

Identification et dosage des anti-germes (1-naphtylacetate de Methyle, IPC, CIPC, dans les pommes de terre par chromatographie en phase gazeuse

Autor(en): **Vogel, J. / Deshusses, J.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **56 (1965)**

Heft 1

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982184>

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.

Identification et dosage des anti-germes (1-naphtylacetate de Methylene, IPC, CIPC, dans les pommes de terre par chromatographie en phase gazeuse.

Par *J. Vogel* et *J. Deshusses*
Laboratoire cantonal de chimie-Genève

Introduction

Pour éviter que les pommes de terre ne germent au cours de leur stockage, une des méthodes qui tend à se répandre consiste à traiter les tubercules par des produits chimiques tels que le 1-naphtylacétate de méthyle, l'isopropylphénylcarbamate (IPC), l'isopropyl-(3-chloro)-phénylcarbamate (CIPC), l'hydrazide maléique.

De ces quatre substances, l'hydrazide est seule interdite en Suisse.

Pour contrôler le marché genevois des pommes de terre en ce qui concerne la teneur des tubercules en anti-germes, nous avons mis au point une méthode rapide et simple d'identification et de dosage de ces substances par chromatographie en phase gazeuse.

Principe de la méthode

Le 1-naphtylacétate de méthyle, l'isopropylphénylcarbamate, l'isopropyl-(3-chloro)-phénylcarbamate sont identifiés et dosés sur une même prise par chromatographie en phase gazeuse. L'hydrazide maléique insoluble dans les solvants organiques ne peut pas être recherchée et dosée par cette méthode.

Les pommes de terre sont réduites en purée fluide au moyen d'un appareil «Mixer». Un poids déterminé de purée est additionné de sulfate de sodium anhydre. La masse sèche est extraite au chloroforme dans un appareil Soxhlet. Après concentration de l'extrait, le 1-naphtylacétate de méthyle, l'IPC et le CIPC sont identifiés et dosés par chromatographie en phase gazeuse. Sur une seconde prise, l'hydrazide maléique est identifiée en distillant dans un courant de vapeur d'eau la purée de pomme de terre en présence de zinc et d'hydroxyde de sodium. L'hydrazine formée est recherchée dans le distillat en la transformant en salicyldazine qui présente une fluorescence caractéristique sous les rayons U-V.

Appareils

Appareil «Mixer» à couteaux.

Appareil extracteur Soxhlet équipé avec un ballon rodé de 250 ml.

Cartouches en cellulose 35/150 mm.

Évaporateur rotatif sous vide.

Chromatographe en phase gazeuse «Aerograph» modèle 600 c avec détecteur à ionisation de flamme.

Planimètre.

Réactifs

Sulfate de sodium anhydre.

Chloroforme rectifié.

Solutions étalons d'1-naphtylacétate de méthyle, d'IPC et de CIPC à 10 mg/ml.

Mode opératoire

Réduire en purée 200 à 300 gr de pommes de terre à l'aide de l'appareil «Mixer», sans addition d'eau.

Extraction

Peser dans une capsule de porcelaine (ϕ : 12 cm), 30 gr de purée, ajouter 60 gr de sulfate de sodium anhydre. Triturer le mélange avec une baguette de verre de façon à rendre le mélange homogène. Laisser au repos jusqu'à durcissement, ce qui demande 1 heure environ. Pulvériser la masse au moyen d'un pistil. Introduire quantitativement la poudre dans une cartouche de l'appareil Soxhlet, recouvrir la poudre d'un tampon de coton. Introduire la cartouche dans l'appareil Soxhlet. Verser 150 ml de chloroforme dans le ballon contenant quelques billes en verre. Adapter le ballon à l'appareil Soxhlet. Chauffer le chloroforme de façon à obtenir une ébullition assez vive durant 2 h 30.

Adapter le ballon contenant la solution chloroformique à l'évaporateur rotatif. Chasser complètement le solvant.

Reprendre le résidu par 2 ml de chloroforme. Chromatographier la solution chloroformique.

Remarque

L'extraction par agitation mécanique de la purée avec un solvant organique ne conduit pas à un rendement quantitatif. Le rendement est de l'ordre de 75 % après 3 extractions par agitation mécanique de 30 g de purée avec 75 ml de chloroforme.

Chromatographie en phase gazeuse

Colonne chromatographique
(Wilkins Instrument and
Research AG.)

Dimension de la colonne

Température

5 % de Silicone SE-30 sur chromosorb

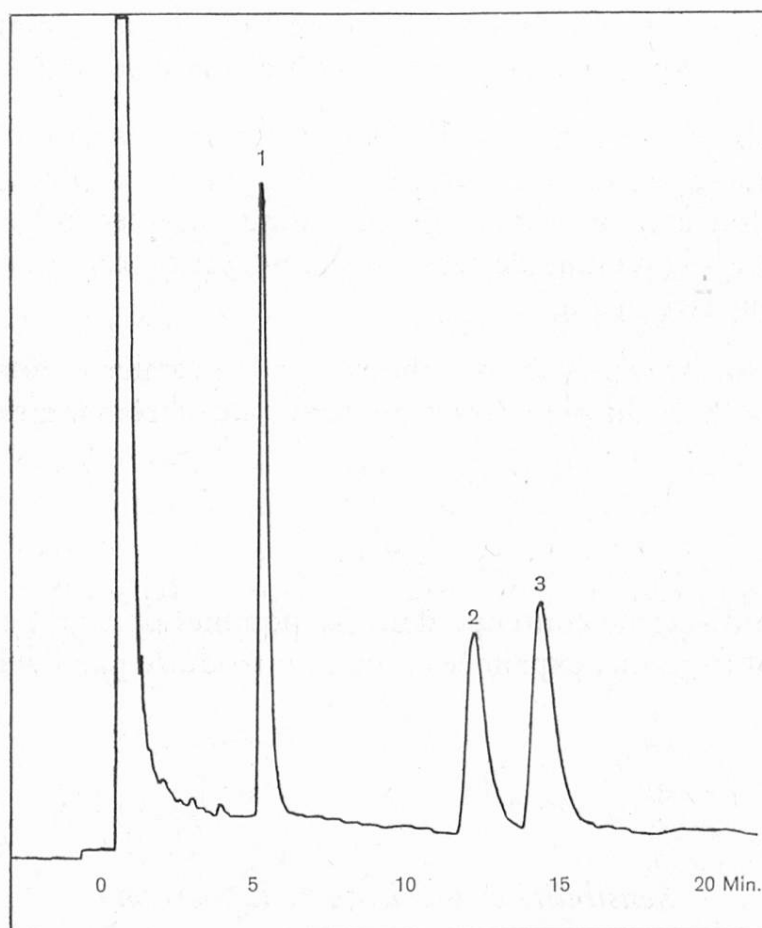
diamètre: $\frac{1}{8}$ inch; longueur 5 ft

155 °

Gaz porteur
Débit du gaz
Volume du liquide injecté

Azote
25 ml/minute
2 μ l

Dans ces conditions, l'IPC présente un temps de rétention de 5,2 minutes, le CIPC de 12,3 minutes et l'1-naphtylacétate de méthyle de 14,4 minutes (voir figure 1).



Chromatogramme

- 1 IPC.
- 2 CIPC.
- 3 1-naphtylacétate de méthyle.

Remarque

Les produits naturels de la pomme de terre ne donnent pratiquement pas de pics de sorte que l'interprétation du chromatogramme est aisée.

Dosage

La détermination quantitative de l'anti-germe décelé se fait par mesure de la surface du pic au moyen d'un planimètre et par étalonnage interne.

Après avoir prélevé 2 μ l de la solution chloroformique pour établir un premier chromatogramme et identifier l'anti-germe éventuellement présent, ajouter à la solution chloroformique un volume déterminé de la solution étalon de l'anti-germe décelé. Chromatographier la solution pour obtenir un second chromatogramme. Le volume de la solution étalon que l'on ajoute à la solution chloroformique doit être choisi de telle façon que la surface du pic obtenu sur le premier chromatogramme soit approximativement doublé sur le second chromatogramme.

Dans les calculs, il est plus simple d'exprimer la quantité d'anti-germes apportée par l'étalonnage interne directement en ppm. Ainsi l'adjonction de 15 μ l de la solution étalon à la solution chloroformique correspond à 5 ppm en partant de 30 g de purée de pomme de terre. L'augmentation du volume de la solution chloroformique peut être négligée.

Déterminer la surface (S 1) du pic obtenu sur le premier chromatogramme. Déterminer la surface (S 2) du pic obtenu sur le second chromatogramme. $S 2 > S 1$.

Calcul

X = quantité d'anti-germe contenue dans les pommes de terre, exprimée en ppm.

E = quantité d'anti-germe, exprimée en ppm, introduite par l'étalon interne.

$$X = \frac{E (S 1)}{S 2 - S 1}$$

Sensibilité et précision de la méthode

Nos expériences ont montré que la sensibilité limite de détection des anti-germes par la méthode proposée se situe à 0,2 ppm pour l'IPC, à 0,5 ppm pour le CIPC et le 1-naphtylacétate de méthyle. La précision de la méthode est de $\pm 6\%$ pour des teneurs de l'ordre de 10 ppm.

Remarques sur l'identification et le dosage des anti-germes par spectrophotométrie dans l'U-V.

Lorsqu'on ne dispose pas d'un appareil à chromatographie en phase gazeuse, on peut identifier et doser les anti-germes par une mesure de l'absorption de la solution chloroformique dans l'ultra violet, les maxima d'absorption pour le 1-naphtylacétate de méthyle, l'IPC et le CIPC sont respectivement situés à 223,5—235 et

239 μ . Le CIPC présente d'autre part une forte augmentation de l'absorption au-dessous de 200 μ , ce qui ne se produit pas pour l'IPC. La distinction peut donc se faire sans risque d'erreur. En revanche, dans le cas d'un mélange d'IPC et de CIPC, la distinction devient presque impossible. D'autre part, les extraits de pommes de terre non traitées présentent une absorption, régulièrement croissante entre 250 et 215 μ , dont il faut tenir compte lorsqu'on procède à un dosage. Cette méthode n'a donc ni la précision ni, surtout, la sensibilité de la chromatographie en phase gazeuse. C'est la raison qui nous a fait abandonner cette méthode pour établir celle que nous proposons.

Résultats

La quasi totalité de la production genevoise de pommes de terre est stockée dans des silos spéciaux à Cartigny où les tubercules ne subissent aucun traitement chimique. De ce fait, les pommes de terre des cultivateurs genevois vendues sur les marchés et dans les magasins de notre canton sont exemptes d'anti-germes. En revanche, les demi-grossistes achètent parfois des pommes de terre en Suisse allemande et, durant la période chaude de l'année, traitent les tubercules avec l'IPC.

Nous n'avons jamais décelé l'hydrazide maléique dans les pommes de terre, ce qui montre que le commerce suisse des pesticides se conforme strictement à l'interdiction de l'emploi de cet antigerme proposée par le Service fédéral de l'hygiène publique. Lors de nos analyses de contrôle, nous n'avons jamais décelé la présence de CIPC et d'1-naphtylacétate de méthyle.

Variétés	provenance	anti-germe (en ppm)
Bintje	Genève	absence
Bintje	Vaud	absence
Bintje	Valais	absence
Clara	Suisse allemande	absence
Urgenta	Suisse allemande	1,8 IPC
Bintje	Berne	absence
Bintje	Berne	absence
Erstelling	Zürich	trace IPC
Bintje	Zürich	5,4 IPC
Isola	Zürich	4,9 IPC

Aux Etats-Unis, la teneur limite des pommes de terre en CIPC est de 50 ppm.

En Suisse, le Service fédéral de l'hygiène publique a fixé la teneur limite à 0,5 ppm de CIPC dans les pommes de terre pelées.

Cette même teneur limite pourrait être proposée pour l'IPC. Une expérience faite avec des pommes de terre Urgenta contenant 1,8 ppm d'IPC, nous a montré que les pommes de terre pelées ne contenaient plus que 0,54 ppm d'IPC, les pelures en revanche, en contenaient 11 pm.

Résumé

Nous proposons une méthode d'identification et de dosage des anti-germes (1-naphtyl-acétate de méthyle, IPC et CIPC) dans les pommes de terre par chromatographie en phase gazeuse.

Les pommes de terre sont réduites en purée et un poids déterminé de purée est additionné de sulfate de sodium anhydre. La masse réduite en poudre est extraite au Soxhlet par du chloroforme. La solution chloroformique est soumise à une chromatographie en phase gazeuse selon des conditions techniques fixées dans le mémoire.

Sur l'ensemble des échantillons de pommes de terre prélevés sur le marché genevois la majorité ne contenait pas d'anti-germes. Les autres échantillons contenaient de 1,8 à 5,4 ppm d'IPC.

Zusammenfassung

Es wird eine Bestimmung zum Nachweis und zur Bestimmung von Kartoffelkeimverhütungsmittel (Methylester der 1-Naphtyleessigsäure, IPC und CIPC) mittels Gaschromatographie angegeben. Die Kartoffeln werden zu Puree verarbeitet und eine abgewogene Menge Puree mit wasserfreiem Natriumsulfat versetzt. Die daraus resultierende pulverförmige Masse wird in Soxhlet einer Extraktion mit Chloroform unterworfen. Die Extraktionslösung wird unter den in der vorliegenden Arbeit angegebenen Bedingungen gaschromatographisch untersucht.

Die Mehrzahl aller auf dem Platze Genf erhobenen Muster von Kartoffeln enthielten keine Kartoffelkeimverhütungsmittel. Die übrigen Muster wiesen Gehalte an IPC von 1,8 bis 5,4 ppm auf.

Summary

Description of a procedure for the gas-chromatographic determination of antisprouting agents (1-methylnaphtylacetate, IPC and CIPC) in potatoes. The potatoes are mashed, mixed with anhydrous sodium sulfate and extracted in a Soxhlet with chloroform. The chloroform solution is then analyzed by gas chromatography.

Various samples of potatoes have been examined and it has been found that most of them did not contain any antisprouting agent; some of them contained 1,8 to 5,4 p. p. m. of IPC.

Remerciements

Nous avons pu acquérir l'appareil à chromatographie gazeuse «Aerograph» grâce aux fonds mis à notre disposition par la «Commission des toxiques» de l'Association des chimistes cantonaux. Nous nous faisons un agréable devoir de remercier ici très vivement tous les membres de cette Commission et tout spécialement Monsieur le Dr. *M. Staub*, chimiste cantonal à Zürich, ancien Président et monsieur *A. Massarotti*, ingénieur, chimiste cantonal à Lugano, Président de la dite Commission.