

## Probenvorbereitung mit Chem Elut zur Bestimmung von Pestizidrückständen in Lebensmitteln

Lutz Alder und Jeanette Klein, Pestizide und Biozide Produkte, Bundesinstitut für Risikobewertung, Fachgebiet 704, Berlin

Für ein schnelles und zuverlässiges Screening von Pestizidrückständen in Lebensmitteln ist ein universelles Verfahren zur Probenextraktion notwendig. Gewöhnlich wird ein Lösemittel dazu ausgewählt, das die zu analysierenden Verbindungen möglichst quantitativ, jedoch nur geringe Mengen von Matrixkomponenten extrahiert. Der weitere Clean-up des Extraktes sollte so einfach wie möglich sein. Dazu geeignet sind beispielsweise die Flüssig/Flüssig-Extraktion, die Festphasen-Extraktion mit modifizierten Kieselgelsäulen oder die Gelpermeations-Chromatographie. Die Flüssig/Flüssig-Extraktion ist dabei die am wenigsten favorisierte Methode, weil sie zeitraubend ist und hohe Mengen organischen Lösemittels benötigt.

Eine Weiterentwicklung der klassischen Flüssig/Flüssig-Extraktion besteht darin, einen festen Träger zu verwenden. Chem Elut Kartuschen enthalten hoch reine Diatomeenerde hoher Probenkapazität, welche ein ideales Trägermaterial für die Flüssig/Flüssig-Extraktion darstellt. Chem Elut vereinfacht die Extraktion und spart Zeit, weil eine einmalige Extraktion genügt. Zudem braucht das Eluat nach der Extraktion nicht getrocknet zu werden. Im Vergleich zur klassischen Extraktion mit dem Scheidetrichter wird mit Chem Elut ein höherer Probendurchsatz erreicht.

Im Folgenden wird ein Verfahren mit Chem Elut beschrieben, das den Clean-up von methanolischen Extrakten mit über 100 Pestizidrückständen im Konzentrationsbereich von 0.01 mg/kg aus Tomaten-, Rosinen-, Avocado-, Zitronen- und Weizenmehlproben ermöglicht. Diese Lebensmittel wurden aufgrund der unterschiedlichen Matrixzusammensetzung ausgewählt; sie variieren im Gehalt von Zucker, Wasser und Fett, und nicht zuletzt ist auch der pH-Wert verschieden. Eine Vielzahl von unterschiedlichen Pestiziden wurden darin bestimmt, wie beispielsweise Carbamate, Sulfonylharnstoffe, Organophosphate, Benzimidazole und Harnstoffherbizide. Für die Analyse wurde eine kurze Reversed-Phase HPLC-Säule und Gradientenelution eingesetzt. Zur Detektion wurde ein Tandem-Massenspektrometer verwendet, wobei mit dem Multiple-Reaction-Monitoring (MRM) ein hoch selektives Nachweisverfahren zum Einsatz gelangte. Die Detektion im MRM-Modus ist dann von Vorteil, wenn Interferenzen von mit extrahierten Matrixkomponenten auftreten.



Die Chem Elut-Produktfamilie mit Probenkapazitäten von 0.3 bis 300 mL

### Bessere Probenvorbereitung mit Chem Elut

Chem Elut Kartuschen sparen Zeit und Lösemittel und machen die Extraktion von klinisch-toxikologischen und Umweltpuben reproduzierbarer. Die wässrige Probe wird dabei an der Oberfläche der hoch reinen Diatomeenerde adsorbiert und die Analyten danach mit organischem Lösemittel eluiert. Der Clean-up von Körperflüssigkeiten, Umwelt-, Lebensmittel- und Getränkeproben mit Chem Elut ist schnell und einfach. Im Vergleich zur Flüssig/Flüssig-Extraktion weist die Extraktion mit ChemElut folgende Vorteile auf:

- Keine Bildung von Emulsionen
- Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Wiederfindungen
- Automatisierfähigkeit

#### Vorgehensweise

Die wässrige Probe eines bestimmten Volumens wird auf eine trockene Chem Elut Kartusche gegeben. Die Wasserphase verteilt sich nun als dünner Film auf dem inerten Trägermaterial und wirkt somit als flüssige stationäre Phase. Die Elution wird unmittelbar oder kurz danach mit organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösemitteln wie Diethylether oder Ethylacetat durchgeführt. Bei der Elution werden alle lipophilen Analyten in die organische Phase extrahiert. Die Wasserphase verbleibt auf dem Chem Elut Träger. Der Extrakt ist frei von Emulsionen, braucht nicht getrocknet zu werden, kann unmittelbar eingeeignet werden und der Rückstand für weitere Untersuchungen verwendet werden. Praktisch alle Extraktionen, die bislang mit dem Scheidetrichter durchgeführt worden sind, lassen sich auf Chem Elut Kartuschen übertragen.

Bitte **10** auf der Antwortkarte ankreuzen.

# Varian Präparative Chromatographie

*Von der Forschung bis zur Produktion*

Präparative Chromatographie-Systeme für jede beliebige Anwendung



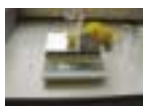
**Load & Lock™**  
MIT MICROSORB GEPACKTE SÄULEN FÜR DIE PRÄPARATIVE UND PROZESS-CHROMATOGRAPHIE

- Konstante axiale Kompression mit speziellen Säulen-Endfittings
- Einzigartig gleichmäßige Flüssigkeitsverteilung
- Durchgehender linearer Scale-up bis 75 mm (3") ID mit 5, 8 und 10 µm Microsorb-Packungsmaterialien

Bitte **11** auf der Antwortkarte ankreuzen



**VARIAN**



## Probenvorbereitung und Clean-up

Um die Pestizide zu extrahieren, wurden die Lebensmittel zunächst homogenisiert. Verlust von Fruchtsaft sollte vermieden werden.

Es wurde ausreichend Wasser zu 5 g der trockenen Proben (Rosinen, Weizenmehl) oder 10 g der wasserhaltigen Proben (Tomaten, Zitronen, Avocado) zugesetzt, um ein Endvolumen von 10 mL zu erhalten. Danach wurden 20 mL Methanol hinzugefügt, und die Proben 2 Minuten lang gemischt. Sehr trübe Extrakte wurden zentrifugiert (3000 x g). Ein 6 mL-Aliquot des wässrigen Probenextraktes wurde mit



2 mL einer 20 %-igen Kochsalzlösung versetzt. Davon wurde ein 5 mL-Aliquot entnommen und auf eine Chem Elut-Kartusche mit 5 mL Probenkapazität gegeben. Nach 5 Minuten Wartezeit wurden die Analyten mit 16 mL Dichlormethan extrahiert. Die anfallenden Extrakte sind frei von Wasserspuren, und es treten auch keine Emulsionen auf. Für die Extraktion mit Chem Elut genügt hydrostatischer Druck - Vakuum ist nicht erforderlich. Die Extrakte wurden schonend bei 40 °C eingeeengt und der Rückstand mit 250 µL Methanol im Ultraschallbad gelöst. Die Lösung



wurde nachfolgend mit 1 mL Wasser verdünnt. Die resultierende Lösung (insgesamt 1,25 mL) enthält die Pestizidrückstände von 1 g wasserhaltiger oder 0,5 g trockener Probe / mL. Für die HPLC-Analyse wurde der Extrakt durch einen 0,45 µm PTFE-Filter filtriert.

Abbildung 1

Wasser zu 5 g trockener Probe oder 10 g wasserhaltiger Probe hinzufügen (Endvolumen 10 mL)

Homogenisieren mit 20 mL Methanol; falls erforderlich filtrieren oder zentrifugieren

Kochsalzlösung zu einem Aliquot hinzufügen und ein Aliquot auf Chem Elut geben, einwirken lassen

Elution mit Dichlormethan; zur Trockne einengen

Rückstand in Methanol/Wasser aufnehmen (Proben-Endkonzentration: 0,5 bzw. 1 g/mL)

Filtrieren durch einen 0,45 µm PTFE-Spritzenfilter

LC/MS/MS mit RP18-Säule (50 x 2 mm) im MRM-Modus

### Fazit

Die Probenvorbereitung mit Chem Elut ist ein schnelles und einfaches Verfahren, um störende Matrixkomponenten aus Rohextrakten einer Vielzahl von Lebensmittelproben mit einer einzigen, universellen Methode zu entfernen. Nicht nur die Qualität der Probenvorbereitung wird damit verbessert, sondern auch der Probendurchsatz erhöht. Bis zu 10 Proben können in einem Arbeitstag von einer einzigen Person bestimmt werden.

Literatur: J. Klein und L. Alder: J. AOAC Intern. 86(5), 1015-1037 (2003)

Bitte **10** auf der Antwortkarte ankreuzen.