Gaschromatographische Bestimmung von Propham und Chlorpropham in Kartoffeln und Kartoffelprodukten

Autor(en): **Glatt, V. / Meier, W.**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **71 (1980)**

Heft 4

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-983534

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

Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **71**, 526–531 (1980)
Eingegangen 29. Juli 1980. Angenommen 28. September 1980

Kurze Mitteilungen — Communications brèves

Gaschromatographische Bestimmung von Propham und Chlorpropham in Kartoffeln und Kartoffelprodukten

V. Glatt und *W. Meier*
Kantonales Laboratorium, Zürich

Einleitung

Die duldbare tägliche Aufnahmemenge (DTA) für Chlorpropham (CIPC) beträgt 25–60 mg/Mensch und diejenige für Propham (IPC) dürfte in der gleichen Größenordnung liegen, obwohl sich wegen der geringen Anzahl Tiere bzw. Dosierungen bei den Toxikologieuntersuchungen nicht einmal eine vorläufige DTA für den Menschen ermitteln läßt (1). Aufgrund dieser günstigen DTA-Werte wurden die gesetzlich zugelassenen Höchstkonzentrationen am 13. Dezember 1979 von 4 ppm für IPC und von 2 ppm für CIPC auf je 5 ppm für rohe, gewaschene Kartoffeln erhöht.

Werden die zwei Keimverhütungsmittel vorschriftsgemäß angewendet, so werden Anfangskonzentrationen von 10 ppm für IPC und 5 ppm für CIPC erreicht. Die Wartefrist von der Behandlung bis zum Verkauf beträgt 4 Monate (2) und die Halbwertszeiten in Erde bei 15 °C betragen 15 bzw. 90 Tage (3). Daraus ist ersichtlich, daß normalerweise keine krassen Überschreitungen der Höchstkonzentration auftreten sollten. Für eine Marktkontrolle wird somit eine Analysenmethode benötigt, mit der schnell, sicher und einfach die Rückstände im interessierenden Bereich bestimmt werden können. Die nachstehende Arbeitsvorschrift erlaubt die Bestimmung der Rückstände an Keimverhütungsmitteln bis zu 0,2 ppm, mit einer Reinigungsstufe bis zu 0,02 ppm, wobei der Arbeitsaufwand geringer ist als in den in der Literatur beschriebenen Methoden (4, 5, 6).

Experimenteller Teil

Methodik

Reagenzien
Diisopropyläther p. a.
Aceton p. a.
Diäthyläther p. a.
Hexan p. a.
Florisil, 60/80 mesh, 3 Stunden bei 600 °C geglüht, mit 5% Wasser desaktiviert

Natriumsulfatlösung, 2proz.
Natriumsulfat, wasserfrei

Geräte
Mixer
Rotationsverdampfer
Chromatographierohre innerer ∅ 5 mm, Länge 10 cm
Gaschromatograph mit N-spezifischem Detektor

Herstellung der Florisilsäure

In ein Chromatographierohr, gefüllt mit etwas Glaswolle und zur Hälfte mit Hexan, läßt man langsam 2 g Florisil einrieseln Die Florisilschicht wird mit ca. 0,5 g wasserfreiem Natriumsulfat überschichtet.

Extraktion

Ca. 300 g rohe, nach «Hausfrauenart» gewaschene Kartoffeln werden im Mixer zerkleinert und 50 g davon im Mixer zusammen mit 100 ml Aceton homogenisiert. Die Masse wird abgenutscht und der Filterrückstand mit 25 ml Aceton nachgewaschen. Das Filtrat wird mit 2proz. Natriumsulfatlösung auf 500 ml aufgefüllt, 100 ml davon werden zweimal mit je 20 ml Diisopropyläther extrahiert. Nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat wird filtriert, der Filterrückstand mit wenig Diisopropyläther nachgewaschen und das Filtrat mit Diisopropyläther auf 50 ml aufgefüllt. Diese Lösung kann normalerweise direkt für die gaschromatographische Bestimmung von IPC und CIPC eingesetzt werden (siehe Abb. 1). Treten Schwierigkeiten auf, wird der Extrakt wie nachstehend beschrieben gereinigt.

Säulenchromatographie

10 ml des Filtrates werden am Rotationsverdampfer auf ca. 1 ml eingeengt und der Rückstand quantitativ auf die vorbereitete Florisilsäure gegeben. Mit 10 ml Elutionsgemisch (Hexan : Diäthyläther 85 : 15) werden die zwei Keimverhütungsmittel vollständig eluiert. Kartoffelprodukte, wie Rösti, Bratkartoffeln, Pommes Chips, Pommes frites, Kartoffelsalat usw., werden nach der gleichen Methode extrahiert. Eine Reinigung über eine Florisilsäure ist meistens notwendig (siehe Abb. 2).

Gaschromatographie

Gaschromatograph:	Perkin Elmer, Sigma 2	
Säule:	Glassäule, Länge 180 cm, innerer ∅ 2 mm	
Säulenfüllung:	OV 101, 3%, auf Chromosorb G, AW-DMCS, 100/120 mesh	
Temperaturen:	Injektor	270 °C
	Zone 1:	270 °C
	Ofen:	160 °C
Trägergas:	Stickstoff, 30 ml/min	
Detektor:	Thermionischer PN-Detektor, Potentiometereinstellung: 550	
Einspritzvolumen:	5 μl	
Empfindlichkeit:	1 x 4	

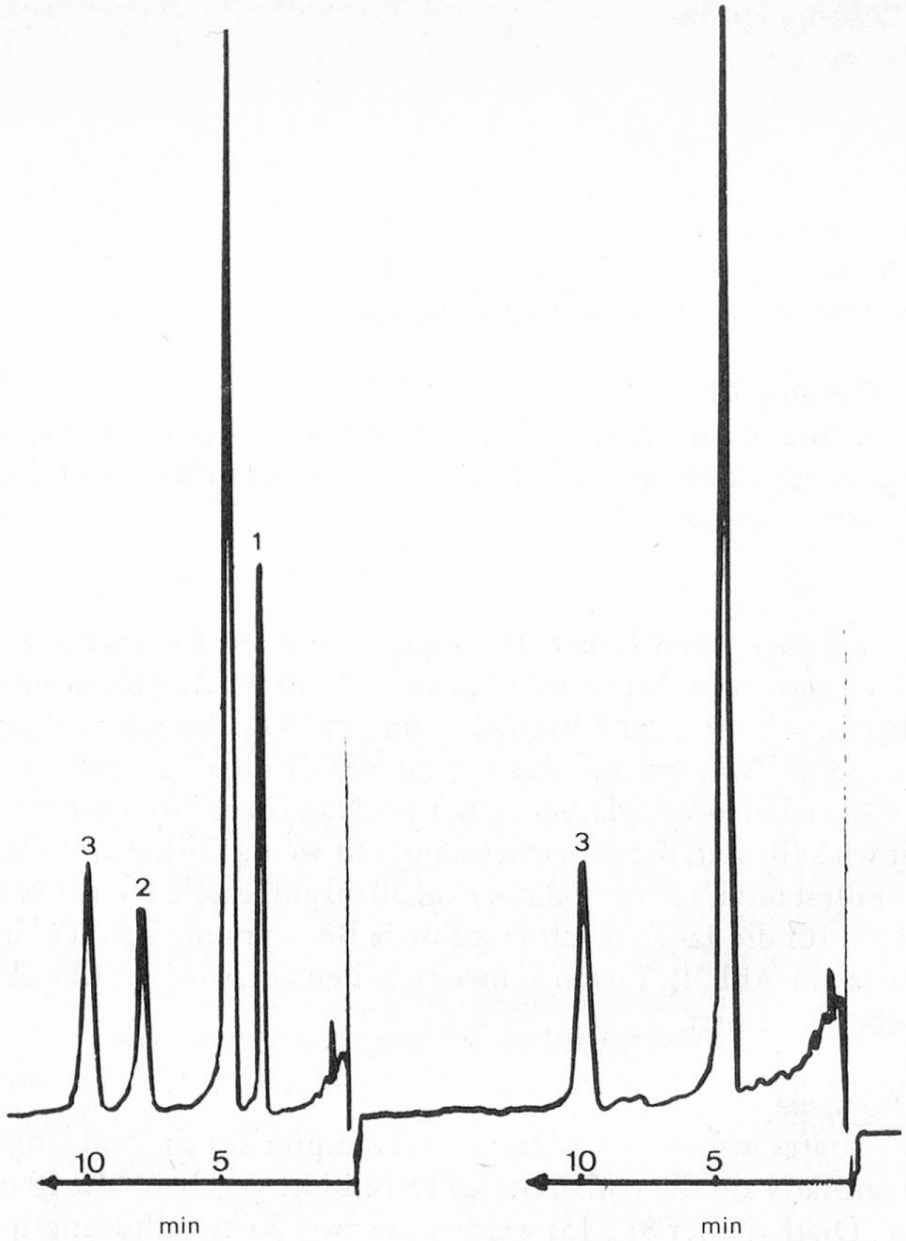

Abb. 1. Kartoffeln ohne Zusatz (rechts); mit Zusatz von je 5 ppm IPC und CIPC (links), ohne Florisilreinigung
1 = IPC
2 = CIPC
3 = Myristinsäurenitril (interner Standard)
Gaschromatographische Bedingungen siehe Text

Retentionszeiten: IPC: 3,5 min
CIPC: 7,8 min
Myristinsäurenitril (interner Standard): 9,8 min

Die Auswertung der Gaschromatogramme erfolgte wahlweise über die Peakhöhen oder mit dem Hewlett Packard Computer-System 3353 A. Als interner Standard wurde Myristinsäurenitril verwendet, die Konzentration desselben beträgt 1 μg/ml. Die Nachweisgrenzen betragen für IPC 0,1 ppm, für CIPC 0,2 ppm; die gereinigten Extrakte kön-

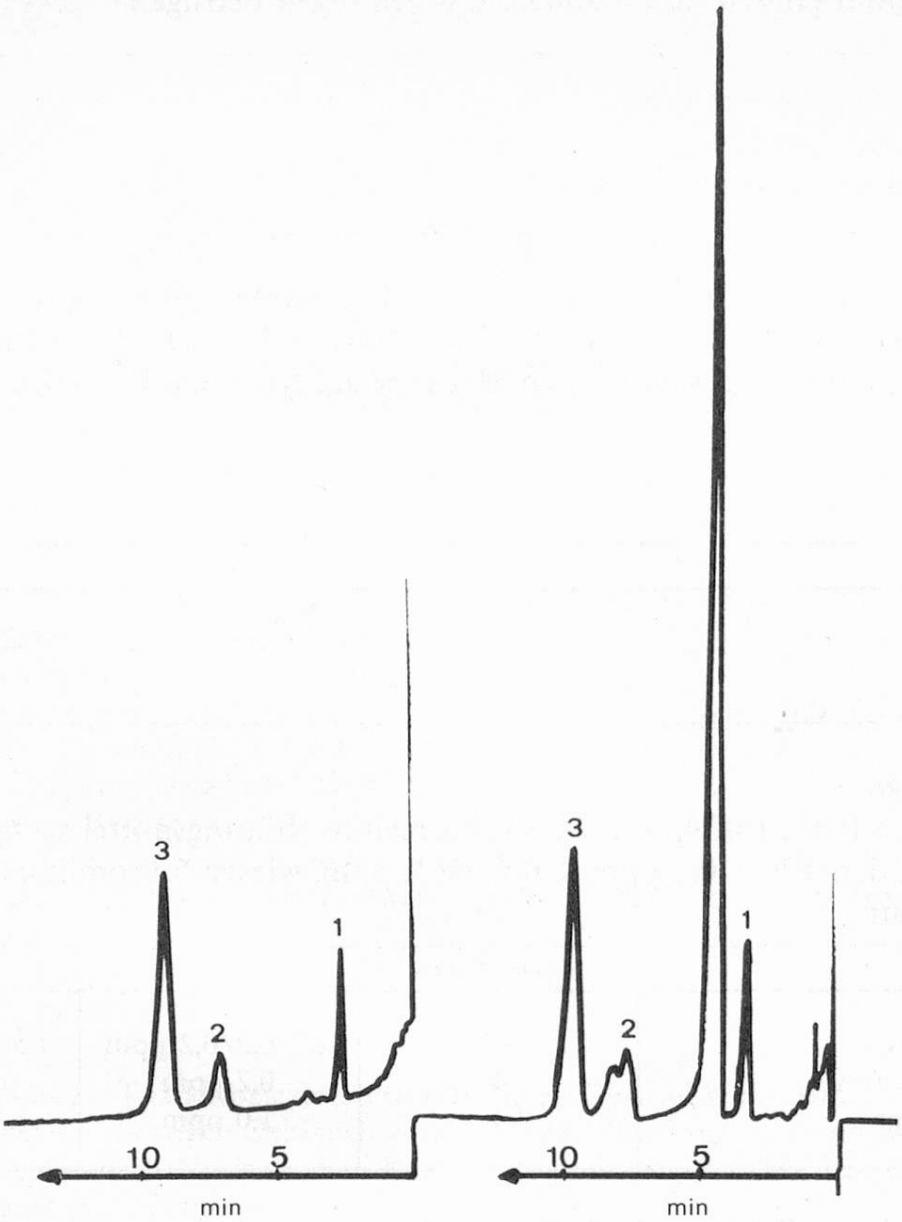

Abb. 2. Pommes Chips mit Zusatz von je 2 ppm IPC und CIPC, rechts vor, links nach der Florisilreinigung
1 = IPC
2 = CIPC
3 = Myristinsäurenitril (interner Standard)
Gaschromatographische Bedingungen siehe Text

nen bei Bedarf 10mal aufkonzentriert werden, wodurch eine 10mal tiefere Nachweisgrenze erreicht wird.

Resultate

Wiederfindungsraten

Zu Kartoffeln wurden je 5 ppm IPC und CIPC, zu Kartoffelprodukten je 2 ppm IPC und CIPC zugesetzt.

Die Wiederfindungsraten und Standardabweichungen betrugen

	IPC	CIPC
Kartoffeln (6 Bestimmungen)	95,0 ± 5,6%	92,4 ± 6,5%
Kartoffelprodukte (5 Bestimmungen)	82,3 ± 7,4%	81,2 ± 8,1

20 Proben Kartoffeln und 15 Proben Kartoffelprodukte aus dem Handel (Kartoffelstock, Pommes Chippes, Rösti, Bratkartoffeln, Kartoffelsalat, Pommes frites, Kartoffel-Snacks) wurden mit der beschriebenen Methode auf Rückstände an Keimverhütungsmitteln untersucht.

Kartoffeln

	IPC	CIPC
Bereich	<0,1–1,6 ppm	<0,2–1,8 ppm
Mittelwert	0,48 ppm	0,63 ppm

Kartoffelprodukte

Während in 10 Kartoffelprodukten keine Keimverhütungsmittel nachgewiesen werden konnten, d. h. IPC <0,1 ppm, CIPC <0,2 ppm, wiesen 5 Produkte die folgenden Rückstände auf:

Produkt	Anzahl Proben	IPC	CIPC
Pommes frites	3	1,0/0,2/0,2 ppm	1,5/1,7/0,8 ppm
Pommes noisettes	1	0,2 ppm	0,9 ppm
Pommes Chips	1	1,0 ppm	2,3 ppm

Die gefundenen Rückstände sind erstaunlich hoch, ist doch auch aus eigenen Versuchen bekannt, daß beim Kochen von Kartoffeln ca. 50% der IPC- und CIPC-Rückstände zerstört werden.

Zusammenfassung

Für die Marktkontrolle von Kartoffeln und Kartoffelprodukten wurde eine Methode entwickelt, mit der die Keimverhütungsmittel Propham (IPC) und Chlorpropham (CIPC) einfach und rasch bestimmt werden können.

Nach der Extraktion mit Aceton und Verdünnen mit Natriumsulfatlösung werden IPC und CIPC mit Diisopropyläther aus der wäßrigen Phase extrahiert. In dieser Lösung können IPC und CIPC direkt oder nach einer Reinigung über eine Florisilsäule gaschromatographisch mit dem thermionischen Detektor bestimmt werden. Bei Kartoffeln wurden 90—95%, bei Kartoffelprodukten 80—85% der zugesetzten Mengen IPC und CIPC wiedergefunden. Die Nachweisgrenze beträgt für IPC 0,1 ppm, für CIPC 0,2 ppm.

Résumé

Pour le contrôle du marché des pommes de terre et des produits à base de pommes de terre on a développé une méthode avec laquelle les inhibiteurs de germes propham (IPC) et chlorpropham (CIPC) peuvent être déterminés d'une façon simple et rapide.

Après avoir effectué l'extraction avec l'acétone et dilué avec une solution de sulfate de sodium, on extrait l'IPC et le CIPC de la phase aqueuse avec l'éther diisopropylique. L'IPC et le CIPC peuvent être déterminés directement dans cette solution, ou bien après avoir subi une purification sur colonne de florisil, par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur thermo-ionique. Des quantitées d'IPC et de CIPC ajoutées, 90—95% ont été retrouvés dans les pommes de terre et 80—85% dans les produits à base de pommes de terre. La limite de détection est de 0,1 ppm pour l'IPC et de 0,2 ppm pour le CIPC.

Summary

A simple and rapid method for the determination of the sprouting inhibitors propham (IPC) and chlorpropham (CIPC) was developed in order to check potatoes and potato products on the market.

After extraction with acetone and dilution with a solution of sodium sulphate, IPC and CIPC were extracted with diisopropylether from the aqueous phase. IPC and CIPC can be determined in this solution directly or after purification by means of a column of florisil with gas chromatography. A thermionic detector and a column of 3% OV 101 on Chromosorb G, AW-DMCS, were used. 90—95% of the added amounts of IPC and CIPC for potatoes and 80—85% of the added amounts of IPC and CIPC of their products were recovered. The detection limit for IPC was found at 0.1 ppm, for CIPC at 0.2 ppm.

Literatur

1. Datensammlung zur Toxikologie der Herbizide. Verlag Chemie, Weinheim. 1. Lieferung 1974.
2. Merkblatt über den richtigen Gebrauch von IPC- und CIPC-Keimhemmungsmitteln bei der Kartoffellagerung der Schweizerischen Kartoffelkommission, Ausgabe Juli 1977. Schweiz. Kartoffelkommission, Düdingen.
3. *Koivistoinen, P.* and *Karinpää, A.:* Stability of isopropyl N-phenylcarbamate (IPC) and isopropyl N-(N-chlorophenyl)-carbamate (CIPC) residues on fruit treated after harvest. J. Agric. Food Chem. **13**, 459—462 (1965).
4. *Sachse, J.:* Die Bestimmung von N-(3-Chlorphenyl) Carbaminsäureisopropylester (Chlorpropham, CIPC) in Kartoffeln. Schweizerische Landwirtschaftliche Forschung, **15**, 393—399 (1976).
5. *Blumenthal, A.:* und *Cerny, M.:* Zur Analytik von Keimverhütungsmitteln in Kartoffeln. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **68**, 546—549 (1977).
6. Methodensammlung zur Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln, Methode S 11: Kartoffelkeimhemmungsmittel Propham und Chlorpropham. Verlag Chemie, Weinheim 1979.

V. Glatt
Dr. W. Meier
Kantonales Laboratorium
Postfach
CH-8030 Zürich