

Pestizid-Screening mit GC/MS : schnelle Entscheidungsfindung für den Vollzug

Autor(en): **Zehringer, Markus**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchungen und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **91 (2000)**

Heft 6

PDF erstellt am: **08.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-981890>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Pestizid-Screening mit GC/MS: Schnelle Entscheidungsfindung für den Vollzug*

Markus Zehringer, Kantonales Laboratorium Basel-Stadt, Basel

Wandel in der Rückstandsanalytik

Das Spektrum der in der Landwirtschaft verwendeten Pestizide hat sich in den letzten Jahren stark verändert. Viele der persistenten Organochlorpestizide sind heute durch abbaubare Wirkstoffe ersetzt worden. Insbesondere die Anreicherung in Organismen führte zum Verbot zahlreicher chlorierter Verbindungen. Ein neuer Wirkstoff muss heute strenge Kriterien erfüllen, bis er zugelassen wird. Moderne Pestizide, wie z.B. Pyrethroide, Carbamate und Triazolfungizide, unterscheiden sich strukturell von den klassischen Organochlorpestiziden. Viele dieser neuen Wirkstoffe enthalten wenige oder gar keine Chloratome, die Strukturen sind polarer usw. Dies hat nicht nur Konsequenzen bezüglich ihres Umweltverhaltens (gute Abbaubarkeit, geringe Akkumulation in Organismen usw.), sondern auch für den Analytiker.

Während die klassischen Organochlorpestizide und polychlorierten Biphenyle (PCB) mühelos mit Elektroneneinfang-Detektion (ECD), Organophosphorsäurester mit flammenphotometrischer Detektion (FPD) usw. nachweisbar sind, lassen sich die neuen Molekülstrukturen mit den klassischen Detektionsarten oft schlecht oder gar nicht detektieren.

Einerseits sind also spezifische und empfindliche Detektionsmöglichkeiten für die neuen Wirkstoffklassen gefragt, andererseits sind hinsichtlich der Breite des Wirkstoffspektrums universelle Detektionsarten erwünscht. Diese Forderung nach Universalität und Empfindlichkeit führt uns automatisch zur Massenspektrometrie (MS). Seit einigen Jahren gehört der massenspektrometrische Detektor zur Grundausrüstung in Rückstandslaboratorien. Die Kopplungstechnik GC-MS hat sich mancherorts bereits zur Routineanalytik gewandelt. Die heutigen MS-Detektoren erlauben die sowohl empfindliche und selektive Detektion von Substanzen als auch eine breite Übersichtsanalyse von GC-gängigen Pestiziden in vielen Matrices. Die

* Vortrag gehalten an der 112. Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Lebensmittel- und Umweltchemie, Muttenz, 1. September 2000

MS-Technik erlaubt zudem das Aufspüren und Identifizieren von unbekanntem Wirkstoffen und Metaboliten (1).

Dieser Wandel im Instrumentarium der Rückstandsanalytik vollzieht sich auch im Kantonalen Laboratorium Basel-Stadt. Heutzutage kann es sich kein Laboratorium mehr leisten, seine Analysentätigkeit ohne Berücksichtigung von Personal und Kosten zu planen. Der Faktor Zeit spielt zunehmend eine wichtige Rolle bei der Entwicklung bzw. Optimierung neuer Analyseverfahren. Gefragt sind Analysestrategien zur kostengünstigen Bewältigung der Analyseaufträge.

Pestizid-Screening von Früchten und Gemüse

Am folgenden Beispiel soll verdeutlicht werden, worin heute das Problem der Kontroll- und Vollzugslaboratorien in der Rückstandsanalytik liegt.

Das EPRW'98 Melonen-Experiment

Anlässlich des European Pesticide Residues Workshop in Almeria fand ein kleiner Ringversuch mit spanischen Melonen statt, an dem sich sieben Laboratorien beteiligten. Zwei verschiedene Melonen wurden untersucht, die unter streng kontrollierten Bedingungen kultiviert worden waren. Die beteiligten Laboratorien sollten die Früchte mit den im Labor verfügbaren Routinemethoden auf Rückstände untersuchen. In Tabelle 1 sind die applizierten Wirkstoffe aufgeführt. Es handelte sich hierbei um die in Spanien gängige Kultivierungspraxis, bei der eine stattliche Zahl von Wirkstoffen angewendet wird.

Tabelle 1
Das EPRW'98 Melonenexperiment. Das Spektrum der applizierten Wirkstoffe (nach (2))

	<i>Datum der Behandlung</i>	<i>Applizierte Wirkstoffe</i>
<i>Galia Melone</i>	29.3.1998	Abamectin, Imidacloprid, Thiophanat-methyl, Cymoxanil, Mancozeb
	09.4.1998	Kupferoxydchlorid, Kasugamycin, Azadirachtin, Chlorothalonil, Carbendazim, Imidacloprid, Strobilurin, Methomyl
<i>Cantaloup Melone</i>	25.3.1998	Thiophanat-methyl, Cymoxanil, Mancozeb, Pyrifenox
	18.4.1998	Abamectin, Methomyl, Maneb
	28.4.1998	Cymoxanil, Mancozeb, Tetraconazol, Pyriproxyfen, Bacillus Thuringiensis
	07.5.1998	Abamectin, Pyriproxyfen

Die Resultate der sieben Laboratorien waren verblüffend:

Keines der sieben Laboratorien konnte einen in der Tabelle aufgeführten Wirkstoff nachweisen. Dies kann bedeuten, dass die angewendeten Routinemethoden

bezüglich des Erfassungsbereiches der Wirkstoffe unzulänglich oder dass die Wirkstoffe schnell abbaubar und somit nicht mehr nachweisbar sind.

Einige Laboratorien wiesen Endosulfan und Procymidon nach, zwei Wirkstoffe, die nicht appliziert worden waren: Galia Melone: 0,04 bis 0,11 mg/kg Endosulfan, Cantaloup Melone: 0,01 bis 0,04 mg/kg Endosulfan und 0,01 bis 0,03 mg/kg Procymidon (2).

Die nachgewiesenen Wirkstoffe lassen sich dadurch erklären, dass in den verwendeten Gewächshäusern im Jahr zuvor Auberginen gezüchtet wurden, welche mit Endosulfan (August und Oktober 1997) und Procymidon (Dezember 1997) behandelt worden waren. Die Melonen reicherten also diese Wirkstoffe aus dem belasteten Boden an.

Das Beispiel verdeutlicht uns die Notwendigkeit einer möglichst breiten bzw. umfassenden Überwachung auf Wirkstoffe und Metaboliten. Es genügt heute nicht mehr, sich auf die klassischen Wirkstoffe zu konzentrieren. Gefragt ist ein Screening, bei dem eine möglichst breite Palette von Wirkstoffen erfasst werden kann.

Strategie eines Pestizidscreenings in Gemüse und Früchten am Beispiel einer Ringversuchsprobe

Die Vollzugserfahrungen der letzten Jahre im Kantonalen Laboratorium Basel-Stadt führten zu einer neuen Vorgehensweise in der Rückstandsanalytik. Im Rahmen eines Screenings sollen dabei möglichst viele Rückstände detektiert werden können. Anhand einer Birnenprobe aus einem Ringversuch wurde die Tauglichkeit unserer Screening-Strategie überprüft.

Bei der Planung einer Untersuchungskampagne recherchieren wir zuerst nach Rückstandsdaten der letzten Jahre. Dabei werden Daten aus der Schweiz und aus EU-Ländern berücksichtigt (Jahresberichte der kantonalen Laboratorien, jährliche Zusammenstellung des BAG, eigene Datenbank usw.). Gemäss der Zusammenstellung wird das Untersuchungsprogramm festgelegt:

Die am häufigsten nachgewiesenen Wirkstoffe werden als Standardlösungen bereitgestellt und die Analysensysteme (GC-ECD und GC-MS) damit geeicht. Der hier vorgestellten Birnenprobe war eine unbekannte Anzahl von Wirkstoffen in unbekanntenen Konzentrationen zugesetzt worden.

Probenvorbereitung für die Screeninganalyse 1 (nach (3))

1. Die Probe wird mechanisch zerkleinert.
2. 25 g Probe werden in ein Zentrifugenglas eingewogen, mit 50 ml Ethylacetat versetzt und während einer Minute (3500 UpM) gemixt.
3. Nach Zentrifugation wird von der Lösungsmittelphase entnommen und mit GC/MS (3 µl split/splitlose Injektion) analysiert.

Resultat der Screeninganalyse 1

Das Full-Scan-Chromatogramm wird nach Rückständen abgesucht. Dabei ist es von Vorteil, mit anderen Chromatogrammen gleicher Matrix zu vergleichen. Matrixverbindungen sind dadurch leichter erkennbar und zusätzliche Einzelpeaks werden sichtbar. Je nach Vorgabe wird zusätzlich auf ausgewählte Rückstände untersucht (GC-ECD, GC-FPD usw.).

In der Birnenprobe konnten Iprodion, Penconazol, Vinclozolin, Metalaxyl, Propargit und Monocrotophos mittels Spektrenvergleich aus den verfügbaren Spektrenbibliotheken zweifelsfrei nachgewiesen und deren Konzentration abgeschätzt werden (die Konzentrationsangaben sind der Abb. 1 zu entnehmen).

Für die genaue Quantifizierung werden in einem nächsten Schritt Lösungen der nachgewiesenen Wirkstoffe in einem Extrakt derselben, jedoch wirkstofffreien Matrix hergestellt und das GC/MS-Gerät kalibriert.

Probenvorbereitung 2 für die Screeninganalyse konzentrierter Probenextrakte

10 ml des zuerst gewonnen Ethylacetatextrakts werden am Rotavap aufkonzentriert. Es folgt eine Reinigung des Extrakts über eine Amino-Festphasenkartusche. Das Endvolumen beträgt 0,5 ml, wovon 1 µl in den GC injiziert werden.

Resultat der Screeninganalyse 2

Die GC/MS-Analyse erfolgt im Full-Scan-Modus. In der derart aufkonzentrierten und gereinigten Birnenprobe konnten zusätzlich Procymidon und Methidathion durch Spektrenvergleich aus den verfügbaren Bibliotheken nachgewiesen werden. Die Quantifizierung erfolgt analog der Screeninganalyse 1. Die Konzentrationen von Procymidon und Methidathion wurden zu je 0,07 mg/kg ermittelt (siehe Abb. 2).

Mit Hilfe des hier vorgestellten GC/MS-Screenings konnten in einer Ringversuchsprobe mit in Zahl und Art unbekannter Dotierung von Wirkstoffen deren acht qualitativ und quantitativ korrekt nachgewiesen werden. Im Falle zweier weiterer Wirkstoffe war die Methode nicht erfolgreich: 0,07 mg/kg Tolclofos-methyl sowie 0,23 mg/kg Carbaryl blieben unentdeckt. Im Falle des Carbaryl, einem Methylcarbamatinsektizid, wurde lediglich dessen Abbauprodukt β -Naphthol (0,05 mg/kg) nachgewiesen. Die Gaschromatographie ist aufgrund der Thermolabilität der Verbindungen für Carbamate ungeeignet. Die Resultate des beschriebenen Ringversuchs wie auch des Melonenexperimentes zeigen klar auf, dass einige Wirkstoffklassen wie Phenylharnstoffe, Sulfonylharnstoffe, Phenoxyalkancarbonsäuren usw. mit GC nicht direkt zugänglich sind und sich somit weitgehend einem schnellen GC/MS-Screening entziehen (Tabelle 2).

Deshalb sind Bestrebungen im Gange, das GC/MS-Screening mit einem zusätzlichen LC/MS-Screening zu erweitern. Erste Versuche in dieser Richtung sind erfolgversprechend.

Massenspur-Chromatogramme zu Screeninganalyse 1

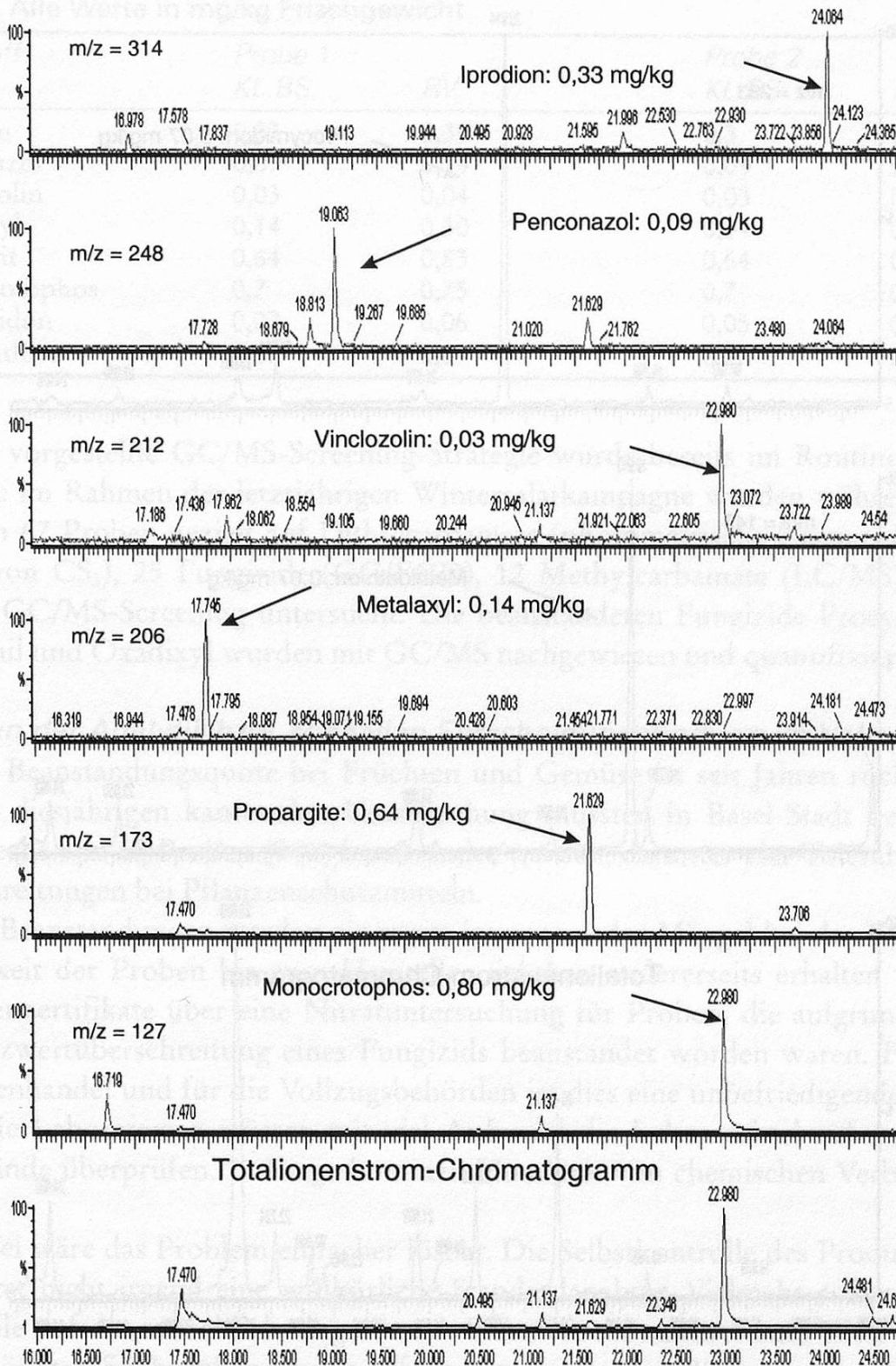


Abbildung 1 GC/MS-Analyse der Birnenprobe (Screening 1). Oberhalb des Totalionenstrom-Chromatogramms sind die einzelnen, spezifischen Massenspuren dargestellt

Massenspur-Chromatogramme zu Screeninganalyse 2

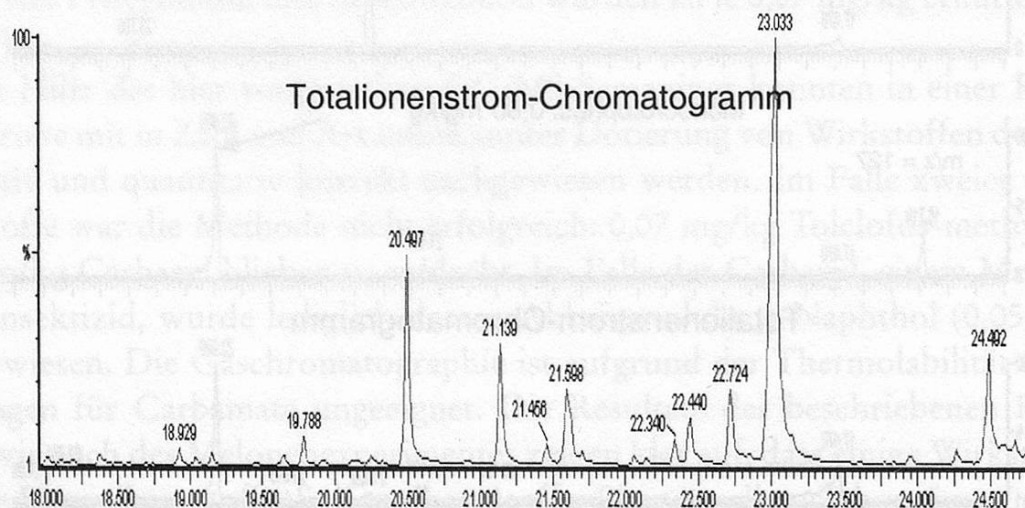
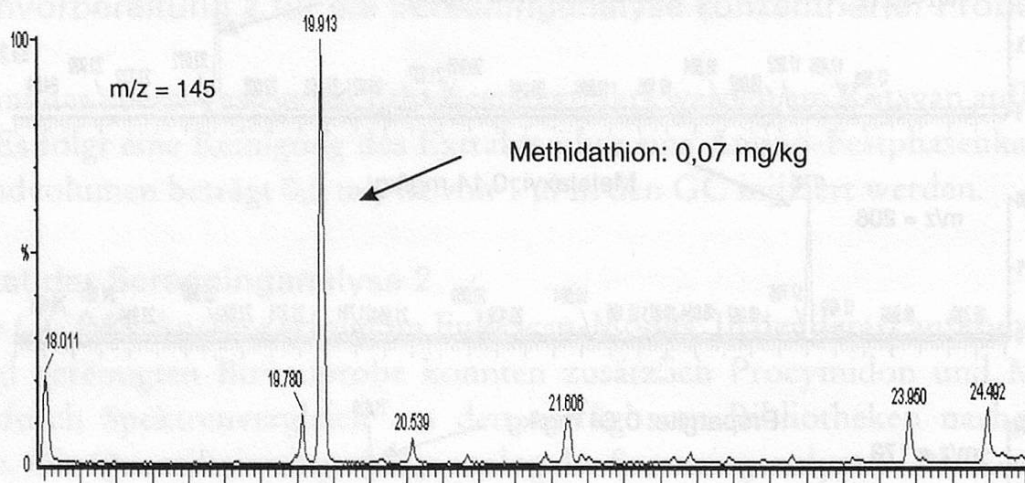
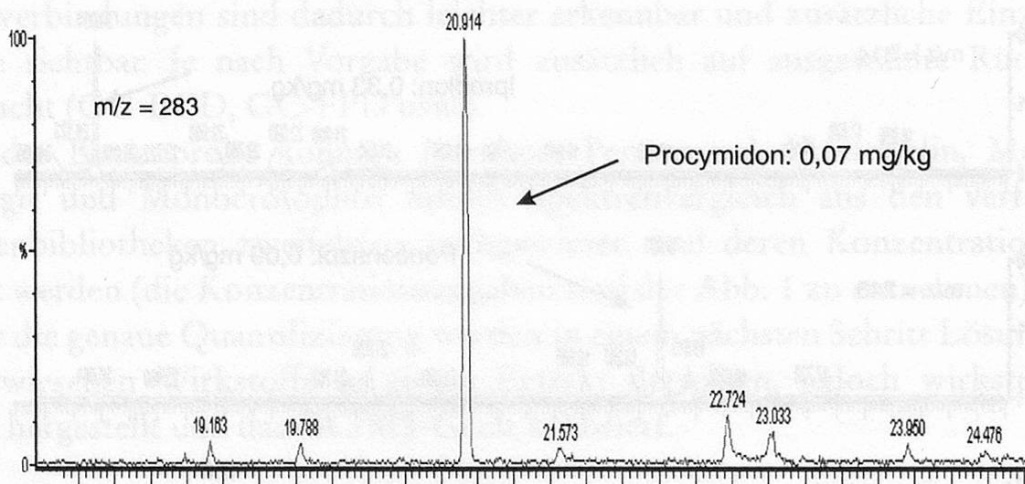


Abbildung 2 **GC/MS-Analyse der gereinigten, aufkonzentrierten Birnenprobe (Screening 2)**. Über dem Totalionenstrom-Chromatogramm sind die beiden spezifischen Massenspuren für Procymidon und Methidathion dargestellt

Tabelle 2

Vergleich der Resultate des Kantonalen Labors (KL BS) mit den Mittelwerten aller Laboratorien (RV). Ringversuchsprobe: Birnenprobe der proficiency study 156 (4). Alle Werte in mg/kg Frischgewicht

Wirkstoff	Probe 1		Probe 2	
	KL BS	RV	KL BS	RV
Iprodion	0,33	0,39	0,3	0,40
Penconazol	0,09	0,14	0,09	0,11
Vinclozolin	0,03	0,04	0,03	0,04
Metalaxyl	0,14	0,30	0,14	0,23
Propargit	0,64	0,83	0,64	0,72
Monocrotophos	0,7	0,75	0,7	0,71
Procymidon	0,07	0,06	0,05	0,05
Methidathion	0,07	0,09	0,07	0,08

Die vorgestellte GC/MS-Screening-Strategie wurde bereits im Routinebetrieb getestet: im Rahmen der letztjährigen Wintersalatkampagne wurden während drei Wochen 67 Proben gezielt auf Dithiocarbamate (photometrische Summenbestimmung von CS₂), 25 Fungizide (GC/ECD), 12 Methylcarbamate (LC/MS) sowie mittels GC/MS-Screening untersucht. Die beanstandeten Fungizide Procymidon, Mepronil und Oxadixyl wurden mit GC/MS nachgewiesen und quantifiziert.

Grenzen der Analytik bzw. schnellen Entscheidungsfindung im Vollzug

Die Beanstandungsquote bei Früchten und Gemüse ist seit Jahren rückläufig. Bei der diesjährigen kantonalen Untersuchung mussten in Basel-Stadt beispielsweise sechs von 67 Proben (9%) beanstandet werden, darunter vier Toleranzwertüberschreitungen bei Pflanzenschutzmitteln.

Bei Beanstandungen werden einerseits immer wieder Mängel bei der Rückverfolgbarkeit der Proben bis zum Hersteller sichtbar, andererseits erhalten wir oft Analysenzertifikate über eine Nitratuntersuchung für Proben, die aufgrund einer Toleranzwertüberschreitung eines Fungizids beanstandet worden waren. Für den Zwischenhandel und für die Vollzugsbehörden ist dies eine unbefriedigende Situation. Die Laboratorien müssen mit viel Aufwand die Lebensmittel auf mögliche Rückstände überprüfen. In Frage kommen Hunderte von chemischen Verbindungen.

Dabei wäre das Problem einfacher lösbar. Die Selbstkontrolle des Produzenten beinhaltet nicht irgend eine willkürliche Standardanalyse. Vielmehr sollte sie die Kontrolle auf die tatsächlich eingesetzten Pflanzenschutzmittel zum Ziele haben. Somit könnten Stichproben gezielt auf die entsprechenden Rückstände untersucht werden. Dies würde allen involvierten Kontrolllaboratorien die Arbeit erleichtern und die Kosten senken.

Zusammenfassung

Bedingt durch die Einführung von neuen Wirkstoffklassen haben sich die Anforderungen an die Rückstandsanalytik geändert. Wurden Rückstände (vor allem Organochlorpestizide) früher vorwiegend mit Gaschromatographie und spezifischer Detektion wie beispielsweise der Elektroneneinfang-Detektion (ECD) bestimmt, erfordern die modernen Wirkstoffklassen wie Triazolfungizide und eine Vielzahl von Wirkstoffen, die kein Chlor enthalten (Metalaxyl, Mepronil, Fludioxonil usw.), eine massenspektrometrische Detektion (MS). Zudem verlangt die zunehmende Wirkstoffpalette eine universelle Detektionsmöglichkeit. Die vorliegende Arbeit stellt eine Screeningstrategie für die Rückstandsanalytik pflanzlicher Lebensmittel vor. Dabei wird einerseits mit spezifischen Detektoren gezielt auf Wirkstoffe untersucht, andererseits mit einer GC/MS-Analyse auf weitere Wirkstoffe gescreent. Die Untersuchungsstrategie wird anhand einer Ringversuchsprobe erläutert.

Résumé

Avec l'introduction de nouvelles structures chimique actives, l'analyse des résidus a dû évoluer. Jusqu'aux années 90 les résidus, surtout les pesticides polychlorés, étaient analysés par chromatographie en phase gazeuse et détection spécifique par capture d'électrons (ECD). La substitution successive des pesticides problématiques par de nouvelles classes de phytosanitaires, par exemple les fongicides à base de triazole et l'introduction de nombreux produits non chlorés (metalaxyl, mepronil, fludioxonil etc.) nécessitent une détection par spectrométrie de mass (GC/MS). Cette technique permet une détection universelle nécessaire pour faire face au nombre croissant de substances actives. Ce travail décrit une stratégie utilisant la GC/MS pour déterminer les résidus multiples dans les aliments d'origine végétale. Cette stratégie est démontrée à l'aide d'un essai interlaboratoire.

Summary "Pesticide Screening with GC/MS: a Powerful Tool for the Implementation of Food Legislation"

The range of pesticides typically applied has changed over the last years. The classical, persistent organochlorine pesticides are substituted more and more with degradable pesticides. While organochlorine pesticides can be detected with electron capture detection (ECD), the new structures require more universal detectors such as mass spectrometry. The latter enables also the identification of unknown and unexpected compounds (screening analysis). This article describes a new strategy in pesticide screening analysis of vegetables and fruits and the application of this method to a proficiency test sample is shown.

Key words

Pesticides, GC/MS, Screening strategy, Food

Literatur

- 1 Roux, B. and Zehringer, M.: Strategies in pesticide screening analysis of vegetables and fruit. *Chimia* **53**, 330 (1999).
- 2 Valverde, A., Aguilera, A., Rodriguez, M. and Camacho, F.: The EPRW '98 Melons Experience. Poster at the European Residue Workshop 2000 at York.
- 3 Wäfler, Ch., Glatt, V. und Meier, W.: Rasche und einfache Bestimmung der wichtigsten Fungizide auf Salat. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **72**, 22–30 (1981).
- 4 Inspectorate for Health Protection, Commodities and Veterinary Public Health: Proficiency study 156 – pesticides in minced pears. Report nr. ND-99-18 (1999).

Markus Zehringer, Kantonales Laboratorium Basel-Stadt, Kannenfeldstr. 2, Postfach, CH-4012 Basel