

Erfassung über 100 GC-gängiger Pestizide in Tee

Tobias Wiezorek¹, Klaus Beckmann¹, Gudrun Beckh¹, Cord Lüllmann¹
Karl Speer²



¹ Quality Services International GmbH
Flughafendamm 9a, D-28199 Bremen, Germany
info@qsi-q3.de
² Institut für Lebensmittelchemie
Bergstrasse 66, D-01062 Dresden, Germany
Karl.Speer@chemie.tu-dresden.de



#	Name	Kalibrierung	Target (mg)	Wiederfindung 5-100 ppb	RP	LOQ (ppb)
1	DIBOPF	Löml	456	100%	10	10
2	p,p'-DDT DB	Matrix	243	102%	0,985	10
3	Aldrin	Löml	263	100%	0,993	25
4	Berflurin	PEG	292	105%	0,990	10
5	Bifenthrin	PEG	181	107%	0,993	10
6	Cyfluthrin	PEG	207	87%	0,995	10
7	Bromophos-ethyl	PEG	359	105%	0,994	10
8	Bromophos-methyl	PEG	331	103%	0,997	10
9	Bromopropylat	PEG	341	107%	0,992	10
10	Chlorfenspry	Löml	105	115%	0,995	10
11	Chlorfenvinphos	PEG	157	99%	0,999	20
12	Chlorbensid	Matrix	125	119%	0,992	10
13	Chlorbensid-sulfon	Matrix	125	92%	0,992	10
14	γ-Chlordan	Löml	373	96%	0,993	25
15	γ-Chlordan	Löml	375	96%	0,996	10
16	Chlorfenvinphos	PEG	59	123%	0,993	15
17	Chlorfenvinphos	PEG	175	99%	0,999	10
18	Chlorfenvinphos	Löml	267	107%	0,995	20
19	Chlorfenvinphos	Löml	121	94%	0,995	20
20	Chlorpyrifos-ethyl	Matrix	197	111%	0,998	10
21	Chlorpyrifos-methyl	PEG	286	111%	0,993	50
22	Chlorpyrifos-methyl	PEG	301	105%	0,994	10
23	Chlorpyrifos-methyl	Matrix	286	104%	0,991	10
24	Chlorthion	Matrix	289	117%	0,993	10
25	Cyanothiofos	PEG	243	101%	0,994	10
26	Cyanothiofos	Matrix	157	114%	0,997	25
27	Cyanothiofos	PEG	243	101%	0,994	10
28	γ-Cyhalothrin	Matrix	8	102%	0,991	10
29	p,p'-DDD	Löml	246	103%	0,993	10
30	p,p'-DDD	Löml	235	101%	0,992	10
31	p,p'-DDE	Löml	246	103%	0,994	10
32	p,p'-DDE	Löml	254	101%	0,993	10
33	p,p'-DDE	Löml	237	101%	0,999	50
34	p,p'-DDE	Löml	254	101%	0,995	10
35	Deltamethrin	Matrix	181	116%	0,980	10
36	Diazinon	PEG	179	96%	0,994	10
37	Dichlobenil	Löml	171	90%	0,996	10
38	Dichlobenil	Löml	279	99%	0,994	10
39	Dichlobenil	Matrix	301	105%	0,978	10
40	Dichloran	Löml	208	96%	0,991	20
41	p,p'-Dichlorbenzophenon	PEG	139	117%	0,973	10
42	Dichlorvos	PEG	109	82%	0,999	10
43	Dicofol	Matrix	139	108%	0,999	10
44	Dieldrin	Löml	79	115%	0,992	20
45	Dimethoat	Matrix	87	112%	0,995	10
46	Diphenylamin	Löml	169	106%	0,998	50
47	Edifenfos	Matrix	109	111%	0,997	50
48	α-Endosulfan	Matrix	241	108%	0,998	50
49	β-Endosulfan	Löml	195	107%	0,993	10
50	Endosulfansulfat	Matrix	272	116%	0,992	10
51	Endrin	PEG	263	96%	0,989	10
52	EPN	Matrix	157	109%	0,994	10
53	Ethion	PEG	231	110%	0,993	10
54	Ethion	PEG	158	109%	0,997	10
55	Ethion	PEG	278	107%	0,991	25
56	Fluochlorin	Löml	306	94%	0,993	10
57	Folpet	Matrix	260	90%	0,950	10
58	Fonofos	PEG	109	97%	0,994	10
59	Genie	Matrix	141	108%	0,998	10
60	Haliperpro	PEG	263	96%	0,997	10
61	γ-HCH	Löml	183	102%	0,994	10
62	γ-HCH	Löml	183	98%	0,996	10
63	γ-HCH	Löml	181	98%	0,995	10
64	γ-HCH	Löml	272	97%	0,993	10
65	trans-Heptachlorheptosid	Löml	183	97%	0,993	10
66	Heptachlor	PEG	124	112%	0,997	10
67	Hexachlorbenzol	Löml	284	91%	0,970	10
68	Hexachlorocyclopentadien	PEG	214	100%	0,999	10
69	Hexachlorocyclopentadien	PEG	277	116%	0,992	10
70	Triphenylcarbazol	Matrix	127	113%	0,993	10
71	Isobenzan	Löml	311	98%	0,993	10
72	Isochlorogenic	Löml	136	111%	0,985	10
73	Isochlorogenic	Löml	193	100%	0,992	10
74	Isopropalin	PEG	280	102%	0,992	25
75	Lupinaphos	Matrix	277	119%	0,994	25
76	Malathion	Löml	127	81%	0,987	10
77	Malathion	PEG	173	107%	0,988	10
78	Mecarbam	Matrix	131	112%	0,999	10
79	Methidathion	PEG	145	115%	0,988	15
80	Methidathion	Löml	227	94%	0,982	5
81	Mevinphos	PEG	127	108%	0,994	15
82	Mirex	PEG	272	114%	0,980	10
83	Nitrofen	PEG	283	96%	0,992	10
84	Oxadiazon	Löml	175	106%	0,999	10
85	Oxydemeton	Löml	115	99%	0,994	10
86	Pentachloroanisol	Löml	265	91%	0,979	10
87	Pentachloroanisol	Löml	295	94%	0,993	10
88	Pentachloroanisol	Löml	250	92%	0,994	10
89	Pentachloroanisol	Löml	296	99%	0,997	20
90	Permethrin	Matrix	183	115%	0,997	10
91	Phenacetyl	Löml	231	109%	0,992	10
92	Phosmet	PEG	75	108%	0,995	10
93	Phosmet	Matrix	182	113%	0,990	10
94	Priniphos-methyl	PEG	290	106%	0,993	10
95	Propinophos	PEG	208	116%	0,988	10
96	Propinophos	PEG	216	109%	0,991	10
97	Propinophos	PEG	135	109%	0,991	10
98	Prothiofos	PEG	309	107%	0,990	10
99	Pyridaben	Matrix	147	114%	0,990	10
100	Quinalphos	Löml	146	103%	0,993	10
101	Quinalphos	PEG	237	111%	0,989	10
102	Quinalphos	Löml	132	109%	0,990	10
103	Saflinon	PEG	216	105%	0,998	10
104	Sulfotep	Löml	322	104%	0,994	10
105	Tecnacsen	PEG	203	109%	0,993	10
106	Tetradifos	PEG	231	109%	0,992	10
107	Tetradifos	PEG	331	109%	0,988	10
108	Tetrahydrofenvinphos	Löml	159	113%	0,993	10
109	Tetrahydrofenvinphos	Löml	252	107%	0,989	10
110	Thionazin	Matrix	143	108%	0,996	20
111	Triphenylamin	Matrix	137	99%	0,995	10
112	Triphenylamin	Löml	86	103%	0,995	10
113	Triphenylamin	PEG	160	107%	0,988	10
114	Triphenylamin	PEG	161	106%	0,997	30
115	Trifluralin	PEG	270	105%	0,994	20
116	Trifluralin	Löml	306	96%	0,991	10
117	Vinocizol	Löml	265	101%	0,994	10

Die Analytik von Rückständen in Tee ist vielfach problematisch, da mit den etablierten Methoden wie DFG S19 und QuEChERS ein großer Teil der sekundären Pflanzenstoffe coextrahiert wird, die die Analytik stören.

H et al.^[1] stellten für Tee 2008 eine modifizierte DFG S19 Methode vor: nach ASE und GPC erfolgt eine Festphasenextraktion an einer Kombi-Kartusche aus graphitisierter Aktivkohle und Aminopropyl-Kieselgel (CarbNH₂) sowie eine weitere Pyrengung an Florisil. Die Methode wurde erfolgreich für 33 Pestizide (10 Pyrethroide sowie 11 Organophosphor-, 12 Organochlorpestizide) validiert.

Ein Untersuchungsumfang von nur 33 Wirkstoffen ist aber nicht mehr zeitgemäß. Zudem wird der Einsatz der ASE für thermolabile Pestizide als problematisch angesehen^[2]. Durch Modifikation der Methode nach Hu et al. sollten folgende Ziele erreicht werden:

- Erweiterung des Untersuchungsspektrums
- Kaltextraktion (keine ASE)
- Minimierung der Aufarbeitungsschritte

Anhand einer pestizidbelasteten Probe wurden die Extraktionsausbeuten der Lösungsmittel Aceton/Wasser (DFG S19) sowie Ethylacetat verglichen (Abb. 1). Die Extraktion mit Ethylacetat nach Fernandez-Alba^[3] erwies sich als günstiger als die mit Aceton/Wasser, da weniger Matrix coextrahiert wurde.

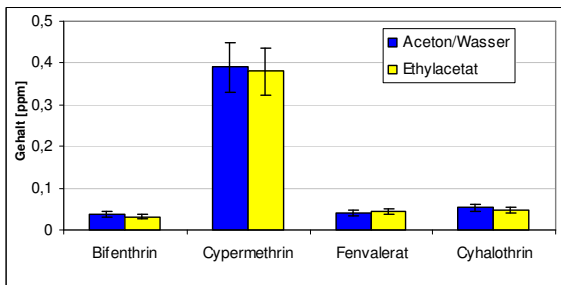


Abb. 1: Unterschiedliche Lösungsmittel zur Extraktion eines schwarzen Tees

Bei der Vorgehensweise nach Hu et al. wird eine modifizierte GPC eingesetzt. Zu klären war, ob die GPC trotz nachfolgender Reinigung an CarbNH₂ überhaupt Vorteile bietet. Es wurde daher die Probe einmal mit und einmal ohne GPC aufgearbeitet. Die GPC erfolgte dabei nach DFG S19. Das Ergebnis ist in Abb. 2 dargestellt. Man erkennt keine wesentliche Abtrennung von Matrixbestandteilen durch die GPC. Folglich kann die GPC entfallen.

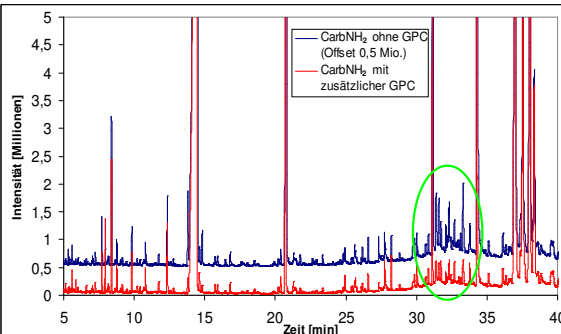


Abb. 2: Reinigungseffekt der GPC nach DFG S19 (GC-MS, SCAN-Modus)

Nach der GPC verwenden Hu et al. eine Kartusche aus graphitisierter Aktivkohle und Aminopropyl-Kieselgel (0,5g/0,5g 6ml). Diese Materialien waren in Kombination oder allein bereits von Thier^[4] und Anastassiades^[5] eingesetzt worden.

Durch einfache UV-VIS-Messungen in einer Küvette läßt sich der Reinigungseffekt der CarbNH₂-Kartusche gegenüber anderen Sorbentien eindrucksvoll belegen (Abb. 3). Durch die Kombination gelang eine sehr gute Abtrennung von Chlorophyllen (durch Aktivkohle) sowie von sekundären Pflanzenstoffen (durch Aminopropyl-Kieselgel), ohne Adsorption der Pestizide.

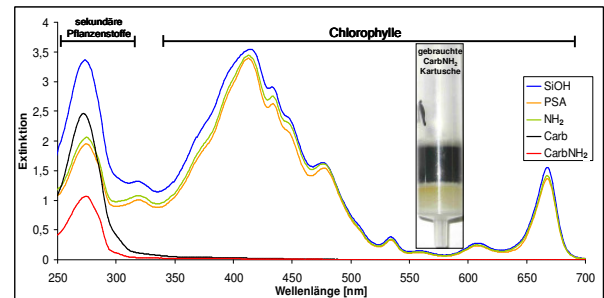


Abb. 3: UV-VIS-Spektren der an verschiedenen SPE-Materialien gereinigten Extrakte

Eine weitere Reinigung an Florisil, wie von Hu et al. für die Detektion mit dem ECD vorgeschlagen, erwies sich als überflüssig, zumal gezeigt werden konnte, dass bei dieser Vorgehensweise einzelne Pestizide an Florisil irreversibel gebunden werden.

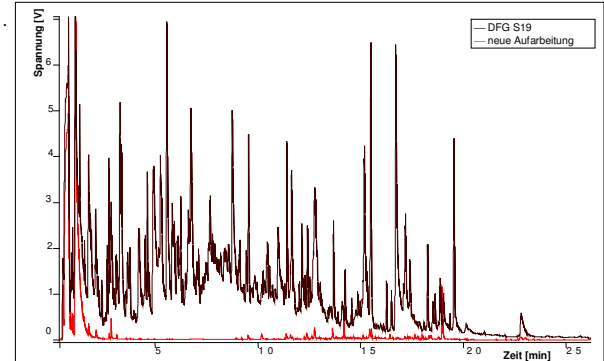


Abb. 4: Aufarbeitung nach DFG S19 und der entwickelten Aufarbeitung (GC-ECD)

Die optimierte Aufarbeitung für Teeproben ist schematisch in Abb. 5 dargestellt. Die erhaltenen Extrakte sind im Vergleich zur DFG S19 Methode (nur GPC-Reinigung) extrem wenig matrixbelastet (Abb. 4).

Die qualitative sowie quantitative Bestimmung der 122 geprüften Pestizide erfolgte mittels GC-MS im SIM-Modus. Zur Quantifizierung wurden dotierte Tee-lösungen aufgearbeitet und gegen Standardsubstanzen in Lösungsmittel, in Polyethylenglycol 300 (1 mg/ml) und in pestizidfreier Tee-Matrix vermessen (Tab. 1). Die Wiederfindungsraten für die einzelnen Substanzen wurden bei einer Pestizidkonzentration von 50 ppb ermittelt. Die angegebenen LOQ-Werte wurden aus den jeweiligen Signal/Rausch-Verhältnissen der Linearitätsmessungen (5 - 100 ppb) extrapoliert.

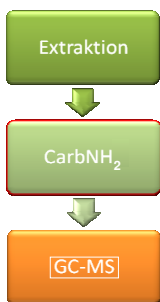


Abb. 5: entwickelte Methode

Die entwickelte Methode ermöglicht die Quantifizierung von 122 Pestiziden in Tee in Konzentrationen ab 0,010 bis 0,050 mg/kg.

Literatur

- [1] Hu, B., Song, W., Xie, L., Shao, T. (2008) *Chin. J. of Chromatography*, **26**(1), 22-28
- [2] Schröter, F., Anastassiades, M., Scherbaum, E. (1999) *Chem. Labor Biotech.* **50**, 4
- [3] Fernandez-Alba, A. (1994) *Journal of Chromatography A*, **686**, 263-274
- [4] Mouratidis, S., Thier, H.-P. (1995) *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **201**, 327-330
- [5] Anastassiades, M., Lehota, S.J. (2003) *AOAC Int.* Vol. **86**, No. 2

Tab.1: Validierte Substanzen