Erfahrungen bei der Konzentrierung pestizidhaltiger Extrakte : Petrolätherlösungen chlorierter Pestizide im Konzentrationsbereich von Picogrammen pro ml

Autor(en): **Zimmerli, B. / Blaser, O.**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **64 (1973)**

Heft 4

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-982305

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.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Erfahrungen bei der Konzentrierung pestizidhaltiger Extrakte

Petrolätherlösungen chlorierter Pestizide im Konzentrationsbereich von Picogrammen pro ml

B. Zimmerli

Eidgenössisches Gesundheitsamt
Abteilung Lebensmittelkontrolle
Sektion Pestizidrückstände und Kontaminationen
Haslerstraße 16, 3008 Bern

Technische Assistenz: *O. Blaser*

1. Einleitung

Im Verlauf unserer Arbeiten (1) stellte sich die Aufgabe, pestizidhaltige Lösungen von rund 10 ml auf 50 µl möglichst reproduzierbar und verlustlos einzuengen. Ein Zwang zur Konzentrierung pestizidhaltiger Extrakte ergibt sich auch dann, wenn zum Beispiel die mit dem Elektroneneinfangdetektor gemessenen Pestizidgehalte mit Hilfe von spezifischen, aber weniger empfindlichen, gaschromatographischen Detektoren überprüft werden sollen. In diesem Zusammenhang kann auf die Rückstandsbestimmung in Kindernährmitteln hingewiesen werden, wo die zulässigen Pestizidgehalte gewöhnlich im ppb-Bereich liegen.

Der zur Konzentrierung bewährte Kuderna-Danish Apparat mit Mikro-Snyder Kolonne (2) erschien uns für das vorgesehene Problem wenig geeignet, da der zum Betrieb nötige Siedestein im pg-Bereich zu Adsorptionen und Zersetzungen von gewissen Pestiziden Anlaß geben könnte und zudem die sichere Volumeneinstellung erschwert. Das gewöhnliche Abblasen des Lösungsmittels Petroläther mit einem Stickstoffstrom bei Zimmertemperatur ergab anderseits schwer kontrollierbare Verluste. Wir verwendeten daher das von *Beroza* und Mitarbeitern (3, 4) beschriebene Konzentrationsverfahren, bei dem direkt in die erwärmte Lösung ein Stickstoffstrom eingeleitet wird. Von primärem Interesse war für uns jedoch nicht die beschriebene unbeaufsichtigte Eindampfung, sondern die Frage nach den Rückgewinnungen im Fall von extrem verdünnten Lösungen, wo vermehrte Verluste zu erwarten sind (2). Da in unserem Fall auf 50 µl eingeengt werden sollte, wurde auch auf den beschriebenen Mineralölzusatz (3, 4) verzichtet. Statt dessen verwendeten wir n-Heptan.

2. Resultate und Diskussion

In Abbildung 1 ist die für unsere Versuche verwendete Apparatur im Maßstab 1 : 2 dargestellt. Bis auf die Reagenzgläser, die speziell angefertigt wurden*, entspricht sie prinzipiell der in der Literatur (4) beschriebenen. Zur Konzentrie-

* Firma Tewis AG, Bern

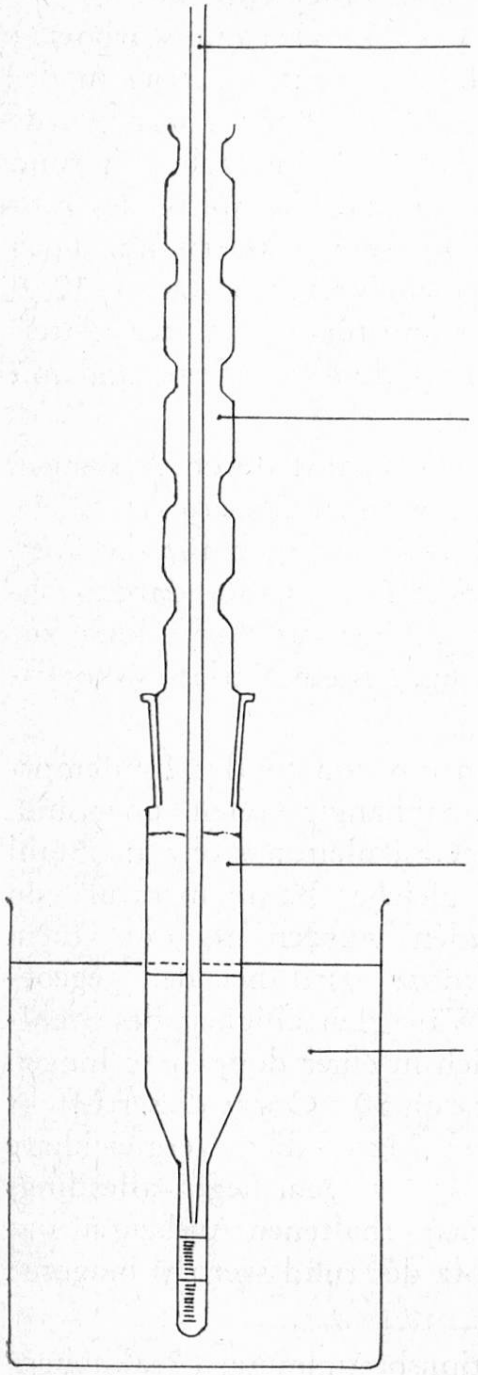

Abb. 1. Versuchsanordnung (Maßstab 1 : 2)

rung der Petrolätherlösungen wurde im allgemeinen folgendermaßen vorgegangen:

Zu den rund 10 ml Petroläther (30/60) wurde eine bestimmte, dem gewünschten Endvolumen entsprechende Menge n-Heptan zugegeben und die mit Aluminiumfolie umwickelte Glaskolonne (b) auf das Reagenzglas mit Schliff (c) aufgesetzt.

Das Gaseinleitungsrohr (a) (Stahl oder Glas, Außendurchmesser 1/8 Zoll) wurde so fixiert, daß seine Spitze bis zur 200 µl-Marke in die Lösung eintauchte (vgl. Abb. 1). Der durch Teflonschläuche, verbunden mit Swagelok-Kupplungen,

zugeführte Stickstoffstrom (99,999 %) wurde mit einem Nadelventil auf 15 ml/min einreguliert. Zur Erwärmung des Heizbades (d) (Becherglas mit Carbowax 400) diente ein Magnetrührer mit Heizplatte. Die Badtemperatur betrug in der Regel 65 ° C. Sobald das Petroläthervolumen auf ca. 200 µl reduziert war, wurde das Gaseinleitungsrohr ca. 1,5 cm hochgezogen und das Einleitungsrohr mit rund 0,2 ml Petroläther gewaschen. Es wurde darauf geachtet, daß die Spitze des Einleitungsrohres nicht mehr mit der Lösung in Kontakt kam, sondern nur noch knapp über die Lösungsmitteloberfläche reichte. Bei einem Volumen von ca. 30 µl wurde die ganze Apparatur aus dem Heizbad entfernt und für den Lösungsmittelrückfluß stehen gelassen. Anschließend wurde die Glaskolonne entfernt und mit n-Heptan die genaue Volumeneinstellung vorgenommen.

Die verwendeten graduierten Reagenzgläser wurden separat durch Auswägen von Wasser geeicht. Dies war nötig, da zwischen verschiedenen Gläsern erhebliche Unterschiede festgestellt wurden. Eine Serie von 10 Gläsern ergab für die Auffüllung zur 50 µl-Marke folgendes Resultat: Mittelwert 51,2 µl, Standardabweichung 6 µl, tiefster Wert 42 µl, höchster Wert 59 µl. Für die Auffüllung zur 50 µl-Marke bei einem bestimmten Glas ergab sich hingegen ein Variationskoeffizient von 2 % (neun Messungen).

Im Verlauf der Arbeiten zeigte sich, daß der Einfluß von totaler Eindampfzeit und Badtemperatur in bezug auf Verluste nicht unabhängig voneinander sind. Dies äußerte sich zum Beispiel darin, daß mit einem Gaseinleitungsrohr aus Stahl ($^1/_8$ Zoll a. D. mit angelöteter $^1/_{16}$ Zoll-Spitze), bei gleicher Badtemperatur von 65 ° C, bedeutend tiefere Rückgewinnungen gefunden wurden als mit einem Einleitungsrohr gleicher Geometrie aus Glas. Offenbar wird bei der gegebenen Versuchsanordnung durch die sehr viel größere Wärmeleitfähigkeit des Stahlrohrs ein zusätzlicher Rückflußeffekt erzeugt, was sich in einer doppelt so langen Eindampfzeit äußert. Bei der höheren Badtemperatur von 80 ° C war dieser Effekt nicht mehr feststellbar, und es wurden mit beiden Materialien vergleichbare Rückgewinnungen erzielt. Wie die Resultate in Tabelle 1 zeigen, liegen allerdings die bei 65 ° C Badtemperatur (Einleitungsrohr aus Glas) erhaltenen Ausbeuten signifikant höher als bei 80 ° C Badtemperatur. Dies trotz der rund viermal längeren Eindampfzeit.

Wird für die gaschromatographische Konzentrationsbestimmung (Peakhöhen-Methode) ein Variationskoeffizient von 4 % (5) und für die Auffüllung zur 50 µl-Marke ein solcher von 2 % berücksichtigt, so ist für die ermittelten Rückgewinnungsraten mit einem Variationskoeffizienten von 4,5 % zu rechnen. Für die, verglichen mit den Pestiziden der HCH-Gruppe, weniger flüchtigen Substanzen wie Heptachlorepoxid und DDT-Gruppe wurden Variationskoeffizienten in dieser Größenordnung gefunden. Wie die statistische Analyse der in Tabelle 1 aufgeführten Meßwerten zeigte, bestehen zwischen den Streuungen bei 65 ° C und 80 ° C Badtemperatur, im Gegensatz zu den Ausbeuten, keine signifikanten Unterschiede.

Versuche mit einer abgeänderten, kommerziellen Apparatur (Firma Kontes, «Tubeheater»), die bis anhin nicht im Sinn der hier beschriebenen Technik ein-

Tabelle 1. Resultate der Einengversuche (Ausgangsvolumen: 10 ml Petroläther)

Pestizid	Ausgangs-Konz. (pg/ml)	T = 65 °C V = 50 µl G			T = 65 °C V = 200 µl G			T = 80 °C V = 50 µl G oder S		
		$\bar{x}$ (%)	s (%)	N	$\bar{x}$ (%)	s (%)	N	$\bar{x}$ (%)	s (%)	N
Hexachlorbenzol	25	83,1	4,7	11	87,9	7,9	12	—	—	—
α-Hexachlorcyclohexan	25	89,7	7,4	12	87,8	7,9	12	81,9	8,3	10
β-Hexachlorcyclohexan	150	88,4	4,1	12	91,6	6,0	12	81,7	6,3	10
Lindan	50	89,3	4,5	12	92,1	6,4	12	82,5	6,5	10
Heptachlorepoxid	50	93,9	3,5	12	94,3	4,4	12	80,6	4,9	10
p,p'-DDE	50	95,2	5,4	12	97,7	5,5	12	81,0	3,8	10
p,p'-DDD	100	94,0	4,2	12	96,6	4,1	12	82,0	4,6	10
p,p'-DDT	200	96,9	6,6	12	100,3	7,1	12	92,9	6,1	10
Zeitbedarf (min)		~ 40			~ 30			10—15		

T = Temperatur des Heizbades

V = Endvolumen

$\bar{x}$ = Mittelwert der Rückgewinnungsrate

s = Standardabweichung der Rückgewinnungsraten

N = Anzahl Einengversuche

G = Gaseinleitungsrohr aus Glas

S = Gaseinleitungsrohr aus Stahl

gesetzt wurde, ergaben prinzipiell gleiche Resultate. Allerdings kann das Fortschreiten der Verdampfung schlechter kontrolliert werden (Aluminiumblock als Heizbad).

Dank

Herrn *L. Gay*, vom städtischen Laboratorium Zürich, danken wir für die zur Verfügung gestellte modifizierte Kontes-Apparatur.

Herrn Dr. *B. Marek*, Chef der Sektion Pestizidrückstände und Kontaminationen, danken wir für seine Unterstützung und stetige Förderung der vorliegenden Arbeit.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß gereinigte Extrakte, mit Gehalten an chlorierten Pestiziden bis zu 25 pg/ml, reproduzierbar auf ein Volumen von 50 µl eingeengt werden können. Unter bestimmten Bedingungen liegen die Rückgewinnungen, je nach Pestizid, zwischen 80 und 100 %. Die Standardabweichung des ganzen Verfahrens (Konzentration und GC-Messung) liegt, je nach Pestizid, zwischen 4 und 8 %.

Résumé

Il est démontré que des extraits purifiés, d'une teneur en pesticides chlorés allant jusqu'à 25 pg/ml, peuvent être concentrés jusqu'à un volume d'environ 50 µl, en donnant des résultats reproductibles. Selon le pesticide considéré et dans les conditions indiquées, on obtient un rendement compris entre 80 et 100 % avec une déviation standard pour la méthode (concentration et analyse GC) variant entre 4 et 8 %.

Summary

It has been shown that purified extracts containing various chlorinated pesticides at concentrations down to 25 pg/ml can be reproducibly concentrated to about 50 µl under specified conditions. Recoveries are in the range of 80 to 100 % depending on the particular pesticide. The standard deviation of the whole procedure (concentration, GLC-measurement) was found to lie between 4 and 8 % depending on the pesticide.

Literatur

1. *Zimmerli, B.:* Beitrag zur Bestimmung von Umweltkontaminantien mittels der hydrierenden Reaktionsgaschromatographie. J. Chromatog. **88**, 65—75 (1974).
2. *Burke, J. A., Mills, P. A.* und *Bostwick, D. C.:* Experiments with evaporation of solutions of chlorinated pesticides. J. of the AOAC **49**, 999—1003 (1966).
3. *Beroza, M.* und *Bowman, M. C.:* Devise and procedure for concentrating solutions to a small volume with minimum attention. Anal. Chem. **39**, 1200—1203 (1967).
4. *Beroza, M., Bowman, M. C.* und *Bierl, B. A.:* Improved ebullator for solution concentrator. Anal. Chem. **44**, 2411—2413 (1972).
5. *Zimmerli, B.* und *Miserez, A.:* Ueber die Verteilung der Rückstände von chlorierten Pestiziden in Käse. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **60**, 388—397 (1969).

Tabelle 4 *Kosten der Lebensmittelkontrolle in den Kantonen im Jahre 1972*

Kantone	Bruttoausgaben					Einnahmen	Ausgaben netto	Bundesbeitrag Betrieb
	Betriebskosten	Besoldungen	Reisespesen	Instruktionskurse	Zusammen			
	Fr.	Fr.	Fr.	Fr.	Fr.	Fr.	Fr.	Fr.
Zürich (Kanton)	216 479.50	1 052 378.05	32 339.40	2 149.85	1 303 346.80	239 896.75	1 063 450.05	71 053.—
Zürich (Stadt)	502 996.10	1 910 348.60	10 197.65	—.—	2 423 542.35	775 761.95	1 647 780.40	80 986.—
Bern	357 710.05	920 422.10	38 637.20	—.—	1 316 769.35	264 988.70	1 051 780.65	77 032.—
Luzern	162 430.45	353 307.60	9 862.60	579.40	526 180.05	214 640.90	311 539.15	49 392.—
Urkantone	214 307.50	440 106.30	28 969.40	—.—	683 383.20	220 562.65	462 820.55	53 194.—
Glarus	18 751.90	93 101.30	5 128.—	—.—	116 981.20	15 038.20	101 943.—	8 123.—
Zug	98 682.50	251 535.60	7 845.55	950.40	359 014.05	72 588.10	286 425.95	26 392.—
Fribourg	85 331.30	275 781.—	8 835.90	970.—	370 918.20	52 699.95	318 218.25	43 019.—
Solothurn	117 657.05	415 591.75	13 468.30	749.15	547 466.25	58 425.95	489 040.30	26 056.—
Basel-Stadt	202 388.40	1 219 100.95	10 081.—	—.—	1 431 570.35	173 543.15	1 258 027.20	40 605.—
Basel-Landschaft	48 012.50	350 948.90	8 836.95	785.40	408 583.75	113 539.50	295 044.25	14 439.—
Schaffhausen	53 037.55	254 091.50	12 190.55	—.—	319 319.60	25 592.15	293 727.45	21 224.—
Appenzell A.-Rh.	18 698.—	7 800.—	3 007.80	—.—	29 505.80	1 672.60	27 833.20	8 547.—
Appenzell I.-Rh.	7 596.15	5 640.—	1 075.—	—.—	14 311.15	1 154.70	13 156.45	3 947.—
St. Gallen	107 989.55	521 162.35	11 146.40	—.—	640 298.30	130 970.90	509 327.40	31 528.—
Graubünden	60 138.35	297 105.65	8 416.20	1 963.70	367 623.90	64 465.—	303 158.90	31 248.—
Aargau	143 047.50	564 283.85	18 172.05	—.—	725 503.40	167 989.90	557 513.50	36 799.—
Thurgau	141 021.80	618 489.25	26 811.25	—.—	786 322.30	125 798.25	660 524.05	46 749.—
Ticino	90 850.55	683 928.80	35 369.25	—.—	810 148.60	72 797.30	737 351.30	37 227.—
Vaud	285 254.40	1 041 575.90	43 471.85	—.—	1 370 302.15	228 365.90	1 141 936.25	73 142.—
Valais*	**82 281.50**	373 363.20	16 884.25	**—.—**	472 528.95	267 627.85	204 901.10	38 592.—
Neuchâtel	185 933.95	763 917.10	23 715.60	170.—	973 736.65	55 742.30	917 994.35	77 864.—
Genève	284 639.95	831 498.80	7 982.40	—.—	1 124 121.15	121 354.—	1 002 767.15	74 167.—
Total	**3 485 236.50**	13 245 478.55	382 444.55	**8 317.90**	17 121 477.50	3 465 216.65	13 656 260.85	971 325.—
1971	3 012 200.90	11 600 409.60	360 049.10	9 711.20	14 982 370.80	2 840 064.55	12 142 306.25	825 659.—
1970	2 562 901.70	8 970 540.—	324 132.40	31 321.65	11 888 895.75	2 547 183.10	9 341 712.65	782 298.—
1969	2 389 160.65	8 296 215.50	306 337.25	12 716.05	11 004 429.45	2 541 071.50	8 463 357.95	626 852.70

* Korrektur Kt. Wallis