

# Entwicklung einer gaschromatographischen Bestimmungs- und Bestätigungsmethode für Hexachlorbenzolzrückstände in Fetten und Oelen

Autor(en): **Zimmerli, B. / Marek, B. / Zimmermann, H.**

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: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982796>

## **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.

6. *Hebewerth*: La méthode microscopique de Klein et quelques-unes de ses applications. Arch. f. Hyg. 1901, vol. 39, p. 324.
7. *Heim*. Manuel de bactériologie (Lehrbuch der Bakteriologie). Stuttgart, 1922, 7. Auflage.
8. *Fermi*. Brèves considérations sur la technique bactériologique, Zbl. f. Bakt. 1892, vol. 14, p. 613.
9. *Novel E.*: De quelques principes de statistique appliqués à la numération bactérienne. Ces trav. 1968, vol. 59, p. 245.
10. *Novel E.*: Comment obtenir une bonne dispersion des germes dans la totalité du milieu? Ces trav. 1971, vol. 62, p. 41.
11. *Halverson et Ziegler*: Application des méthodes statistiques aux problèmes bactériologiques. J. of Bacteriology, 1932, t. 23, p. 101.
12. *Standard Methods and Waste Water*, for the examination of Water. Dernière édition 1971. Amer. publ. Health assoc., New-York, Broadway, 1790.

## Entwicklung einer gaschromatographischen Bestimmungs- und Bestätigungsmethode für Hexachlorbenzolerückstände in Fetten und Ölen

*B. Zimmerli und B. Marek*

Eidgenössisches Gesundheitsamt  
Sektion Pestizidrückstände und Kontaminationen  
Technische Assistenz: *H. Zimmermann*

### 1. Einleitung

Das Fungizid Hexachlorbenzol (HCB,  $C_6Cl_6$ ) wird hauptsächlich zur Saatgutbehandlung von Getreide eingesetzt und dient der Verhütung des Stink- und Steinbrandes. In der Schweiz wurde dieses Produkt zudem seit längerer Zeit auch für die Bodenbehandlung empfohlen. Für den Getreideanbau in Höhenlagen von ca. 600—800 m ü. M. hat sich diese Art des Einsatzes von Hexachlorbenzol sehr bewährt. Durch die Translokation (17) aus dem Boden in Futterpflanzen konnten in der Kuhmilch, in den erwähnten Gegenden, beachtliche Gehalte von bis zu 5 ppm Hexachlorbenzol (pro Fett) nachgewiesen werden (1). Erst kürzlich wurde die Verwendung von Hexachlorbenzol als Bodenbehandlungsmittel durch die Schweizerischen Landwirtschaftsbehörden verboten.

In Gegenden, in denen Hexachlorbenzol nur als Saatgutbeizmittel verwendet wird, ist der Hexachlorbenzolgehalt von Milchprodukten bedeutend kleiner (1,25). Die weltweite Verbreitung dieser Substanz in Tieren (18) wie auch in Humanfett und Humanmilch (3) ist daher, nach Ansicht von Fachleuten, nicht nur auf die Verwendung von Hexachlorbenzol zur Saatgutbehandlung zurückzuführen. Hexachlorbenzol findet beispielsweise auch Verwendung als feuerhemmender Zu-

satz und als Weichmacher für PVC (19). Untersuchungen in unserem Laboratorium zeigten, daß auch technisches Pentachlornitrobenzol (Quintozen) zwischen 2 und 4 % HCB enthält. Das zunehmende Interesse, das dieser Substanz entgegengebracht wird, bewog denn auch die WHO sich mit diesem Problem zu beschäftigen: Für Milchprodukte wurde ein provisorischer praktischer Grenzwert von 0,3 ppm und für Vollmilch ein solcher von 0,01 ppm empfohlen (2).

Die Analytik von HCB in fetthaltigen Nahrungsmitteln wird durch zwei Faktoren erschwert:

1. Die schlechte Rückgewinnungsrate, die für die AOAC-Methodik (4) im Fall von Käse ca. 50—60 % beträgt (5).

2. Die auf vielen gebräuchlichen gaschromatographischen Kolonnen ungenügende Trennung von den Hexachlorcyclohexanisomeren (HCH-Isomere).

In dieser Arbeit soll zur einfachen und raschen gaschromatographischen HCB-Bestimmung in fetthaltigen Nahrungsmitteln die alkalische Spaltung der Fette als Clean-up-Methode verwendet werden. Die Verseifungsmethode (20) hat sich schon zur Analyse von HCH-Rückständen als sehr leistungsfähig erwiesen (6, 21). Die alkalische Fettspaltung hat gegenüber der sauren Spaltung (8), abgesehen von der vernachlässigbaren Emulsionsbildung, den Vorteil, daß die HCH-Isomeren zu Trichlorbenzolen umgesetzt werden und so nicht weiter mit der gaschromatographischen HCB-Bestimmung interferieren können (6).

Im Zusammenhang mit der Spurenanalytik von Pestiziden werden in neuerer Zeit vermehrt Methoden angewendet, um die Analysenresultate zu bestätigen. Die Beobachtungen verschiedener Autoren (14, 15, 23) unterstreichen die Notwendigkeit der Verwendung von Bestätigungsmethoden. Als Bestätigungsmethoden für HCB können heute vor allem die Dünnschichtchromatographie (4, 6, 25), der p-Wert (22), GC-Säulen verschiedener Polarität sowie die Säulenchromatographie an Silikagel (10) empfohlen werden. Als Ausgangspunkt zur Entwicklung eines Derivates von HCB, das gaschromatographisch gemessen werden kann, diente uns die Arbeit von *Taylor* und *Keenan* (7). Die Autoren kochten HCB mit Natriummethylatlösung und beobachteten die schlecht reproduzierbare Bildung von zwei gaschromatographischen Peaks. Vorversuche mit verschiedenen Alkoholen sowie Literaturangaben (11, 12, 13) führten uns zur Ansicht, daß unter diesen Reaktionsbedingungen Pentachloranisol entstehen müßte. Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit soll daher versucht werden, die erwähnte Reaktion so zu optimieren, daß sie als Bestätigungsmethode für HCB verwendet werden kann.

## 2. Experimentelles

### 2.1 Substanzen

Hexachlorbenzol war ein kommerzielles Produkt (Bender + Hobein, purum), das durch Umkristallisation aus Hexan (6 X) weiter gereinigt wurde: Smp. = 229,5 °C (Lit. 227 °C). Pentachloranisol\* und Pentachlorphenetol wurden durch Behandlung von Pentachlorphenol mit Diazomethan resp. Diazoäthan syntheti-

\* Pentachloranisol wird auf Wunsch an die schweizerischen kantonalen und städtischen Laboratorien, solange Vorrat, abgegeben.

siert und je  $3 \times$  aus Methanol und  $3 \times$  aus Hexan umkristallisiert: Smp.  $(\text{CH}_3\text{OC}_6\text{Cl}_5) = 106,5^\circ \text{C}$  (Lit.  $108\text{--}110^\circ \text{C}$ ) Smp.  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{Cl}_3) = 85,5^\circ \text{C}$  (Lit.  $75^\circ \text{C}$ ). Mit Ausnahme des Petroläthers (Ph. Helv. V) sowie der Hexanfraktion (Fluka) stammten alle verwendeten Chemikalien von der Firma Merck. Die Produkte der Reinheit p. a. wurden wie folgt weiter gereinigt:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit Petroläther gewaschen und bei  $130^\circ \text{C}$  getrocknet; Methanol mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, über Natrium rückflusiert und destilliert; Pyridin (Fluka, puriss.) langsam über Kaliumhydroxyd destilliert. Der Petroläther sowie die Hexanfraktion wurden mit Natrium ca. 2 h rückflusiert, dann destilliert. 1 Liter Aethylalkohol (Ph. Helv. V) wurde zusammen mit 10 g Kaliumhydroxyd und 5 ml dest. Wasser während 2 h rückflusiert und anschließend destilliert. Destilliertes Wasser wurde mit Petroläther ausgeschüttelt, bis im Petrolätherextrakt keine GC-Peaks mehr sichtbar waren (mind.  $3 \times$ ). Sämtliche Reagenzien und Lösungsmittel zeigten in Blindversuchen die gewünschte gaschromatographische Reinheit (EC-Detektor).

## 2.2 Gaschromatographie

Der verwendete kommerzielle Gaschromatograph (Pye-Philips, Serie 104) verfügte über einen Elektroneneinfangdetektor ( $^{63}\text{Ni}$ ), der im Pulsbetrieb (500  $\mu\text{s}$  Pulsabstand) arbeitete. Die Detektortemperatur betrug  $330^\circ \text{C}$ . Als Trägergas kam ohne weitere Reinigung Reinststickstoff (Carba, 99,999 Vol.%) zur Anwendung. Die vier verwendeten Kolonnen besaßen eine Länge von 1,5 m, Innendurchmesser 4 mm und waren mit folgenden Säulenmaterialien gefüllt:

5 % QF-1 auf Gaschrom.-Q 100/120, ( $160^\circ \text{C}$ , 50 ml  $\text{N}_2/\text{min.}$ );

4,4 % DC-11 auf Gaschrom.-Q 80/100 ( $160^\circ \text{C}$ , 60 ml  $\text{N}_2/\text{min.}$ );

5 % Carbowax 20 M auf Chromosorb W (HP) 80/100 ( $195^\circ \text{C}$ , 110 ml  $\text{N}_2/\text{min.}$ );

4,4 % OV-17 auf Gaschrom-Q 80/100 ( $150^\circ \text{C}$ , 65 ml  $\text{N}_2/\text{min.}$ ).

Meistens kam die Carbowax 20 M-Kolonnen zur Anwendung. Für die quantitative Auswertung diente die Höhenmethode.

## 2.3 Dünnschichtchromatographie

Die DC diente zur Identifizierung der Reaktionsprodukte, die bei der Behandlung von HCB mit alkoholischer Kalilauge und mit Natriummethylat resp. äthylat-Lösung entstehen. Die Aluminiumoxid Fertigplatten (Merck, Typ E, F-254) wurden mit Aceton-Wasser (1 : 1) vorgewaschen. Als Fließmittel diente n-Pentan. Nach der Entwicklung wurde die Platte mit UV-Licht bestrahlt und mit den üblichen Reagenzien besprüht (4, 6). In dieser früheren Arbeit (6) ist auch der DC-Nachweis von HCB in Fettextrakten beschrieben.

## 2.4 Verseifung der Fette

2 g Fett wurden mit 20 ml alkoholischer Kalilauge (35 g KOH in 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$  dest., mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  auf 1 l aufgefüllt und nach 12 h durch Glasfilternutsche G-4 filtriert) während 15 Min. am Rückfluß gekocht. Die Reaktionsmischung wurde



anschließend mit total 30 ml Petroläther ( $3 \times 10$  ml) in einen Scheidetrichter gespült, nach dem Erkalten 20 ml dest. Wasser zugesetzt, geschüttelt und die Petrolätherschicht abgetrennt. Nach dreimaliger Extraktion der wäßrigen Phase mit je 15 ml Petroläther wurde diese verworfen. Der kombinierte Petrolätherextrakt wurde nun  $3 \times$  mit je 15 ml dest. Wasser gewaschen, durch eine Natriumsulfatsäule ( $\sim 10$  g) getrocknet und am Rotationsverdampfer ( $\sim 50^\circ\text{C}$ ) auf ca. 5 ml eingengt. Die alkoholische Kalilauge kann sich nach 3—5 Tagen gelb färben; sie sollte dann nicht mehr ohne vorherige Blindwertbestimmung verwendet werden.

### 2.5 Florisilreinigung

Florisil 60/100 mesh normal grade konnte direkt, d. h. ohne Aktivierung oder Desaktivierung, verwendet werden. Dieses Florisil erfüllte die Spezifikationen der AOAC-Methodik (4). 10 g Florisil wurden trocken in eine Säule ( $\phi$  10 mm) mit Teflonhahn eingefüllt und mit ca. 5 g Natriumsulfat überschichtet; es resultierte eine aktive Säulenlänge von ca. 28 cm. Nach der Spülung der Kolonne mit 60 ml Petroläther wurde der Extrakt (ca. 5 ml) aufgetragen und mit ca. 15 ml Petroläther eingespült. Zur quantitativen Elution von HCB benötigten wir 150 ml Petroläther (Tropfgeschwindigkeit ca. 1 Tropfen pro Sekunde).

### 2.6 Alkalibehandlung von HCB (Derivatbildung)

Zur Derivatisierung der gereinigten hexachlorbenzolhaltigen Fettextrakte diente zu Beginn unserer Arbeiten eine 4,68 molare Natriummethylatlösung: 10,8 g Natrium (Merck p. a.) wurden mit Petroläther gewaschen, in kleine Stücke zerschnitten, unter gleichzeitiger Kühlung in ca. 80 ml Methanol gelöst und anschließend mit Methanol auf 100 ml aufgefüllt. Nach 2—3 Tagen kann eine Gelbfärbung auftreten; die Lösung sollte dann nicht mehr ohne vorangehende Blindwertbestimmung verwendet werden.

Zu dem auf ca. 1 ml eingengten Florisileluat wurden 10 ml der Natriummethylatlösung gegeben und während 30 Min. auf dem Wasserbad ( $70^\circ\text{C}$ ) erhitzt. Nach Abkühlung spülten wir den Kolbeninhalt mit  $3 \times 10$  ml Petroläther in einen Scheidetrichter. Nach der anschließenden Zugabe von 20 ml destilliertem Wasser wurde die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase noch  $2 \times$  mit je 15 ml Petroläther extrahiert. Die vereinigten Petrolätherextrakte sind nun  $3 \times$  mit je 15 ml destilliertem Wasser gewaschen, durch eine Natriumsulfatsäule ( $\sim 10$  g) getrocknet und auf das gewünschte Volumen zur GC-Messung eingestellt worden.

Für die zweite Methoxylierungsmethode, die später ausschließlich Verwendung fand, wurden täglich 4 g Natriumhydroxyd unter Rühren (Magnetrührer) in 25 ml Methanol gelöst und dann langsam 50 ml Pyridin zugegeben. 5 ml dieser Mischung zusammen mit dem HCB-haltigen Florisileluat ( $\sim 2$  ml) erhitzen wir während 20. Min. auf  $50^\circ\text{C}$ . Nach der Abkühlung (Wasserhahn) wurde gleich, wie oben beschrieben, weiter verfahren. Zur Entfernung von Pyridinresten

wuschen wir jedoch den Petrolätherextrakt am Schluß  $4 \times$  statt nur  $3 \times$  mit je 15 ml destilliertem Wasser.

### 3. Resultate

#### 3.1 Messung von HCB in verstärkten Fetten und Oelen

Zur Ermittlung der optimalen Verseifungsbedingungen wurden Fette während verschiedenen Zeiten rückflusiert und nach Abschnitt 2.4 aufgearbeitet. Die durch Wägen bestimmten Restfettmengen, ausgehend von 2 g Fett, sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Als Modells substanz diente Butterfett. Die verbleibende Menge Unverseifbares wird durch die nachfolgende Florisilreinigung entfernt. Die ebenfalls nach Abschnitt 2.4 durchgeführten Verseifungen von HCB-Standardlösungen (ohne Fett) zeigen, daß HCB durch alkoholische Kalilauge angegriffen wird. Dabei kann je nach Kochdauer, bis zu 30 % der ursprünglichen HCB-Menge, Pentachlorphenetol gebildet werden, was durch DC- GC und GC-MS-Kopplung (9) bestätigt wurde (vgl. Abschnitt 3.2). Die Ergebnisse in Tabelle 1 zeigen auch, daß die Anwesenheit von Fett bei längeren Reaktionszeiten einen gewissen Schutzeffekt ergibt.

Tabelle 1 Einfluß der Verseifungszeit auf die Rückstände an Unverseifbarem\*

Zeit (Min.)	Rückstand (mg)	Ausbeute HCB (%)	
		ohne Fett	mit 2 g Fett
5	550	—	—
10	180	—	—
15	130	92	95
30	130	84	93
60	130	56	92
120	130	45	86
24 h (20 ° C)	200	99	—
16 h (35 ° C)	185	—	—

\* 2 g Butterfett, 20 ml alkoholische Kalilauge, Rückfluß  
Verstärkungsgrad = 0,5 ppm., Messung auf QF-1 und DC-11-Kolonne

In der Folge wählten wir für alle Experimente eine Verseifungszeit von 15 Min., wodurch eine maximale Entfernung der Fette und eine minimale Zersetzung von HCB erreicht wird. Versuche unter diesen Bedingungen mit verschiedenen HCB-Konzentrationen (0,010—5 ppm), in Abwesenheit von Fetten, ergaben Rückgewinnungen von 85—95 %.

Zur Abklärung von eventuellen Interferenzen wurden eine Reihe Fette und Oele nach den in den Abschnitten 2.2 (Verseifung) und 2.3 (Florisil) beschriebenen Methodik auf HCB-Rückstände untersucht. Für einige Fette bestimmten wir im weiteren die Rückgewinnung sowie die Reproduzierbarkeit. Zur Isolierung der Fette gelangte stets die AOAC-Methodik (4) zur Anwendung. In den Tabellen 2 und 3 sind unsere Resultate zusammengestellt. Alle untersuchten Fette ergaben äußerst saubere Chromatogramme. Die Nachweisgrenze lag je nach verwendeter Kolonne bei 0,001 bis 0,0003 ppm ( $3 \times$  Rauschen), wenn von 2 g Fett, einem Endvolumen von 5 ml und einer GC-Dosierung von 3  $\mu$ l ausgegangen wurde.

*Tabelle 2 Bestimmung von HCB in verschiedenen Fetten\**

Substrat	ppb HCB/Fett
Kakaobutter	< 2
Käsefett (Tome vaudoise)	29
Milchfett	23
Sonnenblumenöl	< 2
Lebertran	125
Schweinefett	18
Rinderfett	59
Humanfett	1350

\* 2 g Fett, 10 ml Endlösung, gemessen auf Carbowax-20 M-Kolonne

*Tabelle 3 Rückgewinnung von HCB aus verstärkten Fetten\**

Substrat	Verstärkungsgrad (ppm/Fett)	Ausbeute (%)
Ohne Fett	0,050	93
Butterfett	0,050	83
Humanfett	0,100	98
Humanfett	1,000	85
Sonnenblumenöl	10,000	89
Sonnenblumenöl	1,000	91
Sonnenblumenöl	0,100	92

\* 2 g Fett, gemessen auf Carbowax-20 M

Eine 5malige Wiederholung der 0,1 ppm Verstärkung von Sonnenblumenöl lieferte folgende Ausbeuten: 92 %, 93 %, 90 %, 92 % und 92 %. Diese Werte kombiniert mit den Daten in Tabelle 3 ergeben für die beschriebene Bestimmungsmethode eine mittlere Ausbeute von 91,5 % mit der Standardabweichung  $s = 3,3$  % ( $N = 10$ ).



In der Folge verglichen wir die vorliegende Methode mit der AOAC-Methodik (4), indem wir unverstärkte Proben von Butter-, Käse- und Rinderfett nach beiden Methoden analysierten. Unsere Resultate sind in Tabelle 4 aufgeführt. Die Ausbeute der AOAC-Methode ergab sich durch Vergleich mit den aus den Verseifungsversuchen erhaltenen Werten, die für die Rückgewinnungsrate dieser Methode korrigiert wurden.

Tabelle 4

Vergleich der AOAC-Methodik mit der Verseifungsmethode für unverstärkte Fette

Substrat	ppm HCB/Fett			Ausbeute der AOAC-Methode (%)
	AOAC	Verseifung	Verseifung* Korr. f. Ausbeute	
Butterfett	0,035	0,050	0,055	63,6
Rinderfett	0,038	0,054	0,059	64,4
Käsefett (Gruyère)	0,41	0,55	0,60	68,4
Käsefett (Gruyère)	0,31	0,47	0,51	60,7
Käsefett (Gruyère)	0,62	0,78	0,85	72,9

\* Ausbeute der Verseifungsmethode aus Verstärkungsversuchen = 91,5 %

### 3.2 Bildung von Pentachloranisol als Derivat von Hexachlorbenzol

Schon die in Abschnitt 3.1 beschriebenen Verseifungsversuche zeigen, daß die Stabilität von HCB gegenüber Alkalien nicht vergleichbar ist mit beispielsweise derjenigen der polychlorierten Biphenyle oder von p,p'-DDE. Aus der Literatur (11, 12, 13) ist bekannt, daß Hexachlorbenzol relativ leicht nucleophile Substitutionen eingeht:



Wir verglichen daher die bei der Rückflussierung von HCB mit Natrium-methylatlösung resp. Natriumäthylatlösung entstehenden Reaktionsprodukte mit synthetisch hergestelltem Pentachloranisol resp. Pentachlorphenetol. Auf sämtlichen verwendeten GC-Kolonnen (QF-1, DC-11, OV-17 sowie Carbowax-20 M) wurden übereinstimmende Retentionszeiten gefunden. Die Identität der Reaktionsprodukte wurde durch die mit den synthetisierten Substanzen übereinstimmenden Massenspektren, die auf einer GC-MS-Kopplung (9)<sup>1</sup> erhalten wurden, weiter

<sup>1</sup> GC Varian Mod. 1400, 3 % OV-17 auf Chromosorb W 80/100, 2,6 m 1/8", 25 ml He/min., 180 ° C; Varian Mat. CH-5 mit doppelstufigem Watson-Biemann-Separator, Ionisierungsenergie 70 eV.



erhärtert. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung der Reaktionsprodukte ergab ebenfalls Uebereinstimmung mit den synthetisierten Substanzen. Auf Aluminiumoxid (Merck, Typ E, F-254), die mit Wasser-Aceton (1 : 1) vorgereinigt waren, erhielten wir mit n-Pentan als Fließmittel folgende  $R_f$ -Werte: 0,61 Pentachloranisol, 0,65 Pentachlorphenetol und 0,86 für Hexachlorbenzol. Eine Zusammenstellung der relativen Retentionszeiten dieser Derivate sowie von weiteren in diesem Zusammenhang interessierenden Substanzen auf verschiedenen GC-Kolonnen wird in Tabelle 7 gegeben.

Als optimale Reaktionsbedingungen wurden für die Ueberführung von HCB in Pentachloranisol zuerst die folgenden Parameter gefunden: 4,68 molare Natriummethylatlösung, 70 ° C und eine Reaktionszeit von 30 Min. Die maximal erzielbare Konversionsrate lag bei 85 %. Rund 10 % der ursprünglichen HCB-Konzentration werden unter diesen Bedingungen nicht umgesetzt. Die restlichen 5 % sind jedoch bereits Folgeprodukte des weiteren Angriffs von Natriummethylat auf Pentachloranisol.

Da die interferenzfreie Herstellung der Natriummethylatlösung (Abschnitt 2.6) oft langwierig war, wurden weitere Versuche mit einem Gemisch von Natriumhydroxyd, Methanol und Pyridin (11) durchgeführt. In Tabelle 5 ist der Einfluß der Pyridinkonzentration auf den Umsatz zusammengestellt. Für die ausgeführten Versuche wurden 500 ng HCB Reinsubstanz in ca. 0,5 ml Hexan mit 5 ml der nebenstehenden Mischung während 10 Min. bei 50 ° C umgesetzt: 25 ml Methanol + 4 g Natriumhydroxyd + x ml Pyridin.

*Tabelle 5*  
*Einfluß der Pyridinkonzentration auf die Bildung von Pentachloranisol*  
*(= PCA) \**

Pyridin (ml)	HCB (%)	PCA (%)	Summe (%)
0	87	12	99
10	58	48	106
30	26	77	103
50	17	84	101
100**	20	77	97
50***	59	46	105

\* 500 ng HCB, 5 ml der folgenden Mischung 4 g NaOH + 25 ml CH<sub>3</sub>OH + x ml Pyridin

\*\* 2 Phasen vorhanden: Lösung + ausgefälltes NaOH

\*\*\* nur 2 g NaOH

Eine kurze Studie über die Reaktionszeit, deren Resultate in Tabelle 6 zusammengestellt sind, führte uns zu folgenden Reaktionsbedingungen, die im weiteren eingehalten wurden: 5 ml der Mischung von 4 g Natriumhydroxyd,

25 ml Methanol, 50 ml Pyridin, 50 ° C und 20 Min. Reaktionszeit. Unter diesen Bedingungen wird HCB mit ca. 90%iger Ausbeute in Pentachloranisol umgewandelt. Wenig HCB kann noch nachgewiesen werden. Zusätzlich wurde ein weiteres Produkt<sup>1</sup> beobachtet, dessen Anteil am ursprünglich vorhandenen HCB, gleiche Empfindlichkeit des EC-Detektors vorausgesetzt, zirka 10 % beträgt. Die Peakhöhe dieses Produktes nimmt, unter den in Tabelle 6 erwähnten Bedingungen, ungefähr linear mit der Reaktionsdauer zu. Ein quantitativer Umsatz von HCB zu Pentachloranisol läßt sich auch hier nicht erreichen, da das gebildete PCA weiter angegriffen wird.

Tabelle 6 Einfluß der Reaktionszeit auf die Bildung von PCA aus HCB\*

Zeit (Min.)	HCB (%)	PCA (%)	Summe (%)
5	44	60	104
10	19	80	99
15	6	86	92
20	3	87	90
25	—	86	86
30	—	85	85

\* 500 ng HCB, 5 ml der Mischung 4 g NaOH + 25 ml CH<sub>3</sub>OH + 50 ml Pyridin, 50 ° C

Tabelle 7 Zusammenstellung der relativen Nettoretentionszeiten\*

Substanz	Relative Nettoretentionszeit (HCB ≡ 1)			
	DC-11 (140 ° C)	QF-1 (140 ° C)	OV-17 (150 ° C)	Carbowax-20M (175 ° C)
1,2,4-Trichlorbenzol	0,09	0,12	0,07	0,14
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	0,18	0,22	0,15	0,22
Pentachlorbenzol	0,44	0,49	0,39	0,50
Pentachlornitrobenzol	1,27	2,32	1,60	1,80
Hexachlorbenzol	≡ 1,00	≡ 1,00	≡ 1,00	≡ 1,00
Pentachloranisol	1,07	1,35	1,07	1,27
Pentachlorphenetol	1,44	1,66	1,31	1,35

\* Die Charakteristiken der GC-Kolonnen sind in Abschnitt 2.2 aufgeführt

<sup>1</sup> Relative Nettoretentionszeit auf Carbowax-20 M (195 ° C) = 0,56 (Aldrin ≡ 1, PCA = 0,47, HCB = 0,38).

### 3.3 Bestätigung von HCB-Rückständen in Fetten

In Vorversuchen konnte festgestellt werden, daß durch die Natriummethylatbehandlung der in Tabelle 2 aufgeführten Fettextrakte (hergestellt nach 2.4 und 2.5) keine zusätzlichen Interferenzpeaks gebildet werden. In Tabelle 8 sind unsere Resultate für unverstärkte Fette zusammengestellt. Der auf ca. 1 ml eingeeengte Extrakt wurde mit 5 ml der in Abschnitt 2.6 beschriebenen Natriumhydroxyd-Methanol-Pyridin-Mischung während 20 Min. bei 50 ° C behandelt und aufgearbeitet.

Tabelle 8

Ausbeute an Pentachloranisol bei der Derivatisierung von HCB-haltigen Fetten

Substrat	Gehalt* (ppm)	PCA** (%)
Ohne Fett	0,050	88
Ohne Fett	0,050	86
Schweinefett	0,018	88
Milchfett	0,023	96
Käsefett (Tome vaudoise)	0,029	87
Lebertran	0,125	80
Humanfett	1,350	84

\* Nach Abschnitt 2.4 und 2.5 erhaltener Wert jedoch nicht korrigiert für die Ausbeute der Verseifungsmethodik

\*\* Erhaltene PCA-Ausbeute bezogen auf den aufgeführten HCB-Gehalt

Verstärkungsversuche, die analog durchgeführt wurden, ergaben die in Tabelle 9 zusammengestellten Ergebnisse. Das verwendete Humanfett enthielt bereits 1,35 ppm HCB, wogegen der HCB-Gehalt des Sonnenblumenöls unter 2 ppb lag. Die Derivatisierung erfolgte gleich wie bei den in Tabelle 8 zusammengestellten Experimenten.

Tabelle 9 Ausbeute an Pentachloranisol bei der Derivatisierung verstärkter Fette

Substrat	Verstärkung HCB (ppm)	Ausbeute PCA (%)
Ohne Fett	0,050	86
Humanfett	0,10	92
Humanfett	1,00	90
Sonnenblumenöl	0,10	90
Sonnenblumenöl	1,00	90
Sonnenblumenöl	10,00	93



Eine 5malige Wiederholung der 0,1 ppm Verstärkung von Sonnenblumenöl ergab, bezogen auf das nach der Florisilreinigung vorhandene HCB, folgende Ausbeuten an PCA: 90 %, 93 %, 87 %, 91 % und 92%. Diese Werte kombiniert mit den Daten in Tabelle 8 und Tabelle 9 ergeben eine mittlere Ausbeute der Derivatisierung von 89,2 % mit der Standardabweichung  $s = 3,9 \%$  ( $N = 16$ ).

### 3.4 Interferenzen mit anderen Pestiziden

Zur Abklärung von möglichen Interferenzen untersuchten wir das Verhalten einiger häufig auftretender Pestizide beim Verseifungs- und Methoxylierungsprozeß. Die Verseifung wurde nach der in Abschnitt 2.4 beschriebenen Methode mit Pestizidreinsubstanzen durchgeführt. Der resultierende Hexanextrakt wurde ohne vorherige Florisilreinigung gaschromatographisch untersucht. Ganz analog prüften wir das Verhalten der Pestizide mit dem Methoxylierungsmittel Natriumhydroxyd-Methanol-Pyridin. Die verwendeten Konzentrationen entsprachen in der Regel einem Verstärkungsgrad von 0,5 ppm. Unsere Resultate sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10 Uebersicht über mögliche Störungen durch andere Pestizide\*

Pestizid	alkoholische KOH		NaOH/CH <sub>3</sub> OH/Pyridin	
	Verhalten des Pestizids	Interferenzen mit HCB	Verhalten des Pestizids	Interferenzen mit PCA
Lindan	→ 1,2,4-Trichlorbenzol	nein	— **	—**
Aldrin	unverändert	nein	unverändert	nein
Heptachlorepoxid	unverändert	nein	zersetzt	nein
p,p'-DDE	unverändert	nein	unverändert	nein
p,p'-DDD	→ p,p'-DDD-Olefin	nein	→ p,p'-DDD-Olefin	nein
p,p'-DDT	→ p,p'-DDE	nein	— ***	— ***
Dieldrin	unverändert	nein	unverändert	nein
Pentachlorbenzol	unverändert	nein	z. T. zersetzt	nein
Pentachlornitrobenzol	zersetzt	ja	zersetzt	ja
1,2,4-Trichlorbenzol	unverändert	nein	unverändert	nein
Aroclor 1232	unverändert	nein	unverändert	nein
Aroclor 1254	unverändert	nein	unverändert	nein

\* Abklärung auf folgenden GC-Kolonnen: QF-1, DC-11 und Carbowax-20M

\*\* Vgl. 1,2,4-Trichlorbenzol

\*\*\* Vgl. p,p'-DDE

Von den überprüften Pestiziden stört nur Pentachlornitrobenzol. Wie die in Tabelle 11 aufgeführten Resultate zeigen, ergibt die Anwesenheit einer zu HCB äquivalenten Menge PCNB für die HCB-Bestimmung einen Fehler von 2 %.

Wird noch zusätzlich die Bestätigungsmethode verwendet, so erhöht sich der Fehler auf 10 %. Das heißt, es werden für den erwähnten Fall rund 10 % zuviel HCB gefunden.

Tabelle 11 Verhalten von PCNB bei der Alkalibehandlung

Behandlung	Ausbeute an Reaktionsprodukten (%)			
	PCNB	HCB	PCA	PCP*
A	—	2	—	41
B	—	—	35	—
A + B	—	—	10	27

- \* PCP = Pentachlorphenetol, PCA = Pentachloranisol  
 A = Verseifung mit alkoholischer KOH  
 B = Methoxylierung mit NaOH/MeOH/Pyridin

Neben den in Tabelle 11 aufgeführten Reaktionsprodukten von PCNB, die gaschromatographisch (Säulen DC-11 QF-1 und Carbowax-20 M) identifiziert wurden, werden noch weitere im Gaschromatogramm sichtbare Produkte gebildet.

#### 4. Schlußfolgerungen und Diskussion

Unsere Ergebnisse zeigen, daß Hexachlorbenzol in Fetten und Oelen mit guter Ausbeute nach deren alkalischer Hydrolyse und nachfolgender kurzer Florisilreinigung rasch und sicher bestimmt werden kann.

Eventuell vorhandene HCH-Isomere werden bei dieser Aufarbeitungsmethode in Trichlorbenzole überführt (6, 21) und können somit mit der gaschromatographischen HCB-Messung nicht interferieren. Im überprüften Konzentrationsbereich von 0,05 bis 10 ppm HCB ergibt sich eine konstante Ausbeute von 92 %. Wie aus den Resultaten in den Tabellen 3 und 4 hervorgeht, ist die Ausbeute unabhängig von der Natur der Fette. Dies trifft für die AOAC-Methodik (4) nur bedingt zu, denn für Käsefett (colby cheese) ergaben sich bei Ringversuchen (5) Rückgewinnungen von nur 50 % verglichen mit rund 80 % für Pflanzenöle. Aus dem Verteilungskoeffizienten ( $K \cong 3$ ) im System Petroläther-Acetonitril läßt sich für die AOAC-Methodik eine theoretische Ausbeute von rund 80 % berechnen. Aus dem Vergleich der Verseifungsmethode mit der AOAC-Methodik für unverstärkte Fette (vgl. Tabelle 4) erhielten wir eine mittlere experimentelle Ausbeute der AOAC-Methode von rund 70 % (Standardabw. = 8 %, N = 6).

Fehlresultate können sich mit der hier beschriebenen Methode nur bei Anwesenheit von Pentachlornitrobenzol ergeben, da bei der Verseifung von PCNB rund 2 % HCB gebildet werden. Diese Einschränkung erscheint uns jedoch nicht

sehr gravierend, da PCNB bei Verfütterung nicht im Fettgewebe gespeichert, sondern zu wasserlöslichen Substanzen abgebaut wird (17). Pentachlorbenzol, das auch als Verunreinigung in techn. HCB enthalten ist, wird bei der Verseifung nicht angegriffen, wohl aber bei der Derivatisierung. In diesem Zusammenhang ist noch erwähnenswert, daß Pentachlorbenzol auch beim längeren Kochen von HCB mit äthanolischer Kalilauge gebildet wird. Die Ausbeute ist jedoch nicht vergleichbar mit der ebenfalls festgestellten Bildung von Pentachlorphenetol. In der Literatur sind analoge Reaktionen von Hexahalogenenbenzolen bekannt (12, 24). Die Reduktion von Hexahalogenenbenzol zu Penta- Tetrahalogenbenzol verläuft offenbar unter Beteiligung des Alkohols, der dabei oxidiert wird. Neuerdings wurde auch die Vermutung geäußert, daß Pentachlorbenzol als Metabolit von HCB in Hühnern gebildet wird (25). Die Nachweisgrenze der Verseifungs-Methodik liegt je nach verwendeter GC-Kolonnen bei 1—3 ppb, falls von 2 g Fett, einem Endvolumen von 5 ml und einer GC-Dosierung von 3 µl ausgegangen wird. Die beschriebenen Versuche zur Derivatbildung von Hexachlorbenzol zeigen weiter, daß es möglich ist, auch im Spurenbereich allgemein bekannte chemische Reaktionen zur weiteren Identifizierung eines Pestizids anzuwenden. Der Optimierung der Reaktionsbedingungen ist jedoch größte Aufmerksamkeit zu schenken. Im vorliegenden Beispiel war es nicht möglich, bei vernünftigen Reaktionszeiten, die Konversionsrate der Pentachloranisolbildung auf mehr als 90 % zu steigern.

Resultate im Zusammenhang mit den Natrium-Methylat-Versuchen weisen jedoch darauf hin, daß bei tieferer Temperatur (20 ° C) und längerer Reaktionszeit (~ 20 h) die Ausbeute der Methoxylierung bis fast auf 100 % gesteigert werden kann. Eine zu lange Reaktionszeit erschien uns jedoch vom praktischen Standpunkt aus nicht realistisch. Allgemein konnte gezeigt werden, daß das gebildete Pentachloranisol bei höherer Reaktionstemperatur sekundär weiter angegriffen wird.

In Tabelle 12 sind die mittleren Ausbeuten der Verseifungsmethode zur Bestimmung sowie zur Derivatisierung von HCB zusammengestellt.

*Tabelle 12 Zusammenstellung der Ausbeuten und des Streubereichs*

Verfahren	N	Mittelwert (%)	s* (%)	Δ** (%)
HCB-Bestimmung durch Fettverseifung	10	91,5	3,3	7,5
Pentachloranisolbildung aus HCB	16	89,2	3,9	8,3

\* s = Standardabweichung

\*\* Δ = Streubereich pro Einzelmessung mit 95 % Sicherheit = s · t (0,05)



Für die Bestimmung und Bestätigung ergibt sich, entsprechend den Resultaten in Tabelle 12, eine Totalausbeute von ca. 82 %. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß HCB gegenüber Alkalien keine, z. B. mit den polychlorierten Biphenylen vergleichbare Stabilität besitzt. Die Reaktion von Hexachlorbenzol mit dem Methylation eignet sich sehr gut als chemische Bestätigungsmethode für HCB.

## 5. Arbeitsvorschrift

### 5.1 Reagenzien

Petroläther:	Ph. Helv. V, über Natrium destillieren.
Aethylalkohol:	Ph. Helv. V in Glasapparatur destillieren.
Pyridin:	Fluka puriss., langsam über Kaliumhydroxyd destillieren.
Wasser:	destilliertes Wasser mit Petroläther mindestens 3 × ausschütteln.
alkoholische Kalilauge:	35 g Kaliumhydroxyd in 20 ml dest. Wasser lösen, mit Aethylalkohol auf 1 l ergänzen und nach ca. 12 h durch Glasfilternutsche G-4 filtrieren. (Nach einigen Tagen kann sich die Lauge gelb färben; dann Blindwert bestimmen).
Methoxylierungsreagens:	4 g Natriumhydroxyd unter Rühren (Magnetrührer) in 25 ml Methanol lösen, langsam 50 ml Pyridin zugeben. (Reagens täglich frisch zubereiten oder vor Gebrauch Blindwert bestimmen).
Kalium- und Natriumhydroxyd:	mit Petroläther waschen.
Natriumsulfat:	mit Petroläther waschen und bei 130 ° C trocknen.
Florisil:	normal grade 60/100 mesh Aktivität so einstellen, daß AOAC-Spezifikationen erfüllt.

Die Reagenzien müssen in Blindversuchen bezüglich Interferenzen gaschromatographisch geprüft werden.

### 5.2 Fettverseifung

2 g Fett mit 20 ml alkoholischer Kalilauge in Kjeldahl-Kolben mit Kühlfinger und während 15 Minuten rückflussieren. Abkühlen und Reaktionsmischung mit total 30 ml Petroläther in 125 ml Scheidetrichter überführen. 20 ml dest. Wasser zugeben, schütteln und organische Phase abtrennen. Wäßrige Phase noch 3 × mit je 15 ml Petroläther extrahieren. Kombiniertes Petrolätherextrakt 3 × mit je 15 ml dest. Wasser waschen. Durch eine Natriumsulfatsäule (5 cm,  $\phi$  22 mm) trocknen und am Rotationsverdampfer ( $\sim 50$  ° C) auf ca. 5 ml einengen.

### 5.3 Florisilreinigung

Säule ( $\phi$  10 mm, Länge ca. 35—40 cm) mit Teflonhahn und Vorratsgefäß mit 10 g Florisil, das den AOAC-Spezifikationen entspricht, trocken füllen und mit ca. 5 g Natriumsulfat überschichten. Säule mit ca. 60 ml Petroläther spülen. Extrakt auftragen und mit 15 ml Petroläther einsickern lassen. Mit 150 ml Petroläther eluieren (1 Tropfen pro Sekunde) und Eluat zur GC-Messung am Rotationsverdampfer einengen.

### 5.4 Derivatbildung

Unter 5.3 erhaltenes Eluat im Stickstoffstrom auf ca. 2 ml einengen. 5 ml Methoxylierungsreagens zugeben und im verschlossenen Kolben während genau 20 Minuten im Wasserbad auf 50 ° C erhitzen. Unter dem Wasserhahn abkühlen und Reaktionsmischung mit total 30 ml Petroläther in 125 ml Scheidetrichter überführen. 20 ml dest. Wasser zugeben, schütteln und Petrolätherschicht abtrennen. Wäßrige Phase noch 2  $\times$  mit je 15 ml Petroläther extrahieren. Kombiniertes Petrolätherextrakt 4  $\times$  mit je 15 ml dest. Wasser waschen, durch-Natriumsulfatsäule trocknen und das Volumen zur GC-Analyse einstellen.

### 5.5 Gaschromatographie und Auswertung

Detektor:	Elektroneneinfangdetektor.	
Dosierung:	direkt auf Kolonne.	
Trägergas:	Stickstoff, 40—70 ml/min.	
Temperatur:	140—150 ° C.	
Kolonnen:	flüssige Phase QF-1 oder OV-17 auf Gaschrom Q 80/100, Belegung ca. 5 %.	
Eichung:	Höhenmethode, absolute Eichung.	
Korrekturfaktoren	HCB-Bestimmung durch Verseifung	= 1,093
für die Ausbeuten:	Derivatbildung von HCB	= 1,122
	HCB-Bestimmung direkt als Derivat	= 1,225
Streubereich:	pro Einzelmessung mit 95 % Sicherheit	
	für HCB-Bestimmung inkl. Bestätigung	= 11 %

Herrn Dr. E. Matthey, Chef der Lebensmittelkontrolle, möchten wir an dieser Stelle für die stetige Anteilnahme und Förderung unserer experimentellen Arbeiten danken.

Herrn PD Dr. U. P. Schlunegger, Gerichtlich-medizinisches Institut der Universität Bern, danken wir für die Aufnahme und Interpretation der Massenspektren.

### Zusammenfassung

Es wird eine rasche Bestimmungs- und Bestätigungsmethode für Hexachlorbenzol (HCB,  $C_6Cl_6$ ) in fetthaltigen Lebensmitteln beschrieben. Das isolierte Fett wird alkalisch gespalten und HCB mit ca. 92 % Ausbeute nach einer Florisilreinigung gaschromato-

graphisch bestimmt. Zur Bestätigung wird der HCB-haltige Extrakt mit einer Mischung von Methanol, Natriumhydroxyd und Pyridin behandelt. Das dabei in ca. 90%iger Ausbeute gebildete Pentachloranisol wird gaschromatographisch mit einem Elektroneneinfangdetektor gemessen. Die Nachweisgrenze der Methodik liegt bei 1 ppb.

### Résumé

Il s'agit ici d'une méthode rapide permettant de doser le hexachlorobenzène (HCB,  $C_6Cl_6$ ) dans les denrées alimentaires contenant des matières grasses et d'y vérifier la présence de ce fongicide. Après saponification de la matière grasse et purification de l'extrait sur une petite colonne de Florisil, HCB est dosé par chromatographie en phase gazeuse. Le rendement est de 92 %. La méthode de vérification consiste à déterminer la formation de pentachloroanisole (PCA) à partir du HCB présent. Pour cela, on traite l'extrait contenant du HCB avec un mélange de méthanol, de hydroxyde de sodium et de pyridine. Le pentachloro-anisole, récupérable à 90 % environ, est alors dosé par chromatographie en phase gazeuse, à l'aide d'un détecteur à caputre d'électrons. La limite de détection se situe approximativement à 1 ppb.

### Summary

A rapid GLC-method for determination as well as for confirmation of hexachlorobenzene (HCB,  $C_6Cl_6$ ) in fatty foods is described. After saponification of the fat and subsequent clean-up on a small Florisil-column the HCB is determined by ECD-GLC with 92 % recovery. As a confirmation method the formation of pentachloroanisole (PCA) from HCB by treatment with methanol/sodium hydroxide/pyridine-mixture was used. By this treatment the yield of PCA formed amounts to about 90 % of the HCB present. The limit of detection for both HCB as well as PCA by this method is about 1 ppb.

### Literatur

1. Marek B., Zimmerli B.: Unveröffentlichte Resultate (1971).
2. WHO: Pesticide Residues in Food, Techn. Rep. Ser. **474** Genf (1971).
3. Acker L., Schulte E.: Deutsch. Lebensmittel-Rundschau **66**, 385 (1970).
4. US-Department of Health, Education and Welfare, FDA, Pesticide Analytical Manual Vol. **I** and **II** (1968).
5. Wells C. E.: J. of AOAC **50**, 1205 (1967).
6. Zimmerli B., Sulser H., Marek B.: Mitt. **62**, 60 (1971).
7. Taylor I. S., Keenan F. P.: J. of AOAC **53**, 1293 (1970).
8. Kobiltsky L., Adams H. R., Schechter M. S.: J. Agr. Food Chem. **10**, 2 (1962).
9. Schlunegger U. P.: Gerichtlich-medizinisches Institut der Universität Bern (1971).
10. Zitko V.: J. Chromatog. **59**, 444 (1971).
11. Rocklin A. L.: J. Org. Chem. **21**, 1478 (1956).
12. van der Linden T.: Rec. trav. Chim. **57**, 781 (1938).
13. Kulka M.: J. Org. Chem. **24**, 235 (1959).
14. Frazier B. E., Chesters G., Lee G. B.: Pesticide Monitory J. **4**, 67 (1970).
15. Bowman M. C., Young H. C., Barthel W. F.: J. Econ. Ent. **58**, 896 (1965).
16. Hollemann A. F.: Rec. trav. chim. **39**, 749 (1920).



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-isopropylcarbamate (IPC) und N-3-Chlorphenyl-isopropylcarbamate (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.