

Aus dem Institut für gerichtliche Medizin der Universität Marburg a. d. Lahn
(Direktor: Prof. Dr. A. FÖRSTER).

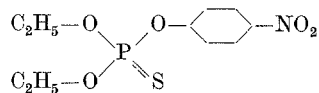
Über den Nachweis von E 605*.

Von

Doz. Dr. EMANUEL PFEIL.

Unter den modernen Mitteln zur Bekämpfung schädlicher Insekten nehmen die Ester der Phosphorsäure eine Sonderstellung ein. Es gibt kaum eine andere Gruppe von Insecticiden, welche eine derartige Wirkungsbreite besitzen. Praktisch ist kein Insekt bekannt, welches gegen die Mittel dieser Gruppe unempfindlich ist.

Leider aber sind diese so wirksamen Stoffe nicht allein Gifte für die Insekten, sondern in gleichem Maße auch für die Warmblüter. Von dem Wirkstoff des in der Praxis am weitesten verbreiteten E 605 (Diäthyl-p-nitrophenyl-thiophosphat)



genügt etwa 1 g, um einen Menschen von 70 kg zu töten, während das Handelsprodukt E 605 forte per os in der doppelten Konzentration letal wirkt.

Das sind im Grunde keine beunruhigenden Zahlen. Andere als Schädlingsbekämpfungsmittel eingesetzte Produkte sind wesentlich giftiger. Das vielgebrauchte Nicotin hat die Dosis letalis von nur 50 mg für einen Erwachsenen; und selbst die Arsenpräparate wirken in Konzentrationen von 200 mg 70 kg Körpergewicht tödlich. Dabei können die Arsenverbindungen infolge von Kumulationserscheinungen bei protrahierter Verabreichung schon in wesentlich geringeren Konzentrationen erhebliche Schädigungen verursachen.

Untersuchungen von LEHMANN (A. I. LEHMANN, „Pharmacological Considerations of Insecticides“. Association of Food and Drug officials in the U.S. XIII/2/1949) haben gezeigt, daß die Phosphorsäureester im Organismus schneller Zersetzung unterliegen, also keine Kumulation zu befürchten ist.

Trotzdem also die Phosphorsäureester den bisher verwendeten Spritzmitteln an Giftigkeit in vieler Hinsicht nachstehen, sind sie vom Standpunkt der forensischen Chemie aus gesehen ungleich viel gefährlicher als diese, denn es mangelt an einem in jeder Hinsicht anwendbaren Nachweis,

* Vortrag, gelegentlich der Tagung der Deutschen Gesellschaft für gerichtliche und soziale Medizin in München 1952.

der vor allem auch nach erfolgter Vergiftung noch zuverlässige Resultate liefert. Mehrere Fälle in der Praxis unseres Marburger Institutes haben uns deutlich gemacht, daß mit dem häufigeren Auftreten von Vergiftungen durch E 605 durchaus gerechnet werden muß.

Der Nachweis durch Hemmung der Cholinesterase ist für die gerichtsmedizinische Praxis wohl zu umständlich. Die quantitative Bestimmungsmethode von AVERELL und NORRIS (P. A. AVERELL und M. V. NORRIS, „Estimation of Small Amounts of 0,0-Diethyl-0,p-Nitrophenyl-Thiophosphat“ — Analytical Chemistry, Vol 20, 8, Aug. 1948) liefert in Abwesenheit von anderen färbenden Verunreinigungen recht gute Ergebnisse. Auch die colorimetrische Auswertung der Gelbfärbung, welche beim Auflösen des E 605-Wirkstoffes entsteht, kann als Nachweis und Bestimmungsform verwendet werden.

Beide Methoden versagen allerdings, wenn es sich darum handelt, den Ester in einer stark verunreinigten Umgebung aufzufinden bzw. das Vorliegen des Wirkstoffes neben anderen Farbstoffen zu beweisen. Das ist z. B. der Fall, wenn E 605 im Mageninhalt usw. nachgewiesen werden soll. Wie wir fanden, läßt sich dabei mit Hilfe der chromatographischen Trennung an Aluminiumoxyd eine Reindarstellung des E 605 auch aus sehr stark verunreinigten Asservaten durchführen. Bekanntlich werden aus einer Lösung mehrerer Farbstoffe in einem inerten Lösungsmittel diese je nach dem Grade ihrer Affinität an Aluminiumoxyd adsorbiert. Bei richtiger Ausführung ordnen sich die Farbstoffe an der Aluminiumoxydsäule zu getrennten Zonen, aus denen die reinen Farbstoffe leicht gewonnen werden können. Die Affinität des E 605-Wirkstoffes zum Aluminiumoxyd ist so groß, daß aus einer benzolischen Lösung der Wirkstoff als gelbe Zone am oberen Rande der Säule erscheint, während Verunreinigungen erst später vom Aluminiumoxyd festgehalten werden. Schon das Auftreten der gelben Zone ist ein Hinweis auf das Vorliegen von E 605; zur Sicherung empfiehlt es sich jedoch, den Nachweis von AVERELL und NORRIS anzuschließen, wodurch man zugleich die quantitative Bestimmung der Wirksubstanz durchführt.

In der Praxis führen wir die Bestimmung etwa so aus: Die gut zerkleinerte Probe wird mit Weinsäure angesäuert, mehrfach mit Alkohol ausgezogen und der Alkohol im Vakuum zur Trockne verjagt. Den Rückstand nimmt man darauf in trockenem Benzol auf, trocknet die Lösung etwa 2 Std lang mit Kochsalz. Derweil bereitet man die Adsorptionssäule vor, ein etwa 1 cm³ weites und 20 cm langes Glasrohr mit einer Verengung kurz vor dem unteren Ende. Man füllt zunächst etwas Watte auf die Verengung, dann Aluminiumoxyd, nach BROCKMANN standardisiert, bis die Säule zu $\frac{2}{3}$ gefüllt ist. Kurz vor Beginn der Chromatographie feuchtet man das Aluminiumoxyd mit trockenem Benzol an und gibt dann die zu untersuchende Lösung nach. Bei Gegenwart von E 605

bildet sich am oberen Rand der Säule ein gelber Ring. Färbende Verunreinigungen der Lösung sitzen gewöhnlich weiter unten am Adsorbens.

Zur näheren Bestimmung trennt man die gelbe Zone mechanisch aus der Säule heraus, säuert mit wenig verdünnter Salzsäure an und nimmt den Wirkstoff in Äther auf. Nach dem Verjagen des Äthers kann die Bestimmung nach AVERELL und NORRIS ausgeführt werden.

Die Arbeitsmethode hat uns in mehreren Fällen von tödlicher Vergiftung durch E 605 gute Dienste geleistet. Unter anderem gelang es, aus dem Papier einer Zeitung, die mit E 605 in Berührung gewesen war, den Wirkstoff so weit anzureichern, daß er mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Auch in dem Mageninhalt von Meerschweinchen, die E 605 per os erhalten hatten, ließ sich der Wirkstoff neben Blattfarbstoffen und deren Zersetzungsprodukten sicher nachweisen.

Doz. Dr. EMANUEL PFEIL, (16) Marburg a. d. Lahn,
Institut für gerichtliche Medizin der Universität.
