

## Die Bestimmung kleiner Mengen von Schädlingsbekämpfungsmitteln im Wasser

W. LEITHE

Die zunehmende Verwendung von Pflanzenschutzmitteln in der Land- und Forstwirtschaft bringt für Oberflächen- und Grundwässer vermehrte Gefahren einer Verunreinigung durch diese Stoffe mit sich, namentlich dann, wenn die bestehenden Anwendungsvorschriften nicht genau eingehalten wurden. Damit ergibt sich für den Wasser-Analytiker gelegentlich die Aufgabe, niedrige Konzentrationen derartiger Stoffe, die infolge ihrer Wirksamkeit noch Beachtung verdienen, in natürlichen Wässern zu bestimmen. In der vorliegenden Übersicht werden vorzugsweise organisch-chemische Wirkstoffe behandelt, da die Analyse anorganischer Ionen zur normalen Praxis des Wasser-Analytikers gehört.

Die Notwendigkeit der Prüfung eines Wassers auf Schädlingsbekämpfungsmittel wird sich in der Regel auf Grund bereits vorliegender Wahrnehmungen bezüglich einer abnormalen Qualität des Wassers ergeben, welche ihrerseits den einzuschlagenden Analysenweg nahelegen. So wird anders vorzugehen sein, wenn bereits feststeht, daß z. B. eine größere Menge eines bekannten Mittels in das Wasser geraten ist und das Konzentrationsgefälle des Giftes zu verfolgen ist, wieder anders, wenn auf Grund eines nachgewiesenen Fischsterbens die Anwesenheit von Pflanzenschutzmitteln vermutet wird, oder wenn ein auffallender Geruch ihre Gegenwart andeutet.

### Biologische Prüfverfahren

Wo eine entsprechende Einrichtung für biologische Versuche und die Möglichkeit der Anzucht der notwendigen Versuchslebewesen besteht, wird die Untersuchung in vielen Fällen mit einer Prüfung der biologischen Wirkung

des betreffenden Wassers beginnen, einerseits, um Anschluß an eine vorliegende Vermutung oder Feststellung einer toxischen Wirkung auf Nutztiere zu finden, und andererseits, um die methodische Auswahl für die chemische Analyse zu erleichtern. Hier werden solche Tests besonders vorteilhaft sein, die unmittelbar mit dem zu prüfenden Wasser ohne vorhergehende Anreicherung durchgeführt werden können. Es können aber auch Konzentrate (Extrakte, Adsorbate s. u.) eingesetzt werden.

Als Versuchstiere für Insektizide finden unmittelbar im Wasser Daphnien oder Stechmückenlarven (*Aedes*, *Culex*) oder auch Fische Verwendung. Zu beachten ist hierbei die sehr verschiedenartige Wirkung eines Insektizids je nach Versuchstier.

	Parathion	DDT	Endrin	Toxaphen	Aldrin	Lindan
	(E 605)					
LD 50 <i>Daphnia</i> µg/ltr.	1,8	15	39	155	270	720
LD 50 <i>Aedes</i> , <i>Culex</i> µg/ltr.	4,5	35	17	250	17	3
LD 50 Rattentest mg/kg Körpergew.	6,4	250	18	90	39	88

Häufig verwendete Versuchstiere, die nicht im Wasser leben, sind die Taufliege (*Drosophila*), die Stubenfliege und der Kornkäfer. Von dem zu untersuchenden Wasser wird entweder ein Lösungsmittelextrakt oder ein Adsorbat an Aktivkohle (siehe unten) hergestellt und in einer entsprechend großen Oberfläche aufgetragen. In vielen Fällen genügt auch ein portionenweises Eindunsten des zu untersuchenden Wassers auf einem Blatt Filtrierpapier, das dann in den Behälter zu den Versuchstieren eingelegt wird.

Nach bestimmten Zeitabständen werden die toten Versuchstiere gezählt und mit Hilfe von Eichreihen, welche die Beziehung zwischen Dosis und Sterblichkeit ausdrücken, ausgewertet. Zur Ausführung eines Tests an Milch mit Stubenfliegen siehe z. B. WILDBRETT, GANZ, und KIERMEIER<sup>1</sup>).

Der biologische Test kann selektiver gestaltet werden, wenn Insektenstämme zur Verfügung stehen, die gegen bestimmte Insektizide (z. B. Chlorkohlenwasserstoffe) immun sind.

Zum biologischen Test auf Fungizide, insbesondere an Flecken auf Papierchromatogrammen, können Suspensionen geeigneter Pilzsporen (z. B. *Stemphylium consortiale* aus Luzernesamen, auf Biomalzagar-Nährlösung gezüchtet) aufgesprüht und in feuchter Kammer bei 27° C bebrütet werden (WELTZIEN<sup>2</sup>). Fungizide verraten sich je nach Steighöhe (RF-Wert) durch helle Leerflecken auf grauem Mycel. Nachweisgrenzen 0,05—25 µg.

Fungizid	Thiuramdisulfid (Pomarsol, Lutiram)	Dithiocarbamate	Kupfer- oxychlorid	Quecksilber- verb. (Ceresan)
RF-Wert	0,83	0,80	0,22	0,80

Zur Prüfung auf Insektizide der Phosphorsäureestergruppe mit spezifischer Cholinesterase-Hemmungswirkung kann ebenfalls zunächst eine papier- oder dünn-schichtchromatographische Trennung vorgenommen werden. Der Nachweis der Flecken wird mit Hilfe des aufgespritzten Enzyms (aus Blutplasma-konserven und Warmblüterserum) samt Substrat (Acetylcholin) auf Grund des bei Gegenwart des Insektizids gehemmten pH-Abfalls (Entfärbung von Bromthymolblau infolge Bildung von Essigsäure) geführt. Für die reihenweise Durchführung des Tests (ohne papierchromatographische Vortrennung) ist eine von der Fa. Technicon hergestellte Auto-Analyser-Apparatur im Handel (WINTER und FERRARI<sup>3</sup>).

Die biologischen Prüfmethoden sind zwar meist langwierig und erfordern ein vorbereitetes Material an Testlebewesen; dafür führen sie in ihrer Auswertung näher an den eigentlichen Zweck der Untersuchung, nämlich den Nachweis etwaiger Schadwirkungen des Wassers hin.

#### Chemische Trenn- und Nachweismethoden

Methodische Angaben über die im chemischen Laboratorium auszuführenden Bestimmungen von kleinen Mengen organischer Schädlingsbekämpfungsmittel in Wässern sind verhältnismäßig spärlich, jedoch lassen sich viele Erfahrungen aus dem ungemein aktuellen und daher methodisch intensiv bearbeiteten Gebiet der Rückstandsanalyse (Bestimmung von Schädlingsbekämpfungsmittel-Rückständen auf Pflanzenmaterialien) auf die Wasseranalyse übertragen (Lit. siehe I—VI).

Wegen der sehr geringen Wasserlöslichkeit der meisten Schädlingsbekämpfungsmittel — z. B. beträgt die Löslichkeit von Gamma-Hexachlorcyclohexan in Wasser 7 mg/l, von Parathion (E 605) 24 mg/l — wird in der Wasseranalyse zunächst eine Anreicherung der organischen Verunreinigungen angezeigt sein. Hierzu kann bei zu erwartenden größeren Konzentrationen im ppm-Bereich Ausschütteln mit Äther-Petroläther 3 : 1 dienen, bei ganz geringen Konzentrationen im ppb-Bereich ( $\mu\text{g/l}$ ) empfiehlt sich Adsorption an Aktivkohle. Man füllt etwa 1—10 g Aktivkohle in eine kleine Chromatographiersäule und läßt das Wasser in langsamem Tempo durchrinnen.

Zur Elution der organischen Stoffe wird vielfach Chloroform empfohlen, das jedoch nicht zulässig ist, wenn die weitere Analyse über die Gas-Chromatographie mit Hilfe eines Elektroneneinfangdetektors erfolgen soll (s. unten). Ein anderes Lösungsmittel zur heißen Extraktion der Aktivkohle im Soxhlet ist Aceton. Wenn der Extrakt unmittelbar zur Bestimmung von Gamma-

Hexachlorcyclohexan nach SCHECHTER und HORNSTEIN (siehe unten) dienen soll, empfiehlt sich Extraktion mit Eisessig, dem man zur Bindung des am Adsorptionsmittel adhärierenden Wassers Essigsäureanhydrid zusetzt.

Die Adsorbate an Aktivkohle bzw. die Flüssig-Flüssig-Extrakte werden häufig mit anderen organischen Substanzen, z. B. Resten von Waschmitteln, Fetten oder Erdölprodukten, verunreinigt sein. Bei denjenigen Prozeduren, die eine einigermaßen spezifische und störungsfreie Identifizierung der interessierenden Schädlingsbekämpfungsmittel erreichen (z. B. Dünnschichtchromatographie, Gas-Chromatographie mit Elektroneneinfang-Detektor oder Polarographie), werden solche manchmal nicht stören; in anderen Fällen, z. B. der IR-Spektrophotometrie oder der Gas-Chromatographie mit weniger spezifischen Detektoren werden zusätzliche Reinigungsoperationen notwendig sein, die nach den Erfahrungen des sogen. „clean up“ bei der Rückstandsbestimmung aus Pflanzenprodukten ausgewählt werden können. Für die IR-Spektrophotometrie von chlorhaltigen Insektiziden in Wässern (s. u.) hat sich eine Behandlung in Chloroform-Lösung mit aktivierter Tonerde bewährt; eine weitere Methode zur Abtrennung insbesondere von Fettstoffen ist die Behandlung mit Lösungsmittelgemischen aus Hexan und wasserhaltigem Acetonitril.

Spuren von Gamma-Hexachlorcyclohexan in Oberflächenwasser und Kanalabläufen können nach HANCOCK und LAWS<sup>4)</sup> nach Adsorption an Aktivkohle und Elution mit Eisessig-Essigsäureanhydrid in der Weise bestimmt werden, daß man den essigsäuren Extrakt mit Zink zu Benzol enthalogenisiert, dieses zu Dinitrobenzol nitriert und kolorimetrisch gemäß einer Arbeitsweise von SCHECHTER und HORNSTEIN<sup>5)</sup> erfaßt.

In ähnlicher Weise bestimmt BERCK<sup>6)</sup> DDT in Flußwasser nach dem Ausschütteln mit Äther-n-Hexan (3:1) und Nitrieren zur Tetranitroverbindung gemäß SCHECHTER und HALLER<sup>7)</sup> kolorimetrisch. Ein Zusatz von 5 ppb zu Wasser wird zu 85% wiedergefunden.

Schließlich kann man auch kleine Mengen anderer Insektizide als intensiv gefärbte Derivate bestimmen. An den Chlorkohlenwasserstoff Aldrin addiert man Phenylazid und erhält nach dem Abspalten von Stickstoff ein aromatisches Amin, das mit diazotiertem Dinitroanilin gekuppelt und kolorimetrisch gemessen wird.

Parathion (E 605) wird mit Zink und Salzsäure an seiner Nitrogruppe zum Amin reduziert, dieses diazotiert, mit N-1-Naphthyläthylendiamin zu einem intensiv gefärbten Farbstoff gekuppelt und kolorimetriert.

Über weitere spezifische Reaktionen siehe I—VI.

## IR-Spektrophotometrie

Gegenüber den genannten spezifischen Bestimmungsmethoden durch Kolorimetrie und Spektrophotometrie, denen eine verhältnismäßig mühsame Umwandlung in gefärbte Derivate vorausgehen muß, kann die Spektrophotometrie im infraroten Strahlenbereich (2—25µm) unmittelbar mit den aus dem Wasser—oder auch aus Pflanzenrückständen—rein isolierten Substanzen ausgeführt werden, da die meisten organischen Substanzen als solche in diesem Gebiet charakteristische Spektren aufweisen. Allerdings sind die Absorptionen in diesem Wellenbereich nicht so intensiv wie dies im sichtbaren Spektrum in der Regel der Fall ist, so daß man genötigt ist, konzentrierte Lösungen zu untersuchen, was wieder bei kleinen Substanzmengen auf Kosten der Schichtdicken geht.

Die aus der Wasserprobe extrahierten und notfalls gereinigten kleinen Substanzmengen werden entweder in Schwefelkohlenstoff gelöst, der im IR in den wichtigsten Wellenlängenbereichen hinlänglich durchlässig ist, und in Mikro-Küvetten mit 1—5 mm Schichtdicke und etwa 0,5 ml Inhalt gemessen. Man kann die Rückstände aber auch mit festem Kaliumbromid verreiben und daraus fast durchsichtige Preßlinge formen.

Eine eingehende Schilderung der Bestimmung von 7 Insektiziden auf Chlorkohlenwasserstoffbasis im ppb-Bereich in Oberflächen-Wässern durch IR-Spektrophotometrie geben ROSEN und MIDDLETON<sup>b)</sup>). Größere Volumina der Wasserproben werden über Aktivkohle filtriert, die adsorbierten Organica mit Chloroform extrahiert, die Chloroformlösung über aktiver Tonerde, welche die Verunreinigungen adsorbiert, gereinigt, verdampft und der Rückstand mit CS<sub>2</sub> aufgenommen und im IR spektrophotometriert. In der beifolgenden Abb. 1, die der erwähnten Arbeit entnommen ist, sind die IR-Spektren von 8 häufigeren Insektiziden schematisch angegeben.

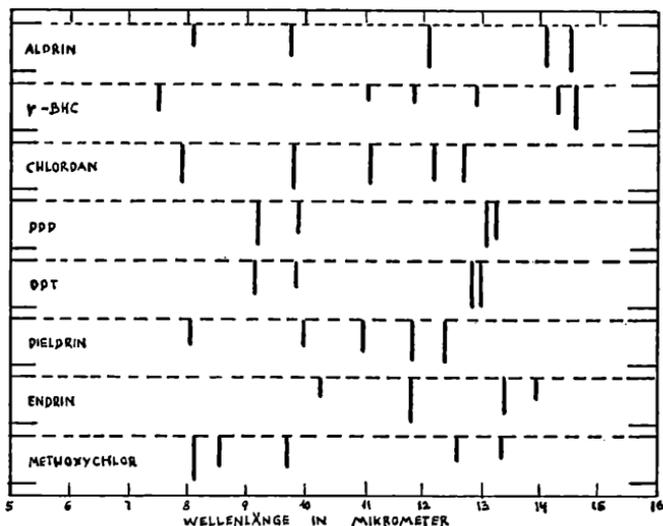


Abb. 1: Schematische Darstellung der IR-Spektren von 8 häufigeren Insektiziden.

Ausführliche Angaben über die IR-Spektrophotometrie von Schädlingsbekämpfungsmitteln siehe bei BLINN und GUNTHER<sup>9)</sup> sowie bei BLINN<sup>10)</sup>.

### Polarographie

Eine andere instrumentelle Methode, die zur Bestimmung kleiner Mengen von individuellen Schädlingsbekämpfungsmitteln in Pflanzenrückständen vielfach angewendet wird und sich auch zur Wasseranalyse eignet, ist die Polarographie. Neben ihren klassischen Ausführungsformen benutzt man vielfach die wesentlich rascheren und auch trennschärferen neuen Methoden der Polarographie mit Kathodenstrahl-Oszillographen. Es lassen sich hierbei nicht nur Spuren von Metall-Ionen und anorganischen Stoffen aus Schädlingsbekämpfungsmitteln (Cu, Pb, Sn, Zn, elementarer Schwefel) erfassen; zahlreiche organische Wirkstoffe enthalten an der tropfenden Quecksilberelektrode re-

duzierbare Atomgruppen wie absplaltbares Chlor, Nitrogruppen, reduzierbare Schwefelgruppierungen, und liefern dementsprechend geeignete polarographische Stufen. Beispiele hierfür sind die Bestimmung des Gamma-Hexachlorcyclohexans (Lindan) neben seinen Stereoisomeren, die Bestimmung des Endrins, des Parathions (E 605), der Thiurame, Dithiocarbamate und des Captans.

Man kann auch DDT in der Weise erfassen, daß man es zunächst nitriert und das Tetranitroprodukt, statt es kolorimetrisch zu bestimmen (siehe oben), polarographiert (Halbwellenpotential  $-0,13$  Volt).

Wo eine vorhergehende Trennung der Wirkstoffe notwendig ist, empfiehlt KEMULA sein chromatopolarographisches Verfahren. Hierbei werden die Abläufe aus säulenchromatographischen oder flüssig-flüssig-chromatographischen Vorgängen aufeinanderfolgend an der tropfenden Quecksilber-elektrode polarographiert.

Zusammenfassende Aufsätze über die Polarographie der Schädlingsbekämpfungsmittel siehe bei MARTENS und NANGNIOT<sup>11)</sup> sowie bei GAJAN<sup>12)</sup>.

## Chromatographische Verfahren

Wenn über die vermutete schädliche Verunreinigung nichts bekannt ist, sind die Trennungsvorgänge der Chromatographie vorteilhaft, die gleichzeitig qualitative und quantitative Aussagen ermöglichen; es sind dies zunächst neben früheren Arbeitsmethoden durch Papierchromatographie neuerdings Vorschriften der Dünnschicht-Chromatographie. Wo es sich jedoch um Substanzen mit merklicher Flüchtigkeit handelt, z. B. bei den chlorhaltigen Insektiziden, wird die Gas-Chromatographie zur Methode der Wahl.

Papierchromatographische Trennverfahren sind vorzugsweise bei wasserlöslichen Substanzen von Interesse. Für nicht-wasserlösliche Stoffe muß das Papier hydrophobiert werden. EVANS<sup>13)</sup> trennt chlorhaltige Insektizide auf paraffingetränktem Papier mit wasserhaltigem Aceton. Bezüglich der papierchromatographischen Trennung von Organophosphat-Wirkstoffen siehe GETZ<sup>14)</sup>.

Für die vor allem in nicht-wässrigen Medien löslichen Schädlingsbekämpfungsmittel auf Basis von Halogenkohlenwasserstoffen, sowie von Phosphorsäureestern liegen auch neuere vorteilhaftere Dünnschichtverfahren vor.

Die üblichen Chlorkohlenwasserstoff-Insecticide werden nach BÄUMLER und RIPPSTEIN<sup>15)</sup> auf aktivierten  $Al_2O_3$ -Schichten mit Hexan getrennt, wobei bei einer Laufzeit von 45 Minuten folgende  $R_f$  Werte erhalten wurden:

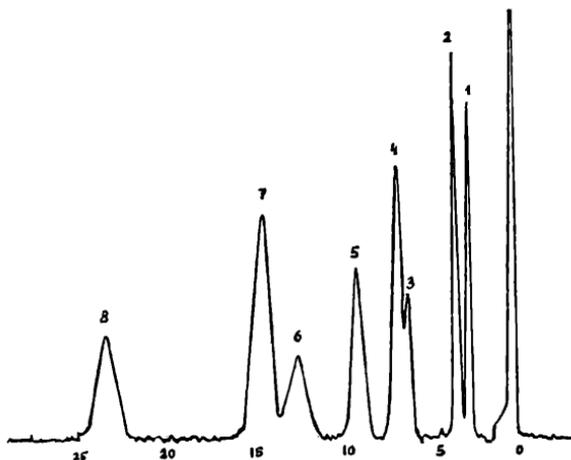
	Aldrin	DDT	Hexachlor- cyclohexan	Dieldrin	Methoxychlor
$R_f$ -Wert	0,78—82	0,59—62	0,39—41	0,17—19	0,10—12

Etwas schwieriger als die Trennung ist der Nachweis der isolierten Flecken. Die genannten Autoren besprühen mit einer 0,5%igen Lösung von *N,N*-Dimethyl-*p*-phenylendiaminhydrochlorid in Na-Äthylatlösung, befeuchten mit Wasser und beobachten unter der UV-Lampe violett-grünliche Flecken. Nach GÄNSHIRT, WALDI und STAHL<sup>16)</sup> können auf mit Fluoreszein imprägnierten Schichten die Flecken nach 1—2 Std. an der Luft rosa gefärbt, schneller im UV-Licht an einer blau-violetten Fluoreszenzlösung erkannt werden. Auch Besprühen mit Rhodamin-B-Reagens führt zum Ziel. Nach PETROWITZ<sup>17)</sup> besprüht man die Platten mit Monoäthylamin, erwärmt 20 Min. auf 100°, besprüht hierauf mit salpetersaurer  $AgNO_3$ -Lösung und bestrahlt im UV bzw. im Sonnenlicht.

Als weiteres Beispiel der chromatographischen Analyse chlorhaltiger Schädlingsbekämpfungsmittel in Wasser sei die Bestimmung von Herbiziden auf Basis der Chlorphenoxyessigsäure nach ABBOTT, EGAN, HAMMOND und THOMSON<sup>18)</sup> erwähnt. Die Isolierung der Säuren aus der Wasserprobe erfolgt auf einfache Weise nach dem Ansäuern durch Extraktion mit Äther. Besser als die papierchromatographische Trennung hat sich die Dünnschicht-Chromatographie auf einer Mischung von 60 T Kieselgur und 40 T Silicagel mit einer mobilen Phase, bestehend aus 10 ml flüssigem Paraffin, 30 ml Benzol, 20 ml Eisessig und 200 ml Cyclohexan bewährt. Der Nachweis der Flecken erfolgte durch Besprühen mit alkoholischem Silbernitrat, Erhitzen und UV-Lichtbestrahlung. Nachweisgrenze 0,5 µg je Fleck.

Die wichtigsten Thiophosphorsäureester können nach FISCHER und KLINGELHÖLLER<sup>19)</sup> auf Kieselgel mit Methylchlorid-Methanol- $NH_3$  getrennt werden. Der Nachweis mit Jodazidlösung ergibt weiße Flecken. Empfindlichkeit 1—5 µg. BÄUMLER und RIPPSTEIN (loc. cit.) trennen auf Kieselgel G mit Hexan-Aceton (4 : 1). Als Nachweis dient eine schwach salzsaure Palladium(II)-chloridlösung, die gelbe Flecken liefert. Empfindlichkeit 5 µg.

Abb. 2.: Chromatogramm einer Mischung (je 5,2 µg) von 8 chlorhaltigen Insektiziden mit FID bei 120° C. RRZ = relative Retentionszeit, Aldrin = 1,0.



RRZ

1	Lindan	0,81	5	o,p-DDT	2,80
2	Aldrin	1,0	6	Endrin	3,82
3	Heptachlorepoxid	2,01	7	p,p-DDT	4,30
4	p,p'-DDE	2,16	8	Methoxychlor	6,90

Gas-Chromatographie

Unter den chromatographischen Verfahren nimmt die Gas-Chromatographie wegen ihrer Empfindlichkeit und Trennschärfe auch im Rahmen der Analyse von Schädlingsbekämpfungsmitteln eine bevorzugte Stellung ein. Voraussetzung für ihre Anwendung ist ein, wenn auch nur geringer, Dampfdruck bei erhöhter Temperatur. Die besondere Trennschärfe ergibt sich aus den einsetzbaren großen wirksamen Oberflächen (Säulen von 10—20 m

Länge, bei Kapillarsäulen sogar mehrere hundert Meter), die Nachweisempfindlichkeit aus der Möglichkeit, mit Hilfe moderner Ionisationsdetektoren winzigste Mengen verdampfter Bestandteile erfassen zu können. Derartige besonders empfindliche Detektoren sind der Flammenionisationsdetektor (FID) und der Elektroneneinfangs-Detektor (EED)<sup>20-26</sup>.

Ersterer beruht auf der Erscheinung, daß eine reine Wasserstoff-Flamme den elektrischen Strom nicht leitet. Zwei in der Flamme befindliche, unter Spannung gestellte Elektroden ergeben somit keinen Strom. Enthält jedoch der Wasserstoff die geringsten Spuren von organischen Stoffen mit Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen, so treten in der Flamme Ionen und somit zwischen den Elektroden Ströme auf, die elektronisch verstärkt werden. Ein angeschlossener Schreiber zeichnet die im Trägergas mitlaufenden dampfförmigen Probenkomponenten als Zacken (peaks) auf. Der FID erfaßt in gleicher Weise Kohlenwasserstoffe sowie deren Halogen-Sauerstoff- und Phosphorverbindungen. Die Retentionszeit, das ist der Zeitpunkt, zu welchem die einzelnen Substanzen aus der Säule getrennt im Chromatogramm auftreten, ist bei festgehaltenen Arbeitsbedingungen analog dem  $R_f$  Wert charakteristisch für die individuellen Substanzen, die Zackenfläche bildet ein Maß für ihre Menge. Es sind Mengen im Nanogrammbereich ( $1 \text{ ng} = 10^{-9} \text{ g}$ ) erfaßbar.

Als Beispiel zeigt Figur 2 das Chromatogramm einer Mischung von chlorhaltigen Insecticiden mit dem „Aerograph“ der Fa. Wilkens.

Während der FID somit auf die verschiedensten organischen Substanzen gleichartig anspricht, bietet der EED die Möglichkeit einer gruppenweisen Auslese. In einer hinter der Trennsäule angeordneten Kammer, die von den austretenden Gasfraktionen durchströmt wird, befindet sich ein  $\beta$ -Strahler (Tritium, Sr 90, Promethium 147 oder Ni 63).

Die  $\beta$ -Strahlen liefern beim Aufprall auf die Moleküle des Trägergases (meist Stickstoff) positive Ionen und langsame (thermische) Elektronen. Diese wandern zu einer unter konstanter Spannung stehenden Anode und liefern somit einen elektrischen Strom. Nun gibt es aber verschiedene Substanzen, insbesondere organische Halogen-Verbindungen und einige Sauerstoff und Stickstoff enthaltende Verbindungen, welche diese langsamen Elektronen abfangen und somit den Strom schwächen; andere Stoffgruppen, wie Kohlenwasserstoffe, Amine und viele sauerstoffhaltige Verbindungen sind gegenüber diesen Elektronen indifferent. Die sich ergebende Stromschwächung wird elektronisch umgeformt und auf Schreibern in der gewohnten Weise als Zacken angezeigt.

Der EED ist derzeit der empfindlichste Detektor, der insbesondere von organischen Halogenverbindungen in günstigen Fällen bereits einzelne Picoogramm ( $1 \text{ pg} = 1 \cdot 10^{-12} \text{ g}$ ) anzuzeigen vermag. Da er gegen Begleitstoffe wie

z. B. Kohlenwasserstoffe indifferent ist, ist ein umständlicher „clean up“ in der Regel entbehrlich und es genügen schon geringe Mengen an Wasserproben. Die extrem hohe Empfindlichkeit macht jedoch ein äußerst sauberes Arbeiten notwendig. Außerdem ist die Auswertung der Zacken wegen der verschiedenen Empfindlichkeit der einzelnen Halogenverbindungen (siehe Tabelle) erschwert bzw. macht eine eingehende Testierung notwendig. Die Fa. Wilkens rüstet ihre Gas-Chromatographen für die Pflanzenschutzmittel-Rückstandsanalyse mit beiden Detektoren (FID und EED) aus.

Elektronenaffinität in Einheiten der EED-Anzeige je  $\mu\text{g}$  (nach DIMICK und HARTMANN<sup>26</sup>)

n-Hexan	1	Endrin	8,000.000
Dichloräthan	20.000	Aldrin	10,000.000
2,4-D	125.000	Lindan	11,000.000
DDT	2,000.000	$\text{CCl}_4$	400,000.000

Neben dem FID und dem EED sind in der Gas-Chromatographie noch andere für Chlor- bzw. schwefelhaltige Verbindungen selektive Detektoren beschrieben. Im Coulometrie-Detektor nach COULSON<sup>27</sup>), siehe auch CHAL-LACOMBE und MC NULTY<sup>28</sup>), werden die in der Säule getrennten Fraktionen mit Sauerstoff verbrannt und das entstehende HCl in einer Zelle zur automatischen Titration mit Silbernitrat absorbiert. Das Silbernitrat wird durch Elektrolyse gewonnen und die Strommenge, die jeweils so viel  $\text{AgNO}_3$  produziert, als zur Aufrechterhaltung einer bestimmten, mit Silber-Elektroden gemessenen Silberionen-Konzentration notwendig ist, wird kontinuierlich aufgezeichnet.

In einer anderen Anordnung werden die Verbrennungsprodukte absorbiert und ihr Gehalt an Chlor bzw. Schwefel durch kontinuierliche Messung der elektrischen Leitfähigkeit gekennzeichnet (JOHNS und BRAITHWAITE<sup>29</sup>).

Die Hersteller von Gaschromatographen, von denen als Produzenten von Elektroneneinfangs-Detektoren die Firmen Perkin-Elmer und Wilkens genannt seien, geben in ihren Informationsblättern spezielle Arbeitsvorschriften zur Bestimmung kleiner Mengen von Schädlingsbekämpfungsmitteln.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Erfassung und Bestimmung kleiner Mengen von Schädlingsbekämpfungsmitteln im Wasser keineswegs eine einfache, mit bescheidenen Mitteln lösbare Aufgabe ist. Die große Zahl der in Betracht kommenden Wirkstoffe erfordert komplizierte und aufwendige Verfahren zum selektiven Nachweis bzw. zur Trennung, Charakterisierung und quantitativen Erfassung der einzelnen Substanzen, wie sie zur Be-

urteilung eines Schadensfalles in Wässern in der Regel notwendig ist. Die Durchführung derartiger Analysen, deren Problematik ähnlich der Rückstandsbestimmung in Pflanzenmaterialien liegt, erfordert daher ein gut und vielseitig eingerichtetes Laboratorium und entsprechend geschulte Fachkräfte.

### Literatur

Allgemeines über die Analyse von Schädlingsbekämpfungsmitteln

I. FREHSE, H., NIESSEN, H. (1963): Die Analyse von Pflanzenschutzmittel-Rückständen. — *Ztschr. anal. Chem.*, Bd. 192, 94.

II. CHILLVELL, E. D., HARTLEY, G. S. (1961): Determination of Residual Organophosphorus Insecticides in Foodstuffs (Review). — *Analyst*, Vol. 86, 148.

III. (1960): Official Methods of Analysis of the Official Agricultural Chemists. — Washington.

IV. In der Zeitschrift „Analytical Chemistry“ erscheint alle zwei Jahre ein Fortschrittsbericht über die Analyse von Schädlingsbekämpfungsmitteln (pesticides).

V. (1964): Analytical Methods for Pesticides, Plant Growth Regulators and Food Additives (Hrsg. Gunter ZWEIG). — Acad. Press, New York u. London.

VI. REPLOH, H., BÜNEMANN, G. (1963): Untersuchungen über den Nachweis von Schädlings-Bekämpfungsmitteln im Wasser. — *Arch. f. Hygiene*, Bd. 146, 562.

### Spezielle Arbeiten

1. WILDBRETT, G., GANZ, A., KIERMEIER, F. (1964): Ein für Reihenuntersuchungen geeignetes biologisches Verfahren zur quantitativen Erfassung insecticider Chlorkohlenwasserstoffe in Milch. — *Ztschr. f. Lebensm.-Unters. u. Forschung*, Bd. 124, 69; ref. in *Ztschr. anal. Chem.* 208, 380 (1965).

2. WELTZIEN, H. C. (1958): Ein biologischer Test für fungicide Substanzen auf Papierchromatogrammen. — *Naturwiss.* Bd. 45, 288.

3. WINTER, G. D., FERRARI, A. (1963–64): Automatic wet chemical analysis as applied to pesticide residues. — *Residue Reviews*, Bd. V, 139 (Springer-Verlag, Berlin.)

4. HANCOCK, W., LAWS, E. A. (1955): The Determination of Benzene Hexachloride in Water and Sewage Effluents. — *Analyst*, Vol. 80, 665.

5. SCHECHTER, M. S., HORNSTEIN, J. (1952): Colorimetric Determination of Benzene Hexachloride. — *Anal. Chemistry*, Vol. 24, 544.

6. BERCK, B. (1953): Microdetermination of DDT in River Water. — *Anal. Chemistry* 25, 1253.

7. SCHECHTER, M. S., HALLER (1945): Colorimetric Determination of DDT. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Edit.* 17, 704.
8. ROSEN, A. A., MIDDLETON, F. M. (1959): Chlorinated Insecticides in Surface Waters. — *Anal. Chemistry*, Vol. 31, 1729.
9. BLINN, R. C., GUNTHER, F. A. (1963): The Utilization of Infrared and Ultraviolet Spectrophotometric Procedures for Assay of Pesticide Residues. — *Residue Reviews* II, 99.
10. BLINN, R. C. (1964): Infrared and Ultraviolet Spectrophotometry in Residue Evaluations. — *Residue Reviews* V, 130.
11. MARTENS, P. H., NANGNIOT, P. (1963): La détermination de résidus d'insecticides et de fongicides par la méthode polarographique. — *Residue Reviews* II, 26.
12. GAJAN, R. J. (1964): Applications of Polarography for the Detection and Determination of Pesticides and their Residues. — *Residue Reviews* V, 80.
13. EVANS, W. H. (1962): The Paper Chromatographic Separation and Determination of Chlorinated Insecticide Residues. — *Analyst*, Vol. 87, 569.
14. GETZ, M. E. (1963): The Determination of Organophosphate Pesticides and their Residues by Paper Chromatography. — *Residue Reviews* II, 9.
15. BÄUMLER, J., RIPPSTEIN, S. (1961): Dünnschichtchromatographischer Nachweis von Insecticiden. — *Helv. Chim. Acta* 44, 1162.
16. GÄNSHIRT, H., WALDI, D., STAHL, E. siehe STAHL, E. (1962): Dünnschicht-Chromatographie. — Berlin 374.
17. PETROWITZ, H. J. (1961): Nachweis chlorierter Kohlenwasserstoffe mit insecticiden und fungiciden Eigenschaften mit Hilfe der Kieselgelschicht-Chromatographie. — *Chemikerztg.*, Vol. 85, 867.
18. ABBOTT, D. C., EGAN, H., HAMMOND, E. W., THOMSON, J. (1964): The Chromatographic Detection and Determination of Organochlorine Herbicides in Soil and Water. — *Analyst*, Vol. 89, 480.
19. FISCHER, R., KLINGELHÖLLER, W. (1961): *Arch. Toxicol.* 19, 119.
20. GOODWIN, E. S., GOULDEN, R., REYNOLDS, J. G. (1961): Rapid Identification and Determination of Residues of Chlorinated Pesticides in Crops by Gas-Liquid Chromatography. — *Analyst*, Vol. 86, 697.
21. De FAUBERT MAUNDER, M. J., EGAN, H., ROBURN, J. (1964): Some Practical Aspects of the Determination of Chlorinated Pesticides by Electron-Capture Gas Chromatography. — *Analyst*, Vol. 89, 157, 168.
22. EGAN, H., HAMMOND, E. W., THOMSON, J. (1964): The Analysis of Organo-Phosphorus Pesticide Residues by Gas Chromatography. *Analyst*. Vol. 89, 175.
23. GASTON, L. K. (1964): Gas Chromatography using an Electron Absorption Detector. — *Residue Reviews* V, 21.
24. CLARK, S. J. (1964): Quantitative Determination of Pesticide Residues by Electron Absorption Chromatography: Characteristics of the Detector. — *Residue Reviews* V, 32.
25. SEGAL, S., SUTHERLAND, M. L. (1964): Comparison of Flame Ionization and Electron Capture Detectors for the Gas-Chromatographic Evaluation of Herbicide Residues. — *Residue Reviews* V, 73.

26. DIMICK, K. P., HARTMANN, H. (1964): Gas Chromatography for the Analysis of Pesticides using Aerograph Electron Capture Detector. — Residue Reviews V, 150.

27. COULSON, D. M., CAVANAGH, L. A. (1960): Automatic Chloride Analyzer. — Anal. Chemistry 32, 1245.

28. CHALLACOMBE, J. A., MC NULTY, J. A. (1964): Application of the Micro-Coulometric Titrating System as a Detector in Gas Chromatography of Pesticide Residues. — Residue Reviews V, 57.

29. JOHNS, TH., BRAITHWAITE, CH. H. (1964): Selective Detection and Identification of Pesticide Residues. — Residue Reviews V, 45.

Anschrift des Verfassers: Univ. Prof. Dr. Wolfgang LEITHE, Leiter des Hauptlaboratoriums der Österreichischen Stickstoffwerke Aktiengesellschaft, A 4010 Linz, St. Peter 224.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Wasser und Abwasser](#)

Jahr/Year: 1965

Band/Volume: [1965](#)

Autor(en)/Author(s): Leithe Wolfgang

Artikel/Article: [Die Bestimmung kleiner Mengen von Schädlingsbekämpfungsmitteln im Wasser 125-138](#)