

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	Chlorpyrifos	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	γ-Buprolfen	Löml	105	115%	0,995	10
11	Chlorbenzol	Matrix	125	119%	0,992	10
12	Chlorbenzid-sulfon	Matrix	125	92%	0,992	10
13	α-Chlordan	Löml	373	96%	0,993	25
14	γ-Chlordan	Löml	375	96%	0,996	10
15	Chlorfenspry	PEG	59	123%	0,993	15
16	Chlorfenvinphos	PEG	175	99%	0,998	10
17	Chlorfenvinphos	Löml	267	107%	0,995	10
18	Chlorpyrifos-ethyl	Löml	121	94%	0,995	20
19	Chlorpyrifos-methyl	PEG	286	111%	0,993	50
20	Chlorthal-dimethyl	PEG	391	105%	0,994	10
21	Chlorthalion	Matrix	286	104%	0,951	10
22	Chlorthion	PEG	289	117%	0,993	10
23	Cyanothiofos	Matrix	157	114%	0,997	25
24	Cyanothiofos	PEG	243	101%	0,994	10
25	α-Cyhalothrin	Matrix	8	102%	0,991	10
26	p,p'-DDD	Löml	246	103%	0,993	10
27	p,p'-DDD	Löml	235	101%	0,992	10
28	p,p'-DDE	Löml	246	103%	0,994	10
29	p,p'-DDE	Löml	254	101%	0,993	10
30	p,p'-DDE	Löml	237	107%	0,995	50
31	p,p'-DDE	Löml	254	102%	0,995	10
32	Deltamethrin	Matrix	181	116%	0,980	10
33	Diazinon	PEG	179	96%	0,994	10
34	Dichlobenil	Löml	171	90%	0,996	10
35	Dichlorofen	Löml	279	99%	0,994	10
36	Dichlorfenthiol	Matrix	301	105%	0,978	10
37	Dichloran	Löml	208	96%	0,991	20
38	p,p'-Dichlorbenzophenon	PEG	139	117%	0,973	10
39	Dichlorvos	PEG	109	82%	0,999	10
40	Dicofol	Matrix	139	108%	0,999	10
41	Dieldrin	Löml	79	115%	0,992	20
42	Dimethoat	Matrix	87	112%	0,995	10
43	Diphenylamin	Löml	169	106%	0,998	50
44	Edifenfos	Matrix	109	111%	0,997	50
45	α-Endosulfan	Matrix	241	108%	0,998	50
46	β-Endosulfan	Löml	195	107%	0,993	10
47	Endosulfansulfat	Matrix	272	116%	0,992	10
48	Endrin	PEG	263	96%	0,989	10
49	EPN	Matrix	157	109%	0,994	10
50	Ethion	PEG	231	110%	0,993	10
51	Ethionphos	PEG	158	109%	0,997	10
52	Ethionphos	PEG	262	107%	0,994	10
53	Fenamiphos	PEG	303	96%	0,992	25
54	Fenchlorvos	PEG	285	109%	0,993	10
55	Fenitrothion	Matrix	277	102%	0,996	10
56	Feraxon	Matrix	141	112%	0,996	10
57	Fenitrothion	PEG	278	107%	0,991	25
58	Fluochlorin	Löml	306	94%	0,993	10
59	Folpet	Matrix	260	90%	0,950	10
60	Fonofos	PEG	109	97%	0,994	10
61	Genie	Matrix	141	108%	0,998	10
62	Halperox	PEG	263	96%	0,997	10
63	γ-HCH	Löml	183	102%	0,995	10
64	β-HCH	Löml	183	103%	0,993	10
65	α-HCH	Löml	183	98%	0,996	10
66	γ-HCH	Löml	181	98%	0,995	10
67	Heptachlor	Löml	272	97%	0,993	10
68	trans-Heptachlorhepoxid	Löml	183	97%	0,993	10
69	trans-Heptachlorhepoxid	Löml	183	97%	0,993	10
70	Heptachlor	PEG	124	112%	0,997	10
71	Hexachlorbenzol	Löml	284	91%	0,970	10
72	Hexachlorocyclopentadien	PEG	214	100%	0,998	10
73	Hexachlorocyclopentadien	PEG	217	116%	0,992	10
74	Triphenylacetat	Matrix	127	113%	0,993	10
75	Isobenzan	Löml	311	98%	0,993	10
76	Isochlorvos	Löml	136	111%	0,985	10
77	Isochlorvos	Löml	193	100%	0,992	10
78	Isopropalin	PEG	280	102%	0,992	25
79	Lupinaphos	Matrix	277	119%	0,984	25
80	Malathion	Löml	127	81%	0,987	10
81	Malathion	PEG	173	107%	0,988	10
82	Mecarbam	Matrix	131	112%	0,999	10
83	Methidathion	PEG	145	115%	0,988	15
84	Methoxychlor	Löml	227	94%	0,982	5
85	Mevinphos	PEG	127	108%	0,994	15
86	Mirex	PEG	272	114%	0,980	10
87	Nitrofen	PEG	283	96%	0,992	10
88	Oxadiazon	Löml	175	106%	0,999	10
89	Oxydemeton	Löml	115	99%	0,994	10
90	Pentachloroanisol	Löml	265	91%	0,979	10
91	Pentachloroanisol	Löml	265	94%	0,993	10
92	Pentachloroanisol	Löml	250	92%	0,994	10
93	Pentachloroanisol	Löml	296	99%	0,997	20
94	Permethrin	Matrix	183	115%	0,997	10
95	Phenaclofen	Löml	231	109%	0,992	10
96	Phosat	PEG	75	108%	0,995	10
97	Phosalon	Matrix	182	113%	0,990	10
98	Phosphos-methyl	PEG	290	106%	0,993	10
99	Phosphos	PEG	208	116%	0,988	10
100	Profluramin	PEG	216	109%	0,991	10
101	Propargil	PEG	135	109%	0,991	10
102	Prothiofos	PEG	309	107%	0,990	10
103	Pyridaben	Matrix	147	114%	0,990	10
104	Quinalphos	Löml	146	103%	0,993	10
105	Quinalphos	PEG	237	111%	0,989	10
106	Quinalphos	Löml	132	109%	0,980	10
107	Saflinon	PEG	216	105%	0,998	10
108	Sulfoprofos	Löml	322	104%	0,994	10
109	Sulfotepp	Löml	322	97%	0,992	10
110	Tecnacsen	PEG	203	109%	0,993	10
111	Tetraflos	PEG	231	109%	0,995	10
112	Tetrachlorvinos	PEG	331	109%	0,988	10
113	Tetraclon	Löml	159	113%	0,993	10
114	Tetraclon	Löml	252	107%	0,989	10
115	Thionazin	Matrix	143	108%	0,996	20
116	Triphenylacetat	Matrix	137	99%	0,995	10
117	Triat	Löml	86	103%	0,995	10
118	Triamphos	PEG	160	107%	0,988	10
119	Triazophos	PEG	161	106%	0,997	30
120	Trifluralin	PEG	270	105%	0,994	20
121	Trifluralin	Löml	306	96%	0,991	10
122	Vinclozolin	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.

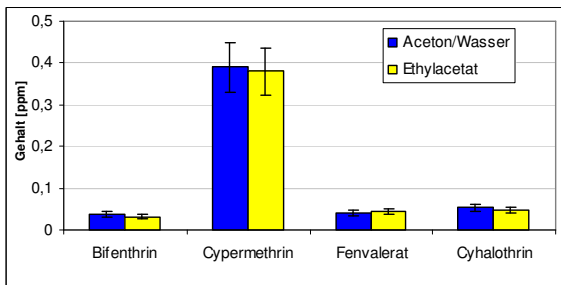


Abb. 1: Unterschiedliche Lösungsmittel zur Extraktion eines schwarzen Tees

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.

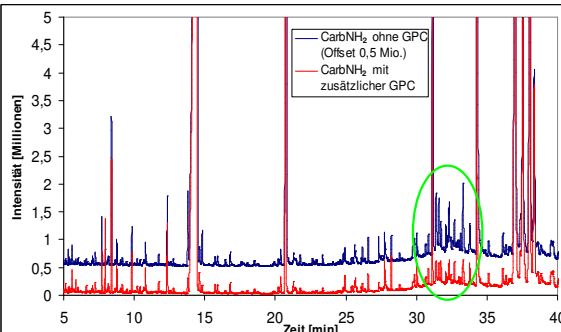


Abb. 2: Reinigungseffekt der GPC nach DFG S19 (GC-MS, SCAN-Modus)

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.

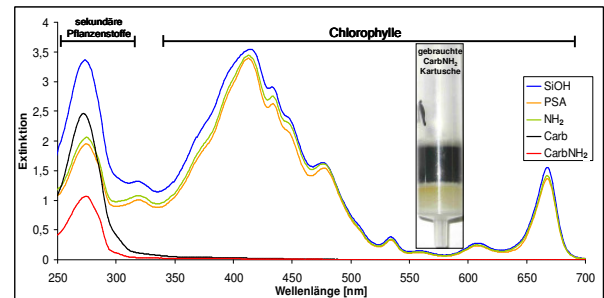


Abb. 3: UV-VIS-Spektren der an verschiedenen SPE- Materialien gereinigten Extrakte

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.

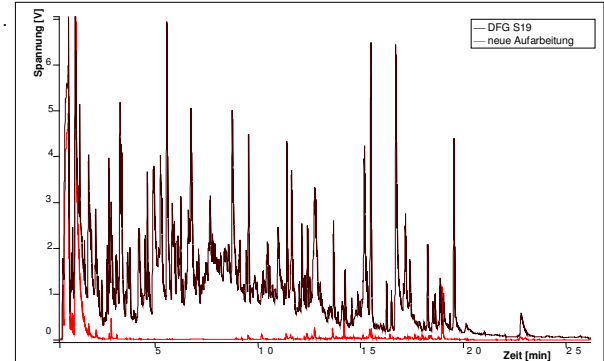


Abb. 4: Aufarbeitung nach DFG S19 und der entwickelten Aufarbeitung (GC-ECD)

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.

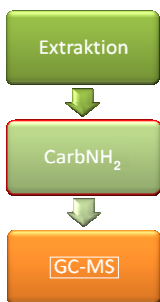


Abb. 5: entwickelte Methode

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