

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 38 (1947)

Heft: 6

Artikel: Die Bestimmung des "Geigy 33" in Mahlprodukten und das Verhalten des Insektizids beim Mahlprozess

Autor: Adam, F. / Zust, A.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983041>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 16.02.2025

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

Die Bestimmung des „Geigy 33“ in Mahlprodukten und das Verhalten des Insektizids beim Mahlprozess

Von *F. Adam* und *A. Züst*
(Kantonales Laboratorium Luzern)

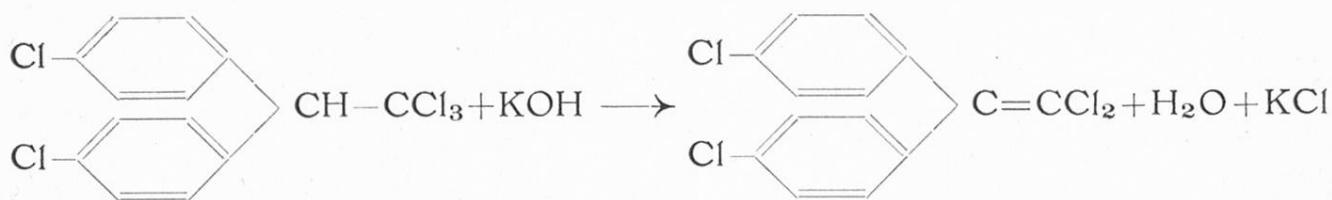
Auf Ansuchen einer Kundenmühle im Kanton Luzern hatten wir uns mit der Frage zu befassen, ob und inwieweit das Schädlingsbekämpfungsmittel «Geigy 33» beim Vermahlen von mit diesem Mittel behandelten Weizen ins Mehl übergehe. Obwohl vorher bereits in einer Basler Grossmühle diesbezügliche Versuche gemacht worden waren, schien der Versuch hier von Interesse, da es sich um eine gegenüber der genannten Mühle einfacher eingerichtete Anlage handelte.

Bestimmung des DDT in «Geigy 33»

Vorgängig der Bestimmung wurde der Gehalt des «Geigy 33» an DDT bestimmt. Bekanntlich beruht die Wirksamkeit der DDT-Präparate in erster Linie auf ihrem Gehalt an p,p'-DDT, dem Dichlordiphenyltrichlormethylmethan. Die wirksame p,p'-Verbindung, die in technischen Produkten ca. 75 % des Gesamt-DDT ausmacht, ist daneben vor allem noch vom o,p-Isomeren begleitet. Die Eigenschaft dieser Verbindungen, durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge unter bestimmten Bedingungen 1 Mol Salzsäure abzuspalten, gestattet nun die quantitative Bestimmung eines DDT-haltigen Insektizides an Wirksubstanz. Allerdings wird dabei sowohl das p,p-DDT als auch die o,p-Verbindung erfasst, so dass der ermittelte Wert nicht den Gehalt an eigentlicher Wirksubstanz wiedergibt, sondern den an Gesamt-DDT. Die Handelsprodukte werden auch, internationalem Usus entsprechend, nach ihrem Gehalt an Gesamt-DDT deklariert, wobei der Anteil an wirksamer p,p-Verbindung als durchschnittlich 80 % vorausgesetzt wird. Gemäss einer Mitteilung des analytischen Laboratoriums der Firma Geigy wird die Bestimmung folgendermassen ausgeführt:

Ca. 5 g «Geigy 33» werden mit 25 cm³ 96%igem Alkohol geschüttelt, hierauf mit 25 cm³ 0,5n-alkoholischer Kalilauge auf dem siedenden Wasserbad während genau 10 Minuten erhitzt (vom Siedebeginn an gerechnet). Nachher verdünnt man mit 50 cm³ Wasser, säuert mit 10 cm³ 20%iger Salpetersäure an, setzt genau 20 cm³ 0,1n-Silbernitrat zu, erwärmt noch kurze Zeit auf dem Wasserbad bis zur Zusammenballung des Niederschlages und titriert nach dem Abkühlen mit Rhodanid zurück. Gleichzeitig wird, um eventuell freies Chlor-Ion festzustellen, ein Leerversuch mit «Geigy 33» angesetzt, ohne jedoch dabei zu verseifen.

Da das Molekulargewicht des DDT 354,5 beträgt, so entspricht 1 cm³ 0,1n-Silbernitrat gemäss Reaktionsgleichung



35,5 mg DDT. Nach dieser Methode fanden wir in dem beim eingangs erwähnten Versuch verwendeten «Geigy 33» 9,94 % DDT.

In gleicher Weise versuchten wir nun das DDT in den Getreidekörnern und in Mahlprodukten mengenmässig zu erfassen, indem die Methode zunächst an selbst hergestellten Mischungen von Getreide, resp. Mehl mit DDT auf ihre Eignung geprüft wurde. Zu diesem Zwecke wurden genau abgewogene Mengen Untersuchungsmaterial mit niedrig siedendem Petroläther während 4 Stunden im Soxhletapparat extrahiert. Die nach dem Abdampfen des Äthers verbleibenden Rückstände wurden mit 0,5n-alkoholischer Kalilauge bei Anwendung verschiedener Erhitzungszeiten auf dem Wasserbad verseift. Die mit Wasser verdünnten Seifenlösungen wurden mit Salpetersäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt, um die Fettsäuren zu entfernen. In der wässrigen Phase wurde hierauf nach obiger Methode der Chlor-Iongehalt bestimmt und auf DDT umgerechnet. Daneben wurde ein Blindversuch mit reinem Getreide, resp. Mahlprodukt ausgeführt, um etwa vorhandenes freies Chlorid in Abzug bringen zu können.

Diese Arbeitsweise stiess jedoch auf bedeutende Schwierigkeiten:

1. Bei den sehr kleinen Gehalten an DDT, die im Mehl und in den Mahlprodukten zu erwarten sind, ergeben sich natürlich sehr kleine Titrationswerte. Dadurch wird die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gering, der Fehler zu hoch.

2. Damit das Getreidefett keine Spuren DDT der Verseifung entziehen kann, muss dasselbe mitverseift werden. Das bedingt eine wesentlich höhere Verseifungsdauer als bei der Bestimmung des DDT in «Geigy 33». Nun zeigte sich, dass auch der Chlor-Iongehalt mit zunehmender Verseifungsdauer anstieg, so dass angenommen werden musste, dass durch längeres Erhitzen aus dem DDT mehr als 1 Mol Salzsäure abgespalten werde. Die so gefundenen Werte für DDT lagen deshalb meistens über der zugesetzten Menge. Auf Anraten der Firma Geigy gingen wir daher für die quantitative Bestimmung des DDT in Getreide und Mahlprodukten zur kolorimetrischen Methode über, aufbauend auf der Tatsache, dass DDT nach vorheriger Überführung in die Tetranitroverbindung mit Natriummethylat einen blauen Farbstoff liefert¹. Diese Methode ist infolge der hohen Farbintensität empfindlicher und genauer und, was besonders wertvoll und wesentlich ist, spezifisch. Im übrigen ist sie aber bedeutend zeitrauben-

der, namentlich deshalb, weil die Vergleichsproben in genau gleicher Weise behandelt werden müssen und weil die Genauigkeit der Bestimmung sofort stark leidet, wenn die Konzentration zwischen zu bestimmender Probe und Vergleichsprobe bedeutend voneinander abweicht. Die Farben sind in solchen Fällen nicht mehr vergleichbar. Zudem sind die Farben nicht beständig, sie verblassen in kurzer Zeit. Daher müssen immer mehrere Vergleichsproben durch die Untersuchung mitgeschleppt werden, um so die Gefahr von Wiederholungen möglichst auszuschalten, die dann besonders gross ist, wenn im zu untersuchenden Produkt der Gehalt an DDT nicht schon annähernd bekannt ist.

Bei der kolorimetrischen Bestimmung wurde wie folgt vorgegangen. In Anlehnung an die Methode *Mohler* bei der Nitrierung der Benzoesäure wurde der nach dem Verdampfen des Petroläthers verbleibende Rückstand im Reagenzglas mit 0,2 g Kalisalpeter und 2 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt und dann 20 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt. Dabei trat aber eine braun-schwarze Färbung auf, herrührend von verkohlten organischen Substanzen, die sowohl aus den Getreidekörnern als auch aus dem Mehl extrahiert worden waren. Vorgängig der Nitrierung mussten deshalb die Auszüge von den störenden Nebensubstanzen befreit werden. Zu diesem Zwecke wurden die Petrolätherauszüge chromatographiert, indem sie durch eine Aluminiumoxydschicht filtriert wurden, unter Bedingungen, die experimentell als optimal ermittelt worden waren. Diese Bedingungen umfassen die Beschaffenheit des Aluminiumoxyds, die Höhe der Adsorptionsschicht und die Menge und die Durchlaufzeit der zu bestimmenden Lösung.

Da das standardisierte Aluminiumoxyd nach *Brockmann* von *Merck* nicht mehr erhältlich war, benützten wir zunächst gewöhnliches Aluminiumoxyd des Handels, jedoch ohne Erfolg. Hingegen schien das von der CIBA in den Handel gebrachte «Aluminiumoxyd für chromatographische Zwecke» zum gewünschten Ziel zu führen. Versuchsweise wurde nun mit Auszügen aus je 10 g Mehl oder 15 g Getreide mit bekanntem Gehalt an DDT die erforderliche Höhe der Aluminiumoxydschicht ermittelt. Die Petrolätherauszüge wurden unter gewöhnlichem Druck filtriert, nachdem sie vorerst auf ca. 20 cm³ abdestilliert worden waren. Die Filtration erfolgte durch eine ungefähr 2 cm weite, unten verengte Röhre, in welcher, auf Glaswolle gestützt, sich das Aluminiumoxyd befand. Nach dem Durchlauf der Extraktlösung wurde die Schicht mit 60—70 cm³ Petroläther nachgewaschen.

Die Versuche ergaben, dass bei den Auszügen aus 15 g Getreide eine Schicht von 3 cm Höhe und 15 mm Durchmesser genügt, um die störenden Stoffe zurückzuhalten, ohne gleichzeitig DDT zu adsorbieren, sofern die erwähnten Bedingungen beim Auswaschen eingehalten werden. Bei Mehl mussten indessen, vor allem infolge des erhöhten Fettgehaltes, doppelt so hohe Filtrierschichten verwendet werden. Doch liess sich auch hier kein Zurückhalten von DDT durch Aluminiumoxyd nachweisen.

Nachdem die Methode in dieser Weise an selbst hergestellten Mischungen von Mehl und Getreide mit DDT auf ihre Eignung geprüft worden war, wurde daran gegangen, die bei unserem Grossversuch in der Mühle Sempach erhaltenen Mahlprodukte auf ihren Gehalt an Insektizid zu untersuchen. Die durch die Vorversuche ausgearbeitete Methode sei zusammenfassend hier angegeben:

15 g Getreide oder 10 g Mahlgut werden im Soxhlet mit niedrig siedendem Petroläther (bis 40°) während 4 Stunden extrahiert. Die erhaltene Lösung wird auf ca. 20 cm³ eingeengt, bei Auszügen aus Getreide durch eine 3 cm hohe, bei Extrakten aus Mahlprodukten durch eine 6 cm hohe Schicht Aluminiumoxyd (Marke CIBA für chromatographische Zwecke) von 15 mm Durchmesser unter gewöhnlichem Druck filtriert. Das Aluminiumoxyd wird mit 60—70 cm³ Petroläther nachgewaschen. Die Filtrate, nun reine Lösungen von DDT in Petroläther, werden zum grössten Teil zunächst in einem Erlenmeyer, dann vollständig in einem geräumigen Reagensglas vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird mit 0,2 g Kalisalpeter und 2 cm³ konzentrierter Schwefelsäure während 20 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt. Die Mischung wird in Wasser gegossen, dreimal ausgeäthert, die Ätherauszüge werden mit n-Natronlauge säurefrei gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und schlussendlich abdestilliert. Der Rückstand wird in 10 cm³ Methylalkohol gelöst und mit 20 cm³ frisch bereiteter 10%iger alkoholischer Natriummethylatlösung versetzt. Die entstehende Blaufärbung wird im *Duboscq*'schen Kolorimeter mit Standardlösungen verglichen. Die Vergleichslösungen stellt man sich jedesmal frisch aus dem zu erwartenden Gehalt annähernd entsprechenden Mengen einer 1%igen Lösung von technischem DDT in Petroläther her, wobei das DDT in oben geschilderter Weise nitriert, ausgeäthert und mit Natriummethylatlösung in den Farbstoff übergeführt wird.

Der Mahlversuch. In der betr. Kundenmühle wurde unter Aufsicht des kantonalen Lebensmittelinspektors ein Posten von 200 kg Weizen mit 200 g «Geigy 33» behandelt und nachher gemahlen, wobei von den einzelnen Stufen des Mahlprozesses Proben entnommen wurden. Die Behandlung wurde so vorgenommen, dass sie den Bedingungen in einer einfachen Kundenmühle einiger-massen gerecht wurde, d. h. der Weizen wurde auf den Boden geleert, das Insektizid darübergestäubt und dann durch gründliches Umschaukeln unter den Weizen gemischt. Der Gehalt an «Geigy 33» sollte also 1 ‰ betragen.

Die entnommenen Proben sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt. Ihr Gehalt an «Geigy 33», erhalten aus dem DDT-Gehalt durch Multiplikation mit 10, ist folgender:

1. Weizen nach der Behandlung mit «Geigy 33»	1,2 ‰
2. Weizen nach Passage des Separators	0,26 ‰
3. Weizen nach Passage der Schälmaschine	0,09 ‰
4. Backmehl	unter 0,03 ‰
5. Weissmehl	unter 0,03 ‰

Die *Abgänge* erhielten folgende Mengen «Geigy 33»:

6. Abgang des Separators	4,5 ‰
7. Abgang der Schälmaschine	5,5 ‰
8. Kleie	0,13 ‰

In der Hauptsache wird also das «Geigy 33» durch Separator und Schälmaschine entfernt. Nach Passage der Schälmaschine waren bereits mehr als 90 % des Insektizids beseitigt. Der Rest geht grossenteils mit der Kleie weg, so dass im Mehl nur noch sehr geringe Mengen zurückbleiben.

Ob nun diese sehr geringen Mengen auch physiologisch bedeutungslos sind — es sind bei der Beurteilung dieser Frage offenbar die Quantitäten an Mehl zu berücksichtigen, die zum Konsum kommen —, ist uns nicht bekannt. Wir möchten daher zur Frage einer generellen Verwendung des Produkts hier nicht Stellung nehmen. Da die Kleie überdies wesentlich höhere Mengen des Insektizids enthält als das Mehl, so ist die Frage der physiologischen Wirkung vom fütterungstechnischen Standpunkt aus vielleicht noch bedeutungsvoller. Auf jeden Fall dürften aber gegen die Verwendung des «Geigy 33» zur Sicherung einzelner gefährdeter Posten von Brotgetreide kaum Bedenken bestehen.

Zusammenfassung

Es werden die Methoden zur quantitativen Bestimmung von DDT in «Geigy 33», Getreide und Mehl beschrieben.

Durch die vorgängig des eigentlichen Mahlprozesses erfolgte Reinigung des Getreides wird das DDT weitaus zum grössten Teil entfernt, so dass im Mehl nur noch geringe Spuren des Insektizides zurückbleiben.

Résumé

Des méthodes de détermination quantitative du DDT dans le «Geigy 33», les céréales et la farine sont décrites.

Par le nettoyage des céréales avant la mouture la plus grande partie du DDT est éliminée, en sorte qu'il n'en reste que des traces minimales dans la farine.

Literatur

¹⁾ Mitt. 38, 157 (1947).