

Rasche und einfache Bestimmung der wichtigsten Fungizide auf Salat = Rapid method for determining most important fungicides in salad

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

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **72 (1981)**

Heft 1

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984598>

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.

Ch. Wäfler, V. Glatt und W. Meier, Kantonales Laboratorium, Zürich

Rasche und einfache Bestimmung der wichtigsten Fungizide auf Salat

Rapid Method for Determining most Important Fungicides in Salad

Einleitung

Wer sich auch immer mit der Bestimmung von Pestizidrückständen auf Salat befaßte, sah sich unweigerlich mit dem Problem der Dithiocarbamatrückstände konfrontiert und beim Durchblättern von Jahresberichten der kantonalen Laboratorien konnten Werte von bis zu 30facher Überschreitung der zulässigen Höchstkonzentration gefunden werden. Stetige Kontrollen der Salatimporte, Zurückweisen stark kontaminierter Ware und Interventionen bei ausländischen, insbesondere französischen, Behörden führten schließlich dazu, daß die Überschreitungen der Höchstkonzentration zurückgingen. Die Analytik für eine rasche Bestimmung der Dithiocarbamatrückstände ist allgemein bekannt (1) und soll hier nicht weiter behandelt werden. In den letzten Jahren wurden im Salatanbau neben den Dithiocarbamaten vermehrt andere Fungizide wie Captafol, Dichlofluanid, Folpet, Glyphen, Quintozen und Vinclozolin eingesetzt. In dieser Arbeit soll über eine einfache und rasche gaschromatographische Bestimmung dieser sechs Fungizide berichtet werden.

In der Tabelle 1 sind die ADI-Werte und die gesetzlich zugelassenen Höchstkonzentrationen der erwähnten sechs Fungizide, der Dithiocarbamate und von MBC (Methylbenzimidazocarbamat), Metabolit von Benomyl, aufgeführt. In der dritten Kolonne ist der «ADI von Salat» notiert, d. h. die Menge Salat, die täglich konsumiert werden darf, wenn dieser Salat die Höchstkonzentration des betreffenden Fungizides aufweist. Bei einer täglichen Verzehrmenge von 150 g Salat ist doch zu beachten, daß einerseits der ADI für Dithiocarbamate bei der zugelassenen Höchstkonzentration eben erreicht wird, während andererseits die zulässige Dosis für MBC erst bei einer Aufnahme von 20 kg Salat oder einer ca. 100fachen Überschreitung der Höchstkonzentration erreicht würde. Für den Analytiker bedeutet dies, daß die Bestimmung der Dithiocarbamate nach wie vor notwendig ist, daß die erwähnten sechs Fungizide bestimmt werden sollten und daß, wenigstens aus toxikologischen Gründen, auf die Bestimmung der MCB-Rückstände verzichtet werden könnte.

Table 1. ADI-Werte und gesetzlich zugelassene Höchstkonzentrationen der untersuchten Fungizide

Fungizid	ADI	Grenzwert	«ADI von Salat»*
	mg/Mensch und Tag	ppm	kg
Captafol	6 (2)	5	1,2
Dichlofluanid	18 (2)	10	1,8
Folpet	6 (2)	15	0,4
Glycophen (Iprodion)	18 (2)	6	3,0
Quintozen	0,42(2)	1	0,42
Vinclozolin	5 (3)	5	1,0
Dithiocarbamate	0,3 (2)	2	0,15
MBC	10 (3)	0,5	20

*Siehe Text

Experimenteller Teil

Reagenzien

Essigsäureäthylester p. a.

Geräte

Schüttelmaschine

Gaschromatograph mit Elektroneneinfangdetektor

Extraktion

Die geringe Wasserlöslichkeit, die relativ hohen erlaubten Höchstkonzentrationen und die hohe Nachweisempfindlichkeit mit dem Elektroneneinfangdetektor der sechs Fungizide erlauben eine sehr einfache Extraktion und gaschromatographische Bestimmung ohne weitere Reinigung der Extrakte.

50 g zerkleinerter Salat (s. Bemerkung im Kommentar) werden mit 100 ml Essigsäureäthylester während 20 Minuten geschüttelt, 1 ml der Essigesterphase wird mit Essigester auf 10 ml verdünnt und diese Lösung wird direkt in den Gaschromatographen eingespritzt. Die gaschromatographischen Bedingungen sind:

Gaschromatograph: Perkin Elmer Modell 3920 B
 Glassäulen: i. D. 2 mm 90 cm 180 cm

Säulenfüllung:		3% OV 101, Chromosorb G AW-DMCS, 100/120 mesh	3% OV 210, Gaschrom Q 100/120 mesh
Trägergas:	Stickstoff	40 ml/min	60 ml/min
Temperaturen:	Injektor:	270 °C	
	Interface:	270 °C	
	Ofen:	175 °C	
Detektor:	ECD (⁶³ Ni),	300 °C	
Empfindlichkeit:	x 256		
Einspritzvolumen:	1 µl		

In der Tabelle 2 sind die Standardabweichungen der Retentionszeiten und der Peakflächen von je 5 Einspritzungen aufgeführt. Die hohe Konstanz der Retentionszeiten erlaubt die sichere Identifizierung der Fungizide auch ohne die Verwendung eines internen Standards; falls notwendig, könnte Chlorpyriphos als interner Standard eingesetzt werden (Retentionszeiten: OV 101 = 3,71 min, OV 210 2,44 min, Konzentration 100 ng/ml).

Tabelle 2. Standardabweichungen von Retentionszeiten und Flächen (5 Bestimmungen)

Fungizid	OV 101		OV 210	
	Retentionszeit (min)	Fläche (%)	Retentionszeit (min)	Fläche (%)
Quintozen	1,656 ± 0,011	5,9	1,158 ± 0,011	4,5
Vinclozolin	2,556 ± 0,011	3,9	3,396 ± 0,011	4,3
Dichlofluanid	3,146 ± 0,011	2,4	3,916 ± 0,011	4,3
Folpet	4,558 ± 0,088	1,7	5,066 ± 0,011	3,9
Captafol	12,762 ± 0,008	4,0	14,794 ± 0,019	3,4
Glycophen	19,244 ± 0,013	5,5	25,068 ± 0,018	4,1

Die Auswertung der Gaschromatogramme erfolgte mit dem Hewlett-Packard System 3353 A. Das verwendete Computerprogramm ist im Anhang ohne Kommentar angegeben.

Die Abbildung 1 zeigt ein Gaschromatogramm.

Resultate

Wiederfindungsraten

In der Tabelle 3 sind die Wiederfindungsraten für die untersuchten Fungizide aus 5 Versuchen zusammengestellt.

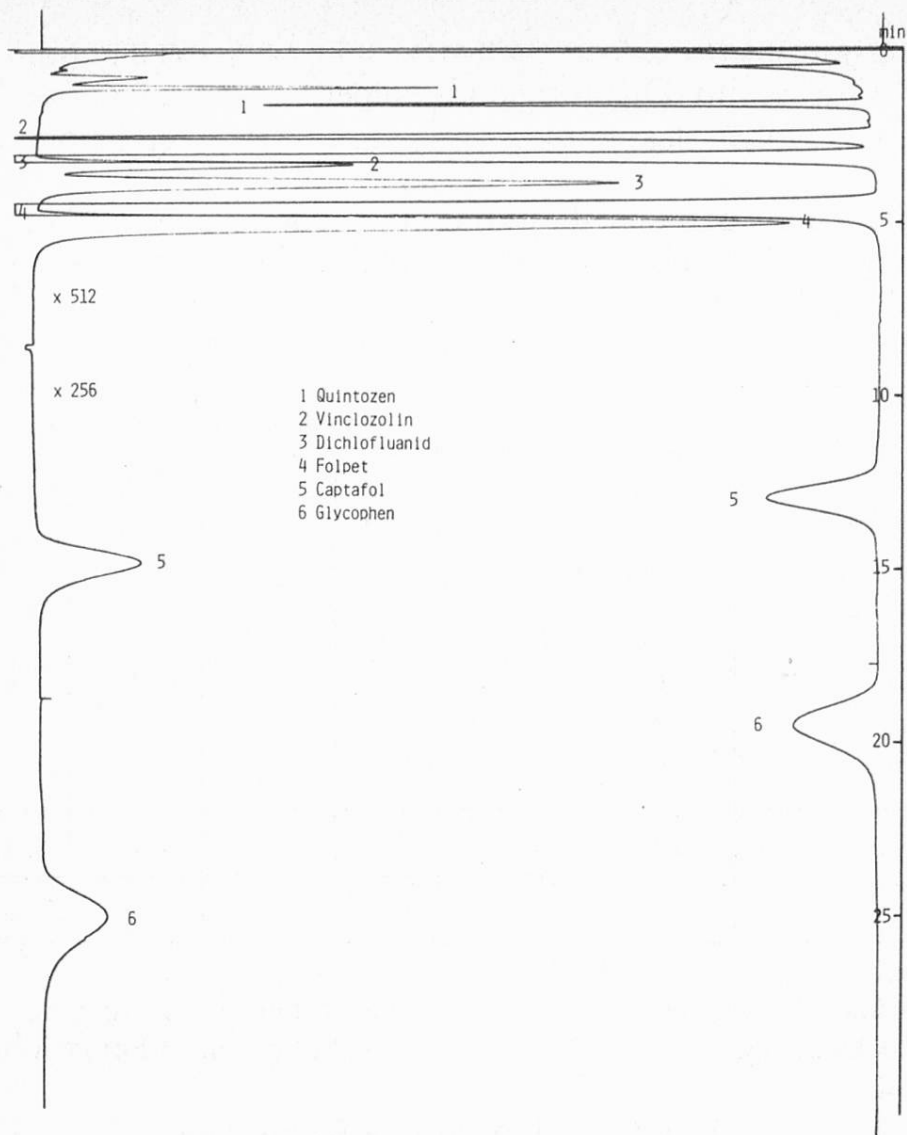


Abb. 1. Standardlösung der sechs Fungizide; die Peakflächen entsprechen der jeweiligen zugelassenen Höchstkonzentration des Fungizides in Salat

Tabelle 3. Wiederfindungsrate (5 Bestimmungen)

Fungizid	Mittelwert	Standardabweichung	Zugesetzte Menge
Quintozen	74,8%	9,7%	0,2 ppm
Vinclozolin	90,7%	3,0%	1 ppm
Dichlofluanid	79,2%	3,5%	1 ppm
Folpet	77,8%	3,7%	1 ppm
Captafol	79,7%	3,5%	5 ppm
Glycophen	100,1%	4,9%	5 ppm

Nachweisgrenzen

Mit der hier beschriebenen Methode können folgende Nachweisgrenzen erreicht werden:

Quintozen	0,02 ppm
Vinclozolin, Dichlofluanid, Folpet	0,05 ppm
Glycophen, Captafol	0,1 ppm

Die Resultate der Rückstandsbestimmungen von Salaten sind in den Tabellen 4–7 zusammengestellt, wobei der Vollständigkeit halber auch die Resultate der

Tabelle 4. Inländische Kopfsalate

Fungizid	Total	Rückstände bez. Grenzwert					
		<0,1	0,1–0,5	0,5–1	1–2	2–3	>3
Captafol	1	—	1	—	—	—	—
Dichlofluanid	—	—	—	—	—	—	—
Folpet	1	—	—	1	—	—	—
Glycophen	5	3	1	—	1	—	—
Quintozen	3	1	2	—	—	—	—
Vinclozolin	4	3	—	—	—	—	1
Total	14	7	4	1	1	—	1
		12 (85,7%)			2 (14,3%)		

Anzahl Proben: 43
 Ohne nachweisbare Fungizide: 32
 Mit Fungizidrückständen: 11

8 Proben mit 1 Fungizidrückstand
 3 Proben mit 2 Fungizidrückständen

Tabelle 5. Importierte Kopfsalate

Fungizid	Total	Rückstände bez. Grenzwert					
		<0,1	0,1–0,5	0,5–1	1–2	2–3	>3
Captafol	8	4	3	—	—	1	—
Dichlofluanid	18	7	5	1	2	1	2
Folpet	17	11	4	1	1	—	—
Glycophen	22	13	8	1	—	—	—
Quintozen	1	1	—	—	—	—	—
Vinclozolin	39	32	5	—	1	1	—
Total	105	68	25	3	4	3	2
		96 (91,4%)			9 (8,6%)		

Anzahl Proben: 88
 Ohne nachweisbare Fungizide: 32
 Mit Fungizidrückständen: 56

27 Proben mit 1 Fungizidrückstand
 15 Proben mit 2 Fungizidrückständen
 8 Proben mit 3 Fungizidrückständen
 6 Proben mit 4 Fungizidrückständen

Tabelle 6. Beispiele von Salatanalysen (Angaben in ppm)

Captafol	Dichlofluanid	Folpet	Glycophen	Vinclozolin
0,11	—	0,4	0,75	0,05
0,87	—	4,4	1,4	0,07
—	0,4	0,3	1,6	1,9
—	13,5*	—	—	0,4
—	17,8*	—	—	0,3
—	20,4*	—	—	1,4
2,4	—	—	—	41,2
11,4*	—	18,0*	—	3,5
—	69,2*	—	—	11,8*
—	134,0*	—	—	—

* Überschreitung der Höchstkonzentration

Tabelle 7. Resultate betreffend MBC und Dithiocarbamate

Dithiocarbamate	Inland	Import
Anzahl Proben	43	88
Proben mit Rückständen	10	21
0,2–1,0 ppm	4	10
1,0–2,0 ppm	6	7
2,0–4,0 ppm	—	3
4,0–6,0 ppm	—	1
MBC		
Anzahl Proben	26	45
Proben mit Rückständen	1 (~ 0,3 ppm)	7 (0,1–0,5 ppm)

Dithiocarbamat- und MBC-Bestimmungen aufgeführt sind. MBC wurde halbquantitativ mit einer mikrobiologischen Methode bestimmt (4).

Kommentar

Die beschriebene Methode erlaubt die rasche Bestimmung der Fungizide Captafol, Dichlofluanid, Folpet, Glycophen, Quintozen und Vinclozolin auf Salat und ist auch anwendbar bei der Bestimmung von Pestizidrückständen in Beeren, Kirschen, Tomaten, Obst und Trauben. Welche weiteren, schlecht wasserlöslichen

Pestizide dabei erfaßt werden können, wird in einer weiteren Arbeit beschrieben. Auf 2 Probleme soll hier noch kurz hingewiesen werden.

Kontamination des gaschromatographischen Systems

Bis heute sind mehr als 400 derartige Analysen durchgeführt worden, und es konnte bisher noch keine Kontamination des gaschromatographischen Systems beobachtet werden. Zu empfehlen sind ein gelegentliches Ausheizen der zwei Kolonnen auf 250 °C und ein Reinigen oder Auswechseln der Injektorrohre.

Herstellung der Laborprobe

Pro Posten Salat à 1000 kg werden in unserem Laboratorium 5 Einzelproben erhoben, was in Einklang steht mit dem Vorschlag der Subkommission 19 (Pestizidrückstände) des Schweiz. Lebensmittelbuches, daß pro Posten zwischen 500–2000 kg 10 Einzelproben zu erheben sind. Wie folgendes Beispiel zeigt, stellt die Reduktion der erhobenen Probe zur Laborprobe ein spezielles Problem dar.

Zwei Salatköpfe wurden in kleine Stücke zerlegt und der ganze Haufen von Hand innig vermischt. Hierauf wurden 5mal je 50 g Salat extrahiert und die Rückstände bestimmt. Die erhaltenen Resultate sind in der Tabelle 8 zusammengestellt. Um die durch die Unhomogenität der Proben resultierende Unsicherheit zu umgehen, ist u. E. eine mehrfache Bestimmung der Fungizidrückstände in jeder Salatprobe notwendig. Wir haben deshalb einen Einspritzautomaten angeschafft, um die größere Analysenzahl bewältigen zu können. Über Erfahrungen damit und über die Resultate von Mehrfachbestimmungen werden wir ebenfalls in einer weiteren Arbeit berichten.

Tabelle 8. 5 Extraktionen der gleichen Salatprobe

<i>Vinclozolin</i> (ppm)					
OV 101	1,46	0,34	0,49	1,68	0,31
OV 210	1,54	0,39	0,45	1,69	0,35
<i>Dichlofluamid</i> (ppm)					
OV 101	33,66	23,08	47,16	38,20	10,49
OV 210	34,93	22,78	42,50	34,26	10,71

Mit der beschriebenen Methode können ohne großen Aufwand zahlreiche Proben in kurzer Zeit untersucht werden, so daß eine Kontrolle des Salatmarktes gewährleistet ist. Mit der in Aussicht genommenen Automation des gaschromatographischen Teils der Analyse wird Zeit frei, in der eine Anzahl Proben nach bekannten Methoden auf weitere Pestizidrückstände untersucht werden können.

Anhang: Computerprogramm

```

M: FS1003          13 AUG, 1980   8:05

1. CHAN PROC RPRT RDVC DATA BASIC
   3, ESTD, LO, T3, NO, NO,

2. UNITS TITLE
   PPV , FUNGIZIDE AUF SALAT

3. #PKS RUNTM PRC
   50, 25.00, NO,

4. MIN AR MV/M DELAY DVT
   6000, .300, 1.00, 0.00

5. REF-RTW %RTW ID-LVL RF-UNK
   .10, 1, 0, 1.0000E+ 0

6. #KLN PKS
   6

      TIME AMOUNT FACTOR NAME
1     1.70, 5.0000E- 2, 4.0943E- 8, #QUINTOZEN
2     2.61, 2.5000E- 1, 9.4715E- 8, #VINCLOZOLIN
3     3.19, 5.0000E- 1, 1.1080E- 7, #DICHLOFLUANID
4     4.63, 7.5000E- 1, 1.0760E- 7, #FOLPET
5    12.92, 2.5000E- 1, 3.2104E- 7, #CAFIAFOL
6    19.58, 3.0000E- 1, 2.3673E- 7, #GLYCOPHEN

7. #EVENTS
   0

DONE

```

Zusammenfassung

Im Salatanbau werden neben den Dithiocarbamaten vermehrt auch andere Fungizide wie Captafol, Dichlofluanid, Folpet, Glycophen, Quintozen und Vinclozolin eingesetzt. Für eine wirksame Marktkontrolle wird für diese Fungizide eine Analysenmethode benötigt, mit der diese rasch und sicher bestimmt werden können. Eine einfache gaschromatographische Methode ist beschrieben. Die Auswertung der Bestimmungen erfolgt mit dem Hewlett-Packard System 3353 A, die Wiederfindungsraten betragen 75–100% und die Nachweisgrenzen 0,02–0,1 ppm. Eine Kontamination des gaschromatographischen Systems konnte auch nach mehr als 400 Analysen nicht beachtet werden.

Die Rückstandsresultate von 43 inländischen Salatproben und 88 importierten Salatproben werden tabellarisch dargestellt. Die beschriebene Methode läßt sich auch auf die Bestimmung von Rückständen schlecht wasserlöslicher Pestizide in Beeren, Tomaten, Kirschen, Obst und Trauben anwenden.

Es wird kurz auf die Problematik bei der Reduktion der erhobenen Proben auf die Laborprobe hingewiesen; die Erfahrung zeigt, daß eine Probe mehrmals analysiert werden muß, da die Rückstände auf dem Salat sehr unregelmäßig verteilt sind.

Résumé

Le dosage de résidus d'autres fongicides que les dithiocarbamates dans les salades est nécessaire pour leur contrôle efficace. Une méthode rapide et sûre par chromatographie gazeuse permettant de doser les fongicides captafol, dichlofluanide, folpet, glycophen, quintozen et vinclozolin est décrite. Le degré de recouvrement est de 75–100%, la limite de détection va de 0,02 à 0,1 ppm. Le système du chromatographe ne se trouve pas contaminé même après plus de 400 analyses.

Les résultats d'analyses de salades indigènes (43) et importées (88) sont donnés. La méthode est applicable au dosage dans les baies, tomates, cerises, fruits et raisin des résidus de pesticides peu solubles dans l'eau. Le système de prélèvement et de préparation des échantillons de salade est discuté.

Summary

In addition to the dithiocarbamates, increasing use is being made of other fungicides such as captafol, dichlofluanid, folpet, glycophen, quintozen and vinclozolin for the cultivation of lettuce. In order to be able to effectively check the market, a quick and reliable method of analysis is required to determine the quantities of fungicide residues. Evaluation is carried out with Hewlett-Packard System 3353 A. The recovery rate is 75–100% and the detection limits 0.02–0.1 ppm. After more than 400 analysis, the gas chromatographic system showed no signs of contamination.

The residue results from samples taken from 43 homeproduced lettuces and 88 imported lettuces are presented in a table. The method described can also be applied to determine the amounts of pesticide residues not easily soluble in water in berries, tomatoes, cherries, grapes and other fruit.

The problems of reducing the tested samples to the laboratory sample are considered briefly. Experience shows that each sample must be analysed several times as the residues are irregularly distributed throughout the lettuce.

Literatur

1. Methodensammlung zur Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln, Methode S15: Dithiocarbamat- und Thiuramidsulfid-Fungizide. Verlag Chemie, Weinheim, New York 1979.
2. ADI-Werte der FAO/WHO. In: FAO Plant Production and Protection Paper No 11, Pesticide residues in food index and summary 1965–1978. FAO, Rome 1978.
3. Zulässige tägliche Dosis, persönliche Mitteilung von Prof. Dr. Ch. Schlatter, Institut für Toxikologie der ETH und Universität Zürich.
4. L. Gay, in Vorbereitung.

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