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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 73 (1982)

Heft: 4

Artikel: Gaschromatographische Bestimmung von Santoquin und Diphenylamin auf Äpfeln = Gaschromatographic determination of santoquine and diphenylamine on apples

Autor: Wäfler, Ch. / Wüest, O. / Meier, W.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983469

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 01.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 73, 475–479 (1982)
Eingegangen 4. Oktober 1982. Angenommen 19. Oktober 1982

Gaschromatographische Bestimmung von Santoquin und Diphenylamin auf Äpfeln

Gaschromatographic Determination of Santoquine and Diphenylamine on Apples

Ch. Wäfler, O. Wüest und *W. Meier*
Kantonales Laboratorium, Zürich

Einleitung

Importierte Äpfel (z. B. Granny Smith, Morgenduft usw.) können mit den Hautbräunungsverhütungsmitteln Santoquin oder Diphenylamin behandelt sein. Diese Mittel sind in vielen Ländern verboten, da der Zustand des Fruchtfleisches behandelter Äpfel bezüglich Frische und Bekömmlichkeit in keiner Weise dem perfekten Aussehen der Äpfel entspricht. Neben dieser Täuschung des Konsumenten überdeckt der bittere Nachgeschmack insbesondere der Santoquin-Rückstände das spezifische Aroma der betreffenden Apfelsorte. Um die Konsumenten vor Täuschungen zu schützen, wird eine Analysenmethode benötigt, die es erlaubt, große Importsendungen vor der Verteilung an die Detaillisten innert weniger Stunden auf Rückstände dieser unerlaubten Mittel zu prüfen.

Bei den in der Literatur beschriebenen Methoden für Santoquin wird nach der Extraktion eine Säure/Base-Verteilung vor der gaschromatographischen (1) oder fluorimetrischen Bestimmung (2) oder eine Reinigung über eine Aluminiumoxidkolonne vor der Bestimmung mittels HPLC (3) ausgeführt, während Diphenylamin entweder während drei Stunden am Soxhlet oder durch eine Wasserdampfdestillation extrahiert und anschließend gaschromatographisch bestimmt wird (4). All diese Verfahren sind relativ arbeitsintensiv und eignen sich wenig für eine rasche Kontrolle importierter Ware. Mit der nachfolgend beschriebenen Methode können Diphenylamin und Santoquin gleichzeitig nach Extraktion mit Essigester in alkalischem Milieu mit dem AFID innert 1 Stunde mit 92- bzw. 76%ige Ausbeute gaschromatographisch bis zu einer Nachweisgrenze von 0,05 ppm bzw. 0,1 ppm bestimmt werden.

Experimentelles

Reagenzien

Essigsäureäthylester p. a.
Natriumcarbonatlösung 10%

Geräte

Schüttelmaschine
Gaschromatograph mit AFID, vorzugsweise mit Glaskapillarsäulen

Extraktion

Die Schalen von 200 g Äpfeln werden zerkleinert und mit 100 ml Essigester und 5 ml Natriumcarbonatlösung während 30 Minuten geschüttelt. Die Essigesterphase kann direkt für die gaschromatographische Bestimmung verwendet werden.

Gaschromatographische Bedingungen

Gaschromatograph	Carlo Erba, Mod. 2100
Detektor	AFID von Perkin Elmer Potentiometereinstellung: 600 Wasserstoff: 1,7 ml/min Luft: 120 ml/min
Trägergas	Helium, 0,4 at
Injektion	Verdampfer bei 250 °C, 1,5 μl splitlos, «heiße» Nadel
Kolonnentemperatur	Injektion bei 60 °C, 30 s nach Öffnen des Splits rasch aufheizen auf 120 °C Temperaturprogramm: 10 °C/min bis 180 °C
Kapillare	12 m, 0,30 mm, persilanisiert, belegt mit 0,15 μm OV-73

Resultate

Wiederfindungsrate

Die Wiederfindungsraten von zu Äpfeln zugesetzten Mengen von je 1 ppm Diphenylamin und Santoquin betrugen 92 ± 6% bzw. 76 ± 3% (n = 5).

Nachweisgrenzen

Mit der beschriebenen Methode können folgende Nachweisgrenzen erreicht werden:

Diphenylamin	0,05 ppm
Santoquin	0,1 ppm

Resultate von Rückstandsuntersuchungen

1981 und 1982 wurden 40 Proben Granny Smith aus Südafrika, Argentinien und Neuseeland auf Rückstände von Dyphenylamin und Santoquin untersucht; es konnten jedoch keine Rückstände gefunden werden.

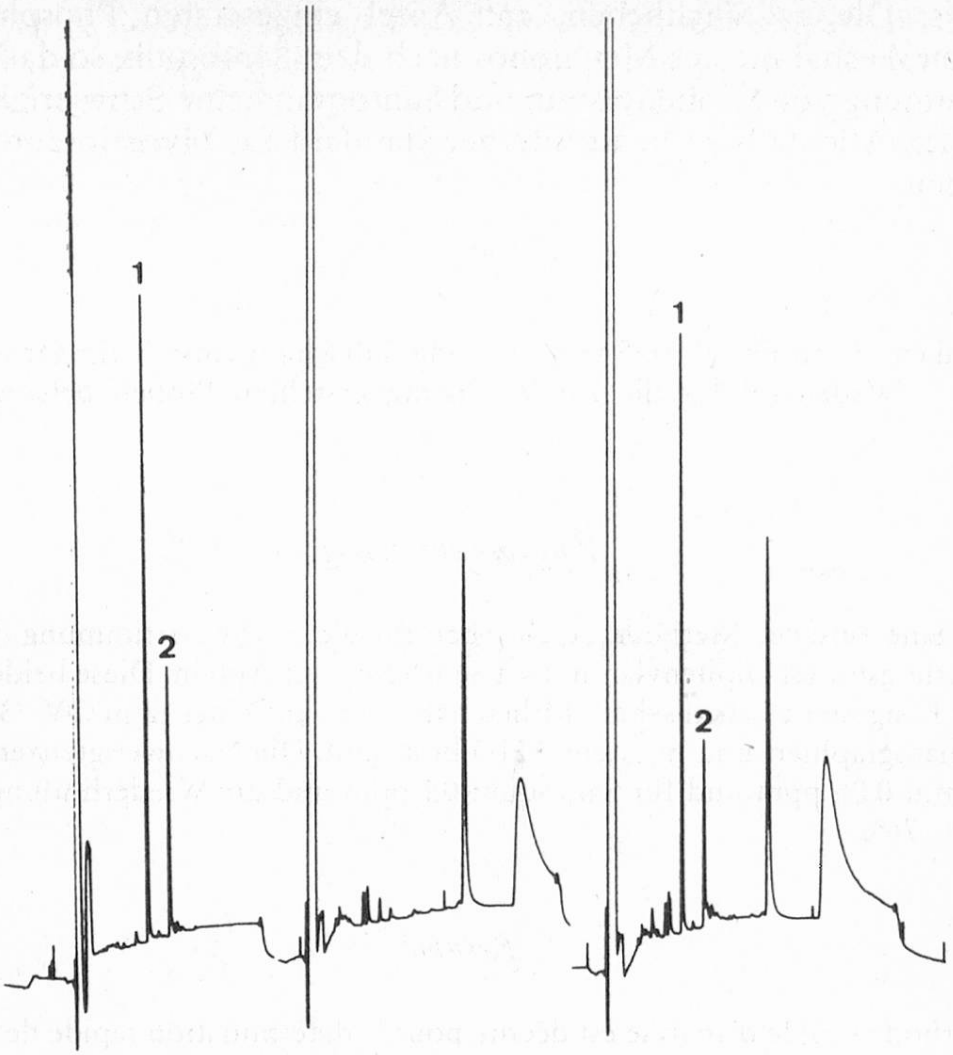

Abb. 1. Links: GC der Standardlösung, Diphenylamin (1), Santoquin (2), Konzentration je 1 ng/μl
Mitte: GC einer unbehandelten Apfelprobe
Rechts: GC einer Apfelprobe mit Zusätzen von je 0,5 ppm Diphenylamin und Santoquin
Retentionszeiten: Diphenylamin 3,1 min; Santoquin 4,0 min

Hingegen konnten nach 6monatiger Lagerung an mit 0,1% Diphenylamin bzw. 0,2% Santoquin behandelten Äpfeln noch folgende Rückstände gefunden werden:

Apfelsorte	Diphenylamin (ppm)	Santoquin (ppm)
Golden Delicious	0,6	1,2
Bohnäpfel	2,6	7,2

Die höheren Rückstände auf den kleineren Bohnäpfeln lassen sich durch den größeren Quotienten Oberfläche/Gewicht einerseits und die fettigere Oberfläche des Bohnapfels andererseits erklären.

Hinweis: Die gebräuchlichen, auf Äpfel eingesetzten Phosphorsäureester eluieren mit Ausnahme des Mevinphos nach dem Santoquin, so daß die eindeutige Bestimmung von Diphenylamin und Santoquin keine Schwierigkeiten verursachen sollte. Allenfalls kann als interner Standard das Myristinsäurenitril eingesetzt werden.

Dank

Wir danken Herrn Dr. *K. Stoll* von der Eidg. Forschungsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau in Wädenswil für die zur Verfügung gestellten Proben behandelter Äpfel.

Zusammenfassung

Es wird eine einfache Methode beschrieben für die rasche Bestimmung der Hautbräunungsverhütungsmittel Diphenylamin und Santoquin auf Äpfeln. Diese beiden Wirkstoffe werden mit Essigester in alkalischem Milieu extrahiert, auf einer 12 m OV-73 Glaskapillarsäule chromatographiert und mit dem AFID bestimmt. Die Nachweisgrenzen betragen für Diphenylamin 0,05 ppm und für Santoquin 0,1 ppm und die Wiederfindungsraten liegen bei 92 bzw. 76%.

Résumé

Une méthode simple d'analyse est décrite pour la détermination rapide de diphénylamine et de santoquine, substances empêchant de brunir la pelure des pommes. Ces deux substances actives sont extraites en milieu alcalin avec de l'acétate d'éthyle. Les extraits sont chromatographiés sur une colonne capillaire en verre et déterminés avec l'AFID. La limite de détection pour le diphénylamine est de 0,05 ppm et pour la santoquine de 0,1 ppm. Le degré de recouvrement est respectivement de 92% et de 76%.

Summary

A simple method for a rapid determination of diphenylamine and santoquine residues on apples is described. These two chemicals are used to prevent scald on the fruits. They are extrated under alkaline conditions with ethylacetate and analysed by capillary GC on a persilylated OV-73 column and AFID. The detection limits are 0.05 ppm for diphenylamine and 0.1 ppm for santoquine. The recoveries are 92% and 76% respectively.

Literatur

1. Methodensammlung zur Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln Methode 500: Ethoxyquin. Verlag Chemie, Weinheim, New York 1979.

2. *Weilenmann, H. R., Hurter, J., Stoll K.* und *Temperli A.:* Quantitative Bestimmung von Santoquin an Äpfeln mit Hilfe der Fluoreszenzspektrophotometrie und Dünnschichtchromatographie. Lebensm. Wiss. Technol. **5**, 106–107 (1972).
3. *Ernst, G. F.* and *Verveld-Röder, S. Y.:* High-performance liquid chromatographic analysis of ethoxyquin in apples. J. Chromatog. **174**, 269–271 (1979).
4. *Allen, J. G.* and *Hall, Kathleen J.:* Methods for the determination of diphenylamine residues in apples. J. Agric. Food Chem. **28**, 255–258 (1980).

Ch. Wäfler
O. Wüest
Dr. W. Meier
Kantonales Laboratorium
Postfach
CH-8030 Zürich