

Die Bestimmung von zinnorganischen Rückständen in Gemüse, Obst und Trinkwasser mit AAS und Dünnschichtchromatografie = The determination of organotin residues in vegetables, fruits and tap water with AAS and

Author(en): Leuenberger, Urs / Gauch, Roland / Rieder, Konrad

TLC

Objekttyp: Article

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

Band (Jahr): **85 (1994)**

Heft 6

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982778>

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.

Die Bestimmung von zinnorganischen Rückständen in Gemüse, Obst und Trinkwasser mit AAS und Dünnschichtchromatografie*

The Determination of Organotin Residues in Vegetables, Fruits and Tap Water with AAS and TLC

Key words: Organotin, Residue, TLC, AAS, Food

Urs Leuenberger, Roland Gauch, Konrad Rieder und Urs Müller
Kantonales Laboratorium Bern, Bern

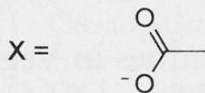
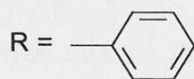
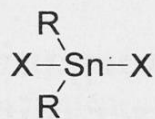
Einleitung

Organozinnverbindungen (Abb. 1) zeigen unterschiedliche biologische Aktivität und werden in der Landwirtschaft hauptsächlich zur Bekämpfung von Pilzwachstum und als Biozide verwendet. Im Pflanzenschutz werden als Spritzmittel Fungizide vom Typ des Triphenylzinnsalzes und gegen Milben Verbindungen des Typs Tricyclohexylzinnsalz eingesetzt. So sind in der Schweiz Behandlungen von Knollensellerie und von Kartoffeln mit Triphenylzinnacetat mit einer Wartefrist von sechs Wochen zugelassen.

Eine weitere legale Verwendung von Tricyclohexylverbindungen ist bei Kern- und Steinobst gegen Spinnmilben mit einer Wartefrist von drei Wochen vorgesehen. Schliesslich darf Fenbutatinoxid gegen Spinnmilben an Gurken und Melonen in Gewächshäusern verwendet werden. Im Ausland sollen diese Wirksubstanzen aber auch im Zuckerrübenbau und in Tomatenkulturen zum Einsatz kommen (1).

Ein grosses Einsatzgebiet dieser Organozinnverbindungen sind die sogenannten Antifoulingfarben: Diese Farben verhindern oder erschweren das Wachstum von lästigen Algen, Bakterien und Pilzen am Schiffsboden. Um ihre Wirksamkeit beizubehalten, müssen die Anstriche häufig erneuert werden. Dem Zweck entsprechend sind die Wirkstoffe Tributylzinn und Triphenylzinn hochaktive Gifte für Wasserlebewesen und sind je nach Produkt bis zu 18% in den Unterwasserfarben

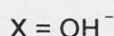
* Vortrag gehalten an der 106. Jahresversammlung der Schweiz. Gesellschaft für Lebensmittel und Umweltchemie, Oberägeri, 9. September 1994



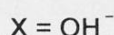
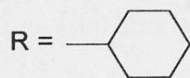
: Fentinacetat



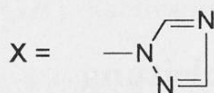
: Fentinchlorid



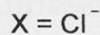
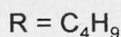
: Fentinhydroxid



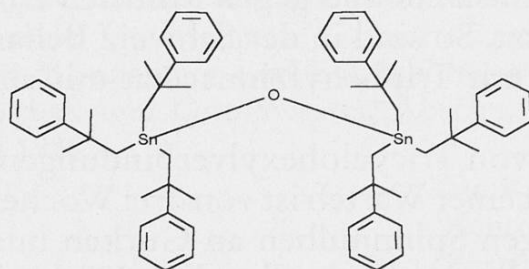
: Cyhexatin



: Azocyclotin



: Tributylzinnchlorid



Fenbutatinoxid

Abb. 1. Organische Zinnverbindungen

enthalten. Sie lösen sich ständig in geringen Mengen aus der Farbe heraus und entfalten so ihre Wirkung.

Wegen der sehr beliebten Anwendung organozinnhaltiger Anstriche erstaunt es daher kaum, dass in den Jachthäfen und deren näherer Umgebung erhöhte Zinngehalte gemessen wurden. So stellte das Seenforschungslaboratorium der EAWAG (Eidg. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz der ETH) Konzentrationen zinnorganischer Verbindungen im Seewasser fest, welche ein Mehrfaches über dem entsprechenden Toleranzwert für Trinkwasser liegen (2). Trinkwasser, auch wenn es aus Seewasser aufbereitet wird, darf nach schweizeri-

scher Gesetzgebung hinsichtlich Pestizidrückständen den Toleranzwert von 0,1 µg/l nicht überschreiten.

In der Forstwirtschaft wird diese Substanzklasse ebenfalls erfolgreich zur prophylaktischen Holzkonservierung gegen Fäulnis verwendet. Daneben werden Diorganozinnverbindungen des Typs R_2SnX_2 als Hitze- und Lichtstabilisatoren für PVC, Lebensmittelpackungsmaterialien und Polyurethanschäume eingesetzt.

Die Verwendung von zinnorganischen Verbindungen nahm im letzten Jahrzehnt stark zu. Aufgrund der verbreiteten Einsatzmöglichkeiten dieser Wirkstoffe benötigt die Lebensmittelkontrolle Methoden zur Überwachung von zinnhaltigen Rückständen in landwirtschaftlichen Produkten und Trinkwasser. Da uns keine Untersuchungsergebnisse vom schweizerischen Markt bekannt sind und die Analytik nicht sehr geläufig ist, schien uns die Entwicklung einer praxisnahen Methodik gerechtfertigt.

Zinnorganische Verbindungen können *in vitro* wie auch *in vivo* relativ leicht alkyliert und desalkyliert werden. Deshalb dürfen die di- und monosubstituierten Zinnverbindungen als Abbau- und Aufbauprodukte nicht vernachlässigt werden. Im allgemeinen weist der anorganische Rest X einen kleinen Einfluss auf die biologische Aktivität aus.

Die bekannten analytischen Verfahren zur Bestimmung von zinnorganischen Verbindungen beruhen auf *on line* GC/MS bzw. GC/AAS der derivierten Verbindungen (1, 3, 6). Diese aufwendigen Verfahren erlauben tiefere Erfassungsgrenzen als dies für die lebensmittelrechtliche Beurteilung nötig ist. Neben den Trennproblemen bieten diese Substanzen zusätzliche Schwierigkeiten: Markantes Adsorptionsverhalten an verschiedenen Kunststoffen verlangt eine ausschliessliche Verwendung von Glas. Last but not least gilt es, die gesetzlichen Höchstwerte zu beachten, die bezüglich der Nachweisgrenzen hinreichend empfindlich zu unterbieten sind.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass sich die vorliegende Analytik ausschliesslich an den lebensmittelgesetzlichen Höchstwerten orientiert. Ökotoxikologische Aspekte werden hierbei ausser acht gelassen. Die Toxizität gegenüber der aquatischen Fauna ist so hoch, dass ein tieferer Erfassungsbereich als bei lebensmittelrechtlicher Beurteilung nötig ist. Diese Tatsache erfordert ein anderes, aufwendigeres analytisches Vorgehen, bei welchem die derivatisierten Zinnverbindungen mittels *on line* GC-AAS beziehungsweise GC-MS getrennt und quantifiziert werden müssen.

Das vorliegende analytische Vorgehen basiert auf vergleichsweise höheren Nachweisgrenzen; es erlaubt jedoch immer noch eine Beurteilung der untersuchten Lebensmittel hinsichtlich der Höchstwerte gemäss der schweizerischen Verordnung über Fremd- und Inhaltsstoffe in Lebensmitteln (FIV). Diese Werte bewegen sich in dem in Tabelle 1 angegebenen Bereich.

Unter Berücksichtigung der diskutierten Aspekte stellten wir uns als erstes die Frage, wie das gesamte organisch gebundene Zinn – ohne freies anorganisches Zinnion – auf einfache Weise als Summenparameter mit Vortestcharakter bestimmt werden kann. Falls dieser Test Gehalte unter den gesetzlichen Höchstwerten liefert, erübrigen sich weitere Abklärungen zur Bestimmung und Quantifizierung einzel-

ner Wirkstoffe. Als zweite Frage galt es abzuklären, mit welcher einfachen Chromatografie die diskutierten Zinnverbindungen aufgetrennt und quantifiziert werden können.

Tabelle 1. Höchstwerte zinnorganischer Wirkstoffe der schweizerischen Verordnung über Fremd- und Inhaltsstoffe in Lebensmitteln (Stand 5. 8. 91)

		Toleranzwert	Grenzwert
Fentin	Kartoffeln	50 µg/kg	
	Sellerie	50 µg/kg	
	Trinkwasser	0,1 µg/kg	
Cyhexatin und Azocyclotin	Kiwi ganz		3000 µg/kg
	Kiwi-Fleisch		200 µg/kg
	Obst	1500 µg/kg	
	Gemüse	1000 µg/kg	
	Trinkwasser	0,1 µg/kg	
Fenbutatinoxid	Obst	1500 µg/kg	
	Gurken	200 µg/kg	
	Trinkwasser	0,1 µg/kg	

Analytik

Bestimmung des extrahierbaren Gesamtzinngehaltes mit AAS

Um einen Grossteil aller Proben mit einem hinreichend tiefen Gehalt an zinnorganischen Verbindungen rasch erfassen zu können, wählten wir die Bestimmung des extrahierbaren Gesamtzinngehaltes. Mit diesem Vorgehen wird das allfällig vorhandene freie anorganische Zinn nicht erfasst. Die einzelnen Aufarbeitungsschritte sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

1 ml dieses Rohextraktes wird für das AAS-Screening gemäss den Bedingungen in Tabelle 3 verwendet, weitere 2 ml sind nach positivem Befund für die quantitative dünnschichtchromatografische Trennung reserviert. Die Vergleichslösung enthält 400 ng Fenbutatinoxid/ml gelöst in 2-Propanol. Dies entspricht ca. 230 µg Fenbutatinoxid/kg Probe oder ca. 170 µg Fentinchlorid oder Cyhexatin/kg Probe. Abbildung 2 zeigt ein typisches AAS-Spektrum eines Sellerieextraktes, welcher 60 µg Fentin/kg Probe aufweist. Als potentiell zinnhaltig sind Extrakte zu beurteilen, deren Flächenwert ca. 15% höher ist als derjenige des gemessenen Blindwertes. Dies entspricht einer ungefähren Nachweisgrenze von ca. 10 µg/kg.

Tabelle 2. Die Aufarbeitung von Früchten und Gemüsen zur AAS-Bestimmung

1.	Homogenisieren
1.1.	zerkleinern der Probe mit Handmixer
1.2.	homogenisieren mit Stabmixer (z. B. Polytron)
2.	Lösen
2.1.	40 g Homogenat + 40 ml 2-Propanol + 1 ml HCl 25%
2.2.	schütteln und Volumen bestimmen
2.3.	15 min im Ultraschallbad
2.4.	filtrieren durch Watte filtrieren
3.	Reinigen
3.1.	ausschütten von 1/4 (ca. 20 ml, entspricht 10 g Probe) + 120 ml Diethylether verwerfen der wässrigen Phase
3.2.	waschen der Etherphase 1x mit 5 ml H ₂ O und 2x mit 10 ml 1m NaOH
3.3.	Etherphase 2x mit 10 ml H ₂ O neutral waschen
3.4.	trocknen der Etherphase
4.	Aufkonzentrieren
4.1.	eindampfen des Etherextraktes bei 45 °C zur Trockne
4.2.	überführen des Rückstandes mit CH ₂ Cl ₂ /2-Propanol (1+1) in 10-ml-Glas
4.3.	Lösungsmittel mit N ₂ abdampfen
4.4.	lösen des Rückstandes in 4,0 ml 2-Propanol (= Rohextrakt)

Bestimmung der extrahierbaren Zinnverbindungen mit DC

Falls nun die AAS-Bestimmung ein positives Resultat ergibt, wird ein weiterer Teil des Rohextraktes einer quantitativen dünn-schichtchromatografischen Bestimmung zugeführt. Zu diesem Zwecke werden 2 ml Extrakt einer zusätzlichen Reinigung gemäss Tabelle 4 zugeführt. Vor dem Schritt 2 müssen allfällige zinnhaltige Verunreinigungen im Kieselgel herausgewaschen werden. Die anschliessende Trennung der drei zur Diskussion stehenden Substanzen mit DC erwies sich als problematisch und erfolgt nach den in Tabelle 5 beschriebenen DC-Bedingungen.

In einem ersten Trennsystem trennt *Fentin* von *Cyhexatin* und *Fenbutatin* ab. In einem weiteren System kann *Cyhexatin* von *Fentin* und *Fenbutatin*oxid abgetrennt werden. *Fenbutatin*oxid selber kann letztlich in einem dritten System ebenfalls identifiziert werden. Zur Detektion wird die DC-Platte während 3 Std. mit

Tabelle 3. AAS-Bedingungen zur Messung von zinnhaltigen Extrakten

AAS-Modell Perkin Elmer 5000 mit HGA-500 Programmer	
Matrix-Modifizier	2,5% NH ₄ H ₂ PO ₄ + 0,25% Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
Dosierung	3x messen von: 20 µl Probelösung 10 µl Modifizier
Kalibration	Integrationszeit: 4 s
Monochromator	Lampe: Sn-EDL Lampenleistung: 6,5 Watt Wellenlänge: 286,3 nm Spaltbreite: L 0,7 nm
Signal	3AVG (Wiederholungen) Peak area (Auswertung der Peakfläche) Rec abs
Mode	Graphics Resultat: Peakfläche
Schutzgas	Argon
Temperaturprogramm	90 °C in 1 s, 15 s hold 150 °C in 55 s, 5 s hold 350 °C in 5 s, 15 s hold 800 °C in 5 s, 21 s hold 800 °C in 1 s, 3 s hold 2500 °C in 1 s, 5 s hold/read 2650 °C in 1 s, 2 s hold (Reinigungsschritt) 20 °C in 1 s, 10 s hold

Tabelle 4. Zusatzreinigung für Extrakte zur Dünnschichtchromatografie

1.	Rohextrakt
1.1.	eindampfen von 2 ml Rohextrakt mit N ₂
1.2.	lösen in 0,5 ml n-Pentan/Eisessig (95+5)
2.	Kieselgelsäule
2.1.	einfüllen von 1,2 g Kieselgel in 6-ml-Glassäule (Macherey-Nagel)
2.2.	waschen mit 5 ml n-Pentan/Eisessig (95+5)
2.3.	aufgeben des 0,5-ml-Extraktes
2.4.	eluiere mit n-Pentan/Eisessig (95+5) bis 8 ml Eluat vorhanden
3.	DC-Extrakt
3.1.	abdampfen des Lösungsmittels mit N ₂ bei 55 °C lösen in 400 µl CH ₂ Cl ₂ /2-Propanol (1+1) = DC-Extrakt

UV-Licht von 254 nm bestrahlt und anschliessend während 3 Sekunden in Morin-Tauchlösung behandelt. Auf diese Weise können die Zinnverbindungen mit einer Fluoreszenzmessung bei 366 nm Exzitation und bei 500 nm Emission ausgemessen werden. Die Eichkurve ist im Bereich von 50 bis 1000 ng pro Fleck nahezu linear. Abbildung 3 zeigt Extrakte, welche mit Laufmittel 1 aufgetrennt wurden.

Bei Proben mit störender Matrix kann eine fragliche DC-Zone ohne UV-Bestrahlung und Morin-Nachweis mit der Absaug-Elutionsvorrichtung (Abb. 4) abgehoben und erneut einer Dünnschichtchromatografie zugeführt werden. Falls erforderlich, kann eine DC-Zone ebenfalls einer AAS-Zinnbestimmung unterworfen werden. In der Regel dürfte dies jedoch kaum notwendig sein, da extrahierbare Zinnverbindungen, detektiert mit AAS und getrennt auf DC mit einem substanzspezifischen R_f -Wert, hinreichend selektiv erfasst werden können.

Die in der landwirtschaftlichen Produktion verwendeten Wirkstoffe, von welchen bis jetzt die Rede war, sind recht unpolar und lassen sich mit Ether gut aus der wässrigen Phase isolieren. Im Gegensatz zu diesem günstigen Extraktionsverhalten sind die in den Antifoulingfarben verwendeten Zinnverbindungen wesentlich polarer. Aus diesem Grunde müssen die aliphatischen Zinnverbindungen nach

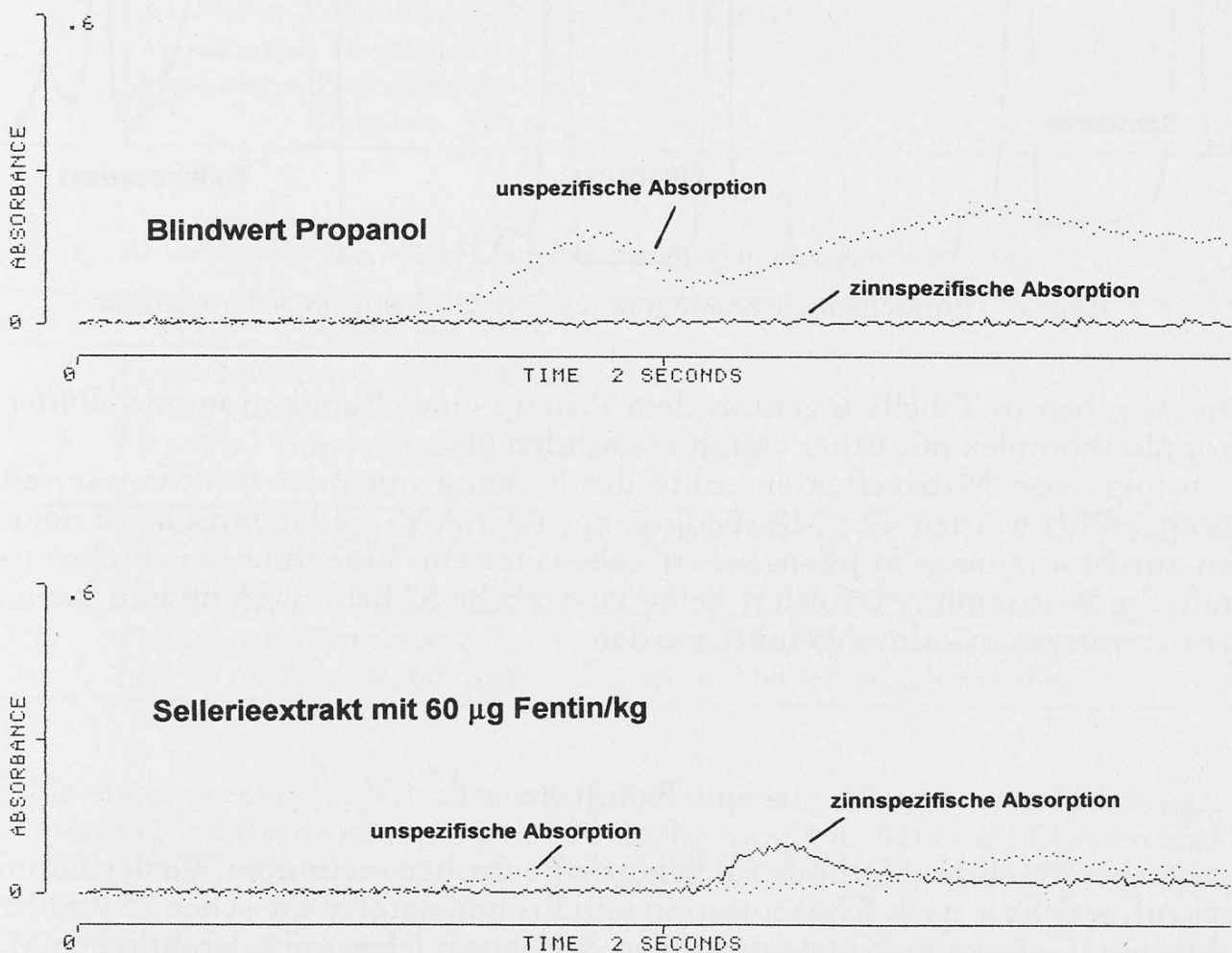


Abb. 2. AAS-Spektren von organozinnhaltigen Extrakten

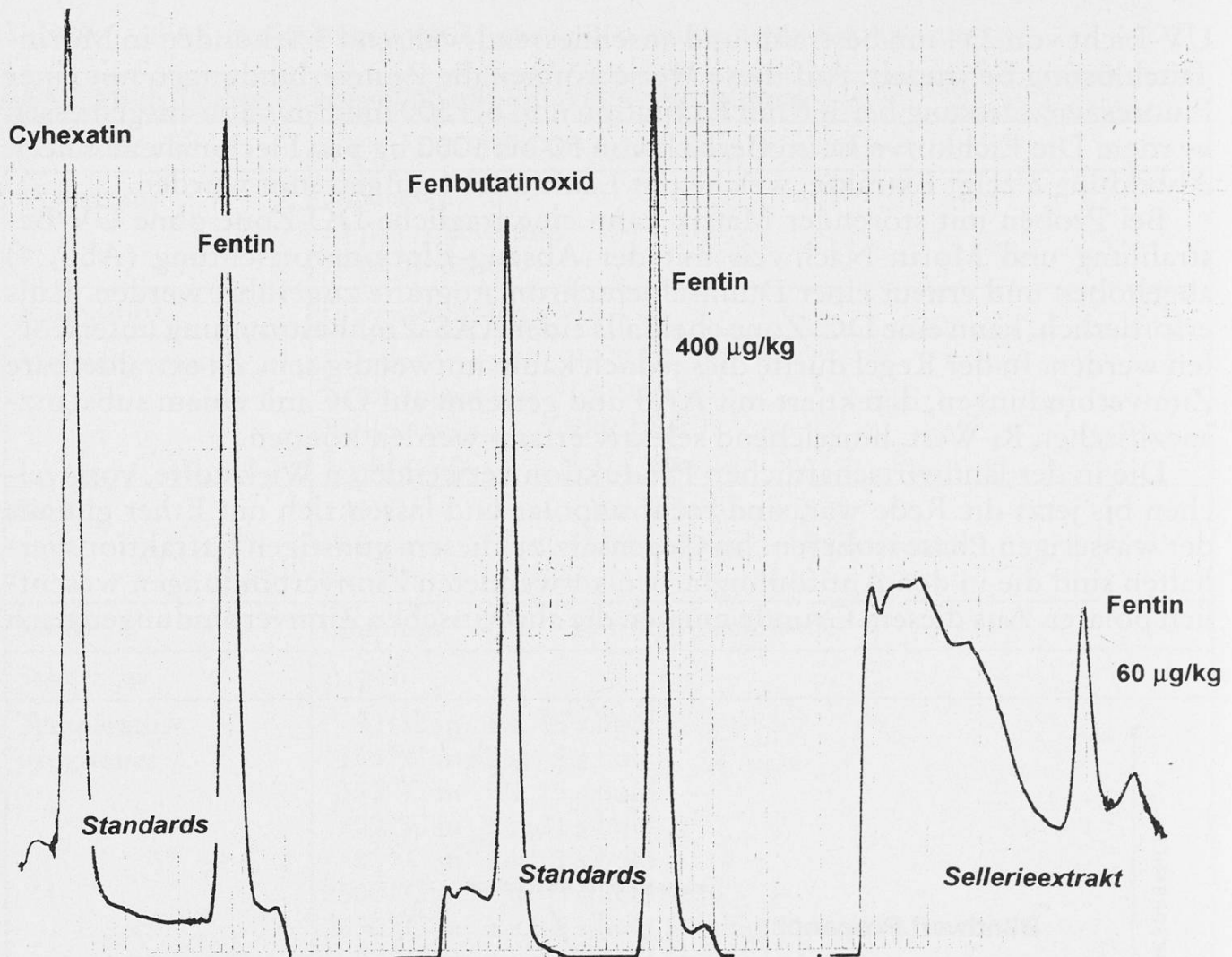


Abb. 3. Dünnschichtchromatogramme von zinnhaltigem Sellerieextrakt

den Angaben in Tabelle 6 gemäss dem Prinzip einer Publikation von Müller als Tropolonkomplex mit Ether extrahiert werden (4).

Infolge von Matrixeffekten sollte die Eichung mit dem Additionsverfahren durchgeführt werden. Die Messbedingungen der AAS sind identisch mit denjenigen zur Bestimmung in pflanzlichen Lebensmitteln. Eine dünnschichtchromatografische Bestimmung erfordert keine zusätzliche Säulenreinigung und kann mit dem Trennsystem 2 durchgeführt werden.

Resultate

Die beschriebene Methode für pflanzliche Proben weist eine Wiederfindungsrate auf, welche je nach Konzentration und Probenmaterial zwischen 75 und 100% schwankt. Gemessene Konzentrationen, welche zu lebensmittelrechtlichen Massnahmen führen, sind aus diesem Grunde mit einem Additionsversuch abzusichern.

Tabelle 5. Trennsysteme zur Dünnschichtchromatografie

Dünnschichtchromatografie	
40 µl DC-Extrakt 20 µl Standard Cyhexatin und Fentinchlorid 20 µl Standard Fenbutatinoxid und Fentinchlorid	
1	MeCN + MeOH + H ₂ O + HAc + LiCl 13 + 10 + 2 0,5 0,1 g R _f -Werte: Cyhexatin 0,55; Fenbutatinoxid: 0,55; Fentin: 0,78
2	n-Pentan + HAc 95 + 5 R _f -Werte: Cyhexatin 0,6; Fenbutatinoxid und Fentin: 0,45 Tributylzinn: 0,5; Dibutylzinn: 0,25; Monobutylzinn: 0
3	MeCN + H ₂ O + HAc 23 + 2 + 0,5 R _f -Werte: Cyhexatin 0,54; Fenbutatinoxid 0,55–0,65; Fentin: 0,82
DC-Nachweis: 3 h UV-Licht 254 nm 3 s Morin-Tauchlösung (50 mg/100 ml EtOH) Messen nach 10–20 min Hg-Lampe Exzitation 366 nm Emission 500 nm	

Tabelle 6. Aufarbeitung von Wasser zur Bestimmung des Organozinngehaltes

Reinigen und Aufkonzentrieren	
1.	ausschütteln von 500 ml Wasser + 120 ml Diethylether + 1 ml Tropolonlösung (10 mg/ml Ether) verwerfen der wässrigen Phase
2.	Ether abdampfen und Rückstand in 0,4 ml MeOH/H ₂ O (1+3) aufnehmen
3.	ausschütteln mit 2 ml n-Pentan, wässrige Phase verwerfen
4.	1,8 ml n-Pentan abdampfen und in 0,2 ml MeOH aufnehmen (AAS) 1,8 ml n-Pentan abdampfen und in 0,1 ml MeOH aufnehmen (DC)

Die Nachweisgrenze des Verfahrens liegt bei ungefähr 10 µg Zinnverbindung/kg, eine quantitative Bestimmung ist ab 100 µg/kg möglich. Bei einer Konzentration von 500 µg/kg konnte eine relative Standardabweichung von ca. 7% gemessen werden.

Über den Zeitraum eines Jahres wurden diejenigen pflanzlichen Produkte überwacht, für die eine Behandlung vorgesehen und Höchstwerte definiert sind. So

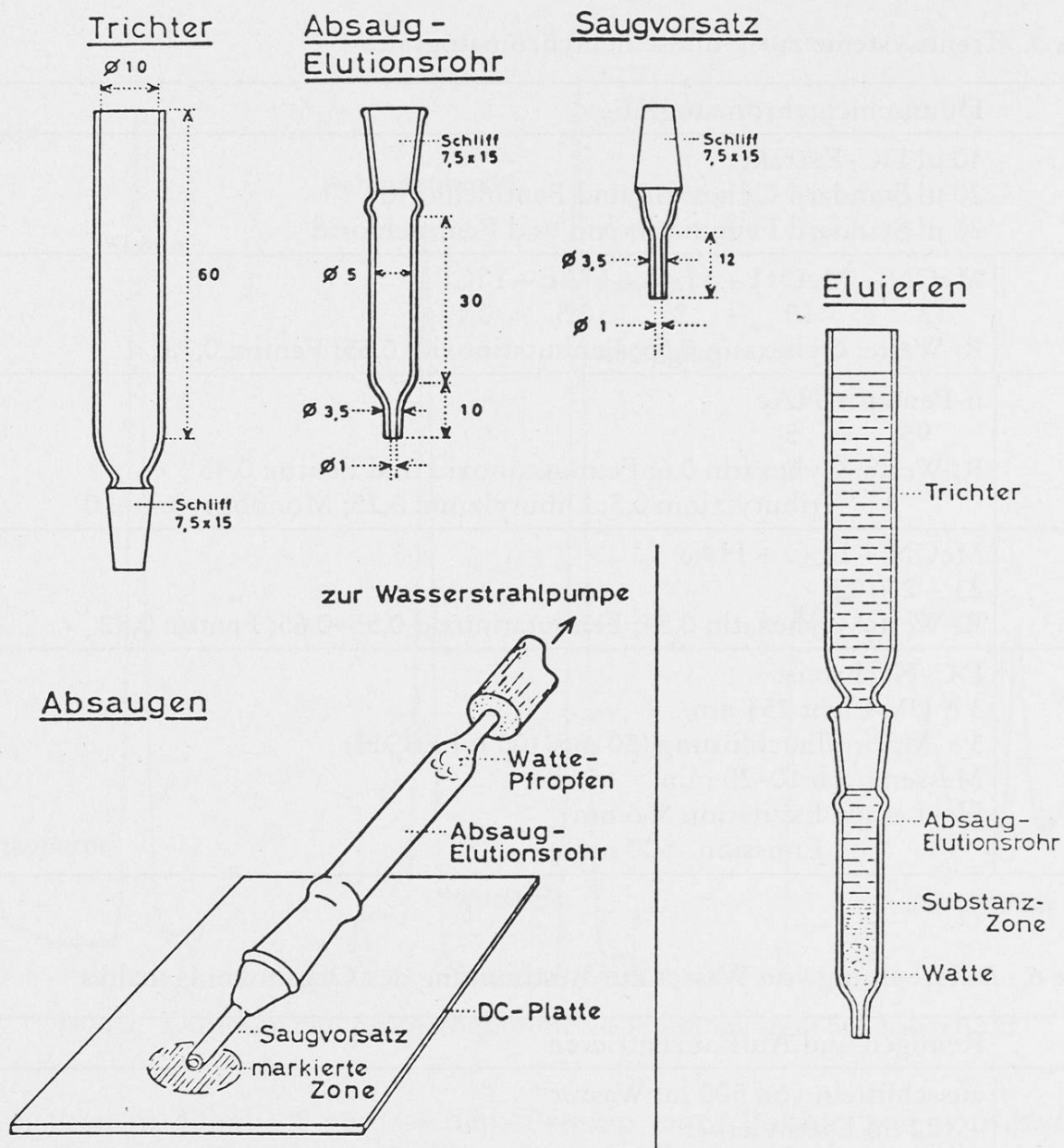


Abb. 4. Absaug-Elutionsvorrichtung für die Dünnschichtchromatografie

wurden insgesamt 75 Proben Kartoffeln, Trauben, Melonen, Sellerie und Gurken untersucht. In einer Traubenprobe konnten $300 \mu\text{g}$ Fenbutatinoxid/kg nachgewiesen werden, was 20% des Toleranzwertes darstellt. Auch in Sellerie konnten wir $60 \mu\text{g}$ Fentin/kg nachweisen, was 120% des Toleranzwertes entspricht.

In weiteren 5 Proben Sellerie und einer Probe Kartoffeln wiesen eindeutige Spuren von organischen extrahierbaren Zinnverbindungen auf eine Behandlung hin; die Konzentrationen waren jedoch zu gering, um eine dünn-schichtchromatografische Differenzierung vornehmen zu können. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass unter Berücksichtigung der Messfehler alle untersuchten Proben den gesetzlichen Anforderungen genügten. Weitere Untersuchungen an anderen Pro-

dukten sollen zeigen, ob diese Substanzklasse auch verbotenerweise eingesetzt wird.

Bei der Bestimmung von Tributylzinn in Wasser liegt die Nachweisgrenze bei ca. 5–10 ng/l, eine Trennung mit DC lässt sich ab 100 ng/l durchführen. Damit gestattet es diese Methode, Trinkwasser wie auch pflanzliche Lebensmittel hinsichtlich der diskutierten Rückstände lebensmittelrechtlich zu beurteilen.

Alkylzinnverbindungen weisen ein starkes Adsorptionsverhalten im Boden auf (5). Bei normaler Anwendung dieser Pestizide ist eher mit Rückständen im Boden und kaum im Trinkwasser zu rechnen. Erste Resultate ergaben jedoch, dass Trinkwasserfassungen in der Nähe von Holzbearbeitungsplätzen trotzdem messbare Konzentrationen von Alkylzinnverbindungen enthalten können. Im Vordergrund des Interesses liegen aber Seewasserwerke, bei denen keine natürliche Filtration im Ausmasse einer Grundwasser- oder Quelfassung vorliegt. In Übereinstimmung mit Resultaten von analogen Probenahmestellen in Schweizer Seen von Müller (6) aus der Forschungsanstalt Wädenswil fanden wir im Bielersee beim Einlauf des Seewasserwerkes Tributylzinngelalte in der Grössenordnung von 10–15 ng/l Wasser. Nach der Aufbereitung im Werk lag der Gehalt in derselben Grössenordnung wie im See selber. Im Vergleich zu Grund- und Quelfwasser der Versorgung der Stadt Bern mit einer Konzentration von weniger als 5 ng Tributylzinn/l sind diese Werte eindeutig erhöht. In Anbetracht des 5- bis 10mal höheren Toleranzwertes sind diese Gehalte jedoch als unkritisch zu beurteilen.

Dank

Dem in der Zwischenzeit verstorbenen *H.P. Bähler* sei für seine wertvolle Arbeit an der Entwicklung dieser Methodik herzlich gedankt.

Zusammenfassung

Es wird eine Methodik vorgestellt, welche es erlaubt, zinnorganische Rückstände in Obst, Gemüse und Trinkwasser in einem ersten Schritt mit Hilfe von AAS einfach zu erfassen (Screening). Eine Differenzierung der einzelnen Wirkstoffe kann in einem zweiten Schritt mit Hilfe der Dünnschichtchromatografie durchgeführt werden. Die Empfindlichkeit der Methode gestattet es, die Gehalte anhand der gesetzlichen Höchstwerte zu beurteilen. Es werden erste Resultate von Marktproben präsentiert.

Résumé

La méthode décrite permet de déterminer sélectivement des traces de pesticides organo-zinns dans les fruits, les légumes et l'eau potable. Le premier pas consiste dans le dosage spectroscopique d'absorption atomique (screening). La séparation quantitative sur couche mince dans un deuxième pas est assez sensible pour permettre un jugement quant à la conformité aux lois suisses. Les premiers résultats obtenus sur des denrées alimentaires sont présentés.

Summary

The present method allows in a first step the selective determination of minute quantities of extractable organotin residues in fruits, vegetables and tap water by AAS (screening). A second step separates the single compounds by TLC. The sensitivity is high enough to check compliance with the Swiss legislation. Preliminary results obtained on food samples are presented.

Literatur

1. *Woidich, H. und Pfannhauser, W.*: Dünnschichtchromatografische Trennung und quantitative Direktauswertung einiger zinnorganischer Verbindungen. *Z. Lebensm. Unters.-Forsch.* **162**, 49–54 (1976).
2. *Fent, K. and Hunn, J.*: Phenyltins in water, sediment and biota of freshwater marinas. *Env. Sci. and Technol.* **25**, 956–963 (1991).
3. *Müller, M.D.*: Comprehensive trace level determination of organotin compounds in environmental samples using high-resolution gas chromatography with flame photometric detection. *Anal. Chem.* **59**, 617–623 (1987).
4. *Müller, M.D.*: Occurrence of organotins in municipal wastewater and sewage sludge and behavior in a treatment plant. *Environ. Science and Technol.* **25**, 489–493 (1991).
5. *Müller, M.D. and Bosshard, H.P.*: Degradation and residues of cyclohexyltin compounds in orchard soil following field application of cyhexatin. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **38**, 627–633 (1987).
6. *Müller, M.D.*: Tributyltin detection at trace levels in water and sediments using GC with flame-photometric detection and GC-MS. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **317**, 32–36 (1984).

Dr. Urs Leuenberger
Roland Gauch
Dr. Konrad Rieder
Dr. Urs Müller
Kantonales Laboratorium
Postfach
CH-3000 Bern 9