefüllt.

Man füllt ein Chromatographierohr mit Hexan und trägt portionenweise 20 g Aluminiumoxid ein. Das Aluminiumoxid wird mit einer 2 cm hohen Schicht von Natriumsulfat überdeckt, Hexan bis zur Füllungsoberfläche abgelassen und ein aliquoter Teil (5—10 ml) des Extraktes auf die Säule pipettiert.

Die aufgetragene Menge soll 10 ml (entspricht 20 g Kartoffeln) nicht übersteigen, da sonst Verunreinigungen schon in die Fraktion mit Wirkstoffen eluiert werden könnten. Man läßt den Extrakt langsam in die Füllung einsickern und eluiert mit dem Gemisch Hexan-Diäthyläther 1 : 1 (v/v). Der Durchfluß des Elutionsmittels wird auf etwa 1 ml/min. eingestellt. Die ersten 40 ml des Eluates, das Verunreinigungen mit kurzen gaschromatographischen Retentionszeiten enthält, werden verworfen. Als zweite Fraktion werden weitere 50 ml eluiert. Diese Fraktion, die IPC und CIPC enthält, wird im Rotationsverdampfer bei 40 ° C konzentriert und das Volumen in einem Meßkolben auf 5 (evtl. 2) ml mit Hexan eingestellt. Pflanzliche Extraktivstoffe mit längeren gaschromatographischen Retentionszeiten werden unter diesen Bedingungen nicht eluiert.

2.2 Gaschromatographie

2.2.1 Arbeitsbedingungen

Gaschromatograph:	Varian-Aerograph, Mod. 2100
Säule:	Pyrex, Länge 150 cm, Innendurchmesser 2 mm
Säulenfüllung:	3 % OV-17 auf Gas-Chrom Q, 100/120 mesh (Applied Science Labs.)
Temperaturen:	Injektor 220 ° Ofen 150 ° Detektor 220 °
Trägergas:	N ₂ , 50 ml/min.
Detektor:	Thermoionic mit Rb ₂ SO ₄ Salzspitze (Alkali Flame Ionisation Detektor der Fa. Varian) Luft 250 ml/min. Grundstrom $1,6 \cdot 10^{-11}$ A mit dem H ₂ -Durchfluß eingestellt (ca. 38 ml H ₂ /min.)
Schreiber:	Vollauschlag 1 mV, Papiervorschub 20 inch/h
Empfindlichkeit:	$8-256 \cdot 10^{-12}$ A/mV

Der konstante H₂-Durchfluß ist für eine stabile Nulllinie unerlässlich, deshalb wurde der Detektor über einen Strömungsregler (Brooks, Mod. 8744) mit Wasserstoff versorgt.

Weitere Einzelheiten über die Konstruktion und Optimalisierung dieses Detektors können aus der Publikation der Fa. Varian-Aerograph (4) entnommen werden.

Bei den obgenannten Bedingungen beträgt die Retentionszeit 125 s für IPC und 310 s für CIPC.

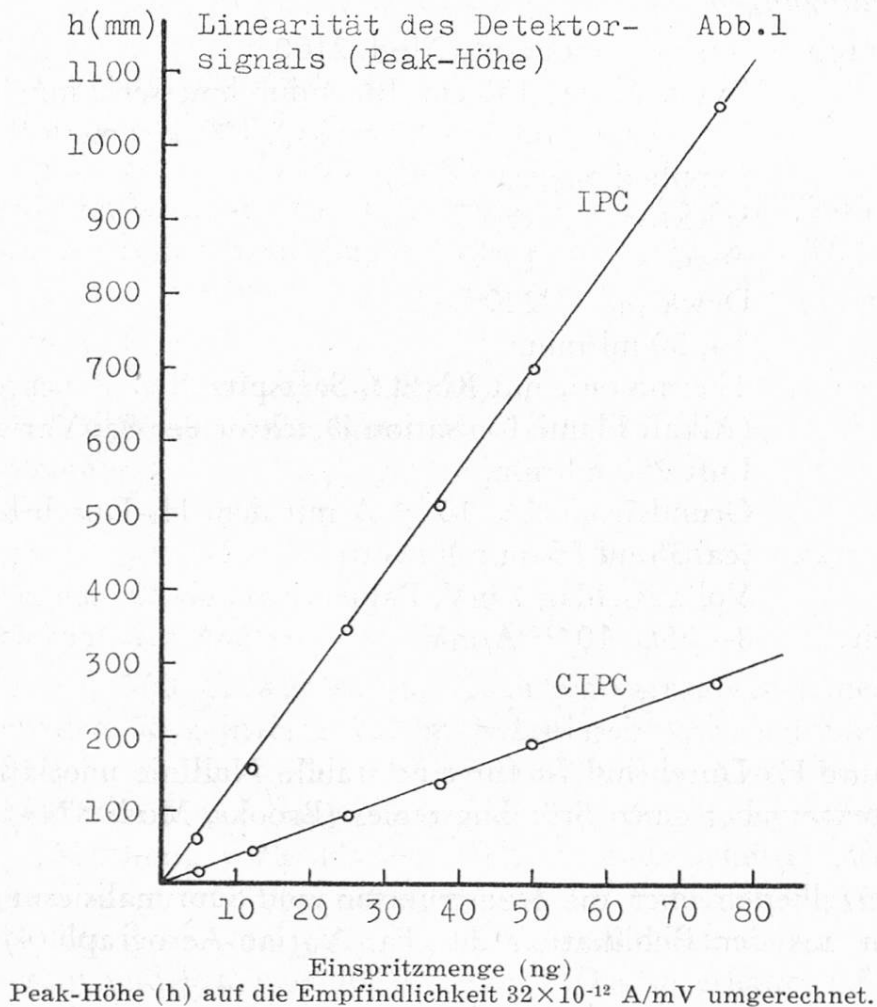
Es können direkt bis zu 2 μl Hexanlösung eingespritzt werden; bei einem größeren Einspritzvolumen erlischt die Flamme des Detektors. Mit einem einfachen Auslaßteiler, der beim Durchgang des Lösungsmittelpeaks geöffnet wird, kann das Einspritzvolumen erhöht werden. Zu diesem Zweck wurde ein von *Watts* (5) beschriebener Teiler vor den Detektor eingebaut. Das Teilungsverhältnis wurde so eingestellt, daß die Einspritzung bis 4 μl möglich war.

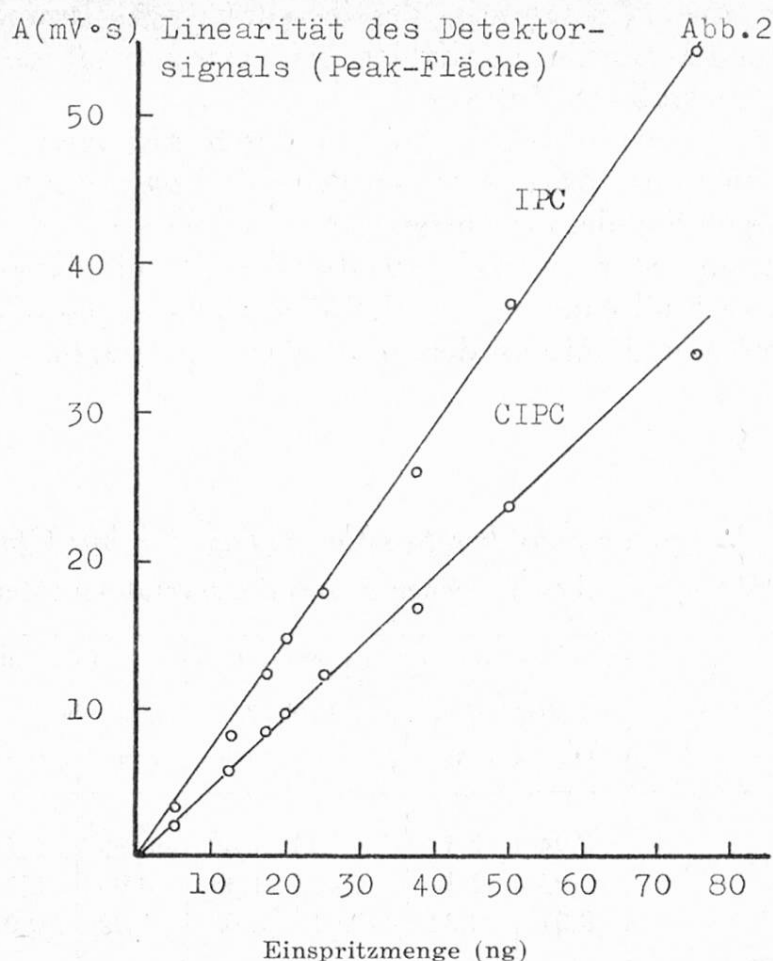
2.2.2 Auswertung

Die Linearität des Detektorsignals wurde im Bereich 0—75 ng IPC und CIPC überprüft. Die Abhängigkeit der Peak-Höhe und Peak-Fläche von der Einspritzmenge ist im genannten Bereich linear (Abb. 1 und 2). Die Peak-Flächen wurden mittels Hewlett-Packard, Mod. 3370 B Integrators mit tangentialer Integration gemessen.

Die hier beschriebenen Versuche wurden auf der Basis der Peak-Höhen-Messungen ausgewertet. Die Konzentrationen der Wirkstoffe in Standardlösungen betragen 1; 5 und 15 ppm.

Eine Nachweisgrenze von ca. 0,3 ng für beide Wirkstoffe ist mit optimal eingestelltem Detektor erreichbar.





3. Resultate

3.1 Bestimmung der Ausbeute

Die Ausbeute wurde im Bereich 0,2—20 ppm kontrolliert. Kartoffeln, die keine IPC- und CIPC-Rückstände enthielten, wurden homogenisiert und mit entsprechenden Mengen der IPC- und CIPC-Standardlösung versetzt. Nach 2 Stunden wurden die Proben wie beschrieben extrahiert. Die Resultate sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Ausbeute bei Wirkstoffzusätzen im Bereich 0,2—20 ppm

Wirkstoffzusatz IPC und CIPC (ppm)	gefunden (ppm)		Ausbeute %	
	IPC	CIPC	IPC	CIPC
0,2	0,17	0,16	85	80
0,5	0,45	0,41	90	82
1	0,92	0,88	92	88
2	1,85	1,90	92	95
5	4,52 ^a	4,56 ^a	90 ^a	91 ^a
10	9,08 ^b	9,53 ^b	91 ^b	95 ^b
20	20,91	18,88	104	94

a ... Mittelwert aus 6 Bestimmungen

b ... Mittelwert aus 5 Bestimmungen

Weiter wurde die Wirksamkeit des beschriebenen Extraktionsverfahrens durch Vergleich mit Extraktion im Soxhlet, bei Verwendung von Chloroform als Extraktionsmittel, kontrolliert (Tabelle 2).

Diese Analysen wurden an Kartoffeln, die mit Keimhemmungsmitteln behandelt wurden, durchgeführt. Kartoffeln wurden mit Natriumsulfat homogenisiert und 3 Stunden lang im Soxhlet extrahiert.

Chloroformextrakte wurden nach Zugabe von 20 ml Hexan im Rotationsverdampfer auf etwa 5 ml eingengt, so daß die Lösungen praktisch kein Chloroform mehr enthielten und mittels der Säulenchromatographie gereinigt werden konnten.

Tabelle 2 Vergleich zwischen Soxhlet-Extraktion mit Chloroform (Methode A) und dem beschriebenen Extraktionsverfahren (Methode B)

Extraktionsmethode	Konzentration (ppm)				Konzentration (ppm)			
	Probe 1		Probe 2		Probe 3		Probe 4	
	IPC	CIPC	IPC	CIPC	IPC	CIPC	IPC	CIPC
A	0,94	2,52	1,39	1,40	0,98	0,78	0,08	1,07
B	0,93	2,30	1,40	1,35	0,96	0,74	0,08	0,96
Diff. A—B	0,01	0,22	—0,01	0,05	0,02	0,02	0,00	0,11
Rel. Abweichung (%)	1,1	8,7	—0,7	3,6	2,0	2,6	0,0	10,3

Wie die Resultate zeigen, wurden durch die Extraktion mit Chloroform etwas höhere Werte für CIPC erhalten. Die Verwendung des polaren Lösungsmittels verursacht jedoch auch starke Verunreinigung des Extraktes mit Inhaltsstoffen aus Kartoffeln, so daß die Kapazität der Aluminiumoxid-Säule schon bei der Reinigung des Extraktes von 10 g Kartoffeln überschritten wird. Dies hat zur Folge, daß die Auswertung des CIPC-Peaks durch eine dieser Verunreinigungen teilweise erschwert wird.

3.2 Reproduzierbarkeit der Methode

Zur Ermittlung der Reproduzierbarkeit wurden die Proben mit Wirkstoffzusätzen 5 und 10 ppm mehrmals analysiert (Tabelle 3).

Die relative Standardabweichung (nach Dean und Dixon) beträgt 4,4 % für Bestimmung von IPC beim Wirkstoffansatz 5 ppm und 4,2 % beim Zusatz 10 ppm. Für Bestimmung von CIPC beträgt die relative Standardabweichung 3,5 % bei 5 ppm und 2,1 % bei 10 ppm.

Tabelle 3 Reproduzierbarkeit der Methode

Wirkstoffzusatz (ppm) IPC und CIPC	gefunden (ppm)	
	IPC	CIPC
5	4,46	4,72
	4,50	4,75
	4,37	4,35
	4,88	4,68
	4,44	4,45
	4,46	4,42
	Mittelwert	4,52
10	9,21	9,38
	9,04	9,59
	9,55	9,30
	9,43	9,77
	9,16	9,60
Mittelwert	9,08	9,53

3.3 Nachweisgrenze

Bei Aufarbeitung des Extraktes von 20 g Kartoffeln und Endvolumen 2 ml können noch 0,02 ppm IPC, sowie CIPC in Kartoffeln nachgewiesen werden (Einspritzvolumen 3 µl).

Zusammenfassung

Die Rückstände von Keimhemmungsmitteln IPC und CIPC werden aus Kartoffeln mit Hexan extrahiert. Die Extrakte werden durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid gereinigt und gaschromatographisch mittels eines stickstoffempfindlichen thermoionischen Detektors analysiert. Ausbeuten von 85—104 % für IPC und von 80—94 % für CIPC bei Wirkstoffzusätzen im Bereich 0,2—20 ppm wurden erreicht. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,02 ppm für beide Wirkstoffe.

Summary

Residues of sprout inhibitors IPC and CIPS are extracted from potatoes with hexane. Extracts are cleaned up on an alumina column and analysed by GLC with a nitrogen-sensitive thermoionic detector. Recoveries of 85—104 % for IPC and 80—94 % for CIPC at fortification levels 0,2—20 ppm were obtained. Sensitivity is about 0,02 ppm for both compounds.

Résumé

Les résidus d'anti-germes IPC et CIPC sont extraits de pommes de terre avec hexane. Les extraits sont purifiés sur colonnes à l'oxyde d'aluminium et analysés par chromatographie en phase gazeuse au moyen d'un détecteur thermoionique sensible à l'azote. Des rendements de 85—104 % pour IPC et de 80—94 % pour CIPC ont été atteints avec l'addition de composés depuis 0,2—20 ppm. La limite de détection se situe aux environs de 0,02 ppm pour les deux composés.

Für die experimentelle Mitarbeit sei Fr. S. Oberholzer auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

Literatur

1. Montgomery M., Freed V. H.: J. Agr. Food Chem. **7**, 617—618 (1959).
2. Ferguson C. E., Gard L.: J. Agr. Food Chem. **17**, 1062—1065 (1969).
3. Vogel J., Deshusses J.: Mitt. **56**, 29—34 (1965).
4. Alkali Flame Ionisation Detektor, Varian-Aerograph, Publ. No. 85—001066—00 (1969).
5. Watts R. R.: J.A.O.A.C. **53**, 787—788 (1970).

Die Problematik des Händewaschens

S. Hoffmann

Gesundheitsinspektorat, St. Gallen

1. Einleitung

Es gilt heute als besonders fortschrittlich und hygienisch, wenn ein Lebensmittel ohne Kontakt mit den Händen fabriziert wird. Für den Konsumenten sind denn auch vorverpackte Lebensmittel besonders vertrauenerweckend.

Trotz extremer Technisierung und Mechanisierung kommt jedoch den Händen in der Lebensmittelfabrikation eine entscheidende Bedeutung zu. Man muß nur einmal in der Küche eines Gemeinschaftsverpflegungsbetriebes den Trubel unmittelbar vor und während der Essensabgabe an die Gäste beobachtet haben: Ohne massive Zuhilfenahme der Hände kann weder speditiv noch rationell gearbeitet werden. Auch bei den Bäckern, den Konditoren und Metzgern, beim Pflücken und Sortieren vieler Früchte ist Handarbeit unentbehrlich.

Natürlich werden mit den Händen bei der Arbeit nicht ausschließlich Lebensmittel, sondern auch Maschinen und Geräte, Geschirre, Gemeinschaftshandtücher,