



Foto: istock/schnuddel

Umweltanalytik

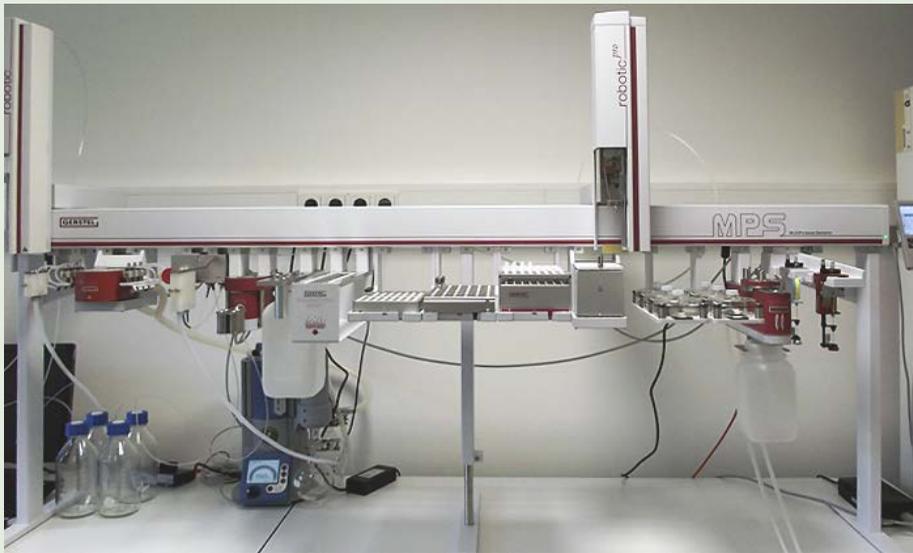
Systemrelevanter Pestizidnachweis

Weil sie Bienen schädigen, hat die Europäische Union den Feldeinsatz dreier Schädlingsbekämpfungsmittel aus der Gruppe der Neonicotinoide untersagt. Analytisch lässt sich das Verbot mittels GC/MS und LC/MS überwachen. Die Automatisierung der Probenvorbereitung macht Sinn. Wir zeigen, wie man die Bestimmung verbotener Neonicotinoide optimieren kann.

Von Guido Deußing

Der Einsatz von Insektiziden in der Landwirtschaft sollte sich eigentlich positiv auf die Ernteerträge auswirken. Was aber, wenn ein Pflanzenschutzmittel nicht nur schädliches, sondern auch nützliches Getier überaus wirksam bekämpft und schädigen kann, Wild- und Honigbienen etwa, die ihrer natürlichen Bestäubungsarbeit wegen einen essenziellen Beitrag zum Ernteerfolg leis-

ten? Aus eben diesem Grund haben die Mitgliedsstaaten der Europäischen Union (EU) den Einsatz bestimmter Neonicotinoide verboten. Es handelt sich dabei um die drei hochwirksamen Insektizide Thiamethoxam, Imidacloprid und Clothianidin, die seit Sommer 2018 nicht mehr auf die Felder in der EU gebracht werden dürfen – weder als Beigabe von Saatgut noch als Spritzmittel.



Für die automatisierte Vorbereitung der Lebensmittelproben zur GC/MS- und LC/MS-Bestimmung von Neonicotinoiden verwendete MPS-Workstation.

Weitere Mitglieder der Gruppe der Neonicotinoide stehen derweil bereits unter Beobachtung.

Die drei dem Bann der EU unterworfenen Bienen killenden Wirkstoffe dürfen nicht mehr im Freiland eingesetzt werden, wohl aber noch in Gewächshäusern. Jedes Verbot ist aber nur so wirksam, wie sich seine Einhaltung überprüfen lässt, was vor allem dann erforderlich scheint, wenn die Anwendung einer Substanz in Ausnahmefällen erlaubt und damit auch ihr Eintrag in die Umwelt möglich ist. Die TeLA GmbH, ein in Geestland bei Bremerhaven ansässiges, auf die Lebensmittel- und Umwelanalytik spezialisiertes Auftragslabor, hat den Nachweis von Neonicotinoiden ins Leistungsspektrum aufgenommen. Im Hinblick auf die laborspezifischen Anforderungen orientierte sich das Unternehmen bei der Methodenentwicklung an gängigen Verfahren, wie Dr. Norbert Helle berichtet. Das Augenmerk habe dabei nicht allein auf der Machbarkeit der Analytik gelegen, schildert der promovierte Chemiker und Geschäftsführer der TeLA GmbH, sondern auch auf deren Effizienz.

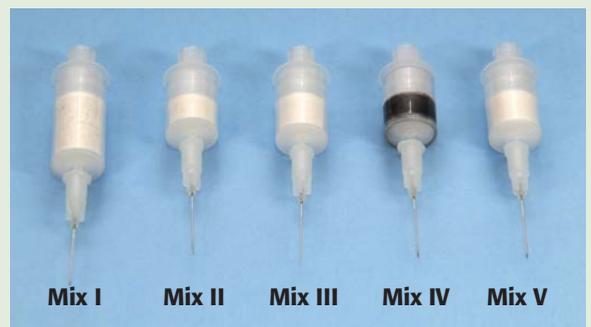
Dabei spiele sowohl die Geschwindigkeit eine Rolle, also nach welcher Zeit zuverlässig verwertbare Messergebnisse vorliegen, als auch der Arbeitsaufwand, der zu betreiben ist, um Kundenanfragen in einem adäquaten Zeitfenster zu beantworten. „Das heißt, für uns spielt die Automatisierung der Analytik eine wichtige Rolle, verbunden mit der Flexibilität, Methoden bei Bedarf auf andere Analyten und Fragestellungen ausweiten zu können“, sagt Dr. Norbert Helle.

Flexibilität bedeutet für die TeLA unter anderem auch, Neonicotinoide sowohl mittels HPLC-MS/MS als auch mittels GC-MS/MS bestimmen zu können. Die Applikationsexperten der TeLA hatten zuvor bereits tiefgreifende Erfahrungen bei der Analyse eines anderen Insektizids, namentlich Fipronil, sammeln können [1]:

Bei der Analyse von Fipronil wie auch bei Pestiziden allgemein erweist sich die QuEChERS-Methode [2] als Mittel der Wahl. Das Akronym steht für Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe und beschreibt die Eigenschaften des zugrunde liegenden Extraktionspro-

zesses. Kennzeichen der QuEChERS-Methode ist der Einsatz einer dispersiven Festphasenextraktion (SPE), die vor allem dazu dient, störende Matrixkomponenten aus der Probe zu entfernen und einen für die anschließende Analyse benötigten sauberen Extrakt zu erhalten.

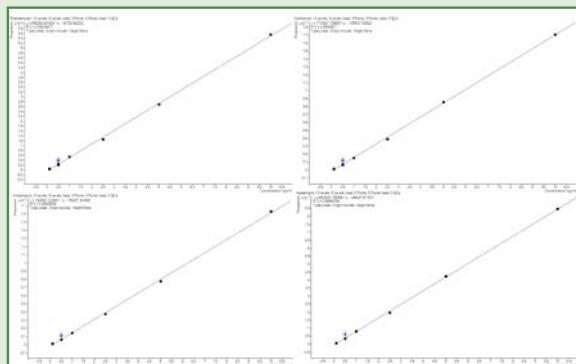
Die Bestimmung von Neonicotinoiden gemäß der klassischen QuEChERS-Methode aus Lebensmittelproben, unter anderem Getreide und Äpfel, gestaltet sich wie folgt: 10g homogenisierte Probe werden mit 10 mL Acetonitril und dem internen Standard versetzt, gemixt und extrahiert. Anschließend werden Magnesiumsulfat und Natriumchlorid zur Probe dosiert. Sie wird erneut geschüttelt und dann zentrifugiert. Die Salzzugabe ermöglicht die Trennung der Acetonitril- und Wasserphase (untere Phase). Ein Aliquot des Überstandes wird entnommen, mit Magnesiumsulfat und einem geeigneten Sorbens versetzt (was den dispersiven Charakter dieser SPE-Methode erklärt), um die mitextrahierten Matrixbestandteile selektiv zu entfernen. Der Extrakt wird geschüttelt und zentrifugiert. Der Überstand kann schließlich zur chromatographischen Untersuchung eingesetzt werden: mittels GC/MS (nach Einengen des Extrakts und Wiederaufnahme in Hexan) oder LC/MS (Extrakt nach Verdünnen mit Wasser).



Für die automatisierte Durchführung der QuEChERS-Festphasenextraktion mit dem MPS sind Kartuschen mit unterschiedlichen Sorbensmischungen kommerziell verfügbar.

Dr. Norbert Helle und Kollegen wählten indes eine andere Vorgehensweise. Mit dem Ziel der Automatisierung der Neonicotinoid-Analytik respektive der grundlegenden Extraktionsschritte setzten sie keine disperse SPE ein, sondern klassische, kommerziell erhältliche QuEChERS-SPE-Kartuschen (MACHEREY-NAGEL), deren Sorbensbett aus einer vergleichbaren Mischung der Sorbentien bestand. Diese Kartuschen sind mit Transportadaptern versehen, durch die ihr Einsatz auf einem geeigneten Autosampler möglich wird. Die Applikationsexperten verwendeten hier einen MultiPurposeSampler (GERSTEL-MPS-Workstation). Zunächst wogen sie zehn Gramm Probe in ein 50-mL-Zentrifugenröhrchen ein und dosierten 30mL Acetonitril so-

wie den internen Standard hinzu. Zum Einsatz kamen deuterierte Analoga wie Metazachlor-d6 und Carben-dazim-d3. Anschließend wurde die Probe geschüttelt und zentrifugiert. Aus dem Überstand wurden 10 mL in ein Probenvial pipettiert, das dann auf dem MPS platziert wurde. Dr. Helle beschreibt den weiteren, vollständig automatisierten Arbeitsablauf wie folgt: „Der MPS entnimmt 7 mL Probenlösung und gibt sie auf die erste SPE-Kartusche (QuEChERS-Mix I, MACHEREY-NAGEL). Das Eluat wird in einem leeren Vial aufgefangen und zwischengelagert, die Kartusche verworfen. Sodann entnimmt der MPS 3,5 mL des Eluats des ersten SPE-Schrittes und dosiert es auf eine zweite SPE-Kartusche (Mix III). Der von der Matrix befreite Ex-



Die von Helle et al. entwickelte Methode zum Nachweis von Neonicotinoiden zeigt eine gute Linearität im Konzentrationsbereich 0,1 bis 10 ng/L.

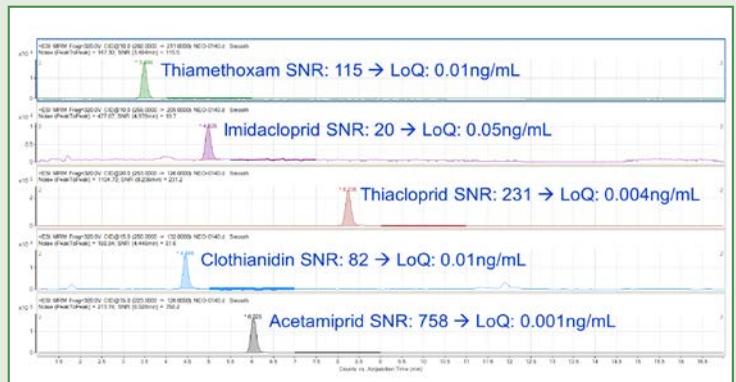
trakt wird in einem 10-mL-Vial aufgefangen, der MPS überführt ein Aliquot in ein 2-mL-Vial, das in der angeschlossenen Eindampfstation (GERSTEL[™]VAP) bis zur Trockene eingedampft wird. Für die Rekonstitution des Rückstands wählt der MPS in Abhängigkeit von der nachfolgenden Analyse das geeignete Laufmittel: Hexan, sofern es sich um eine GC-Messung handelt, oder ein Acetonitril-Wasser-Gemisch, wenn die HPLC zur Anwendung kommt. Für beide Messungen lassen sich Proben auch simultan vorbereiten.“

Die Applikationsexperten des TeLA-Auftragslabors führten die Bestimmung auf der HPLC-MS/MS aus. Für die Vermessung der mit den Neonicotinoiden Thiamethoxam, Clothianidin, Imidacloprid, Acetamiprid und Thiocloprid dotierten wässrigen und Lebensmittelproben kam ein Agilent-6470-Triple-Quadrupol-Massenspektrometer zum Einsatz. Die Trennung der Analyten erfolgte auf einer RP-Säule der Marke Bluebird (150x3 mm) von MACHEREY-NAGEL, die Elution mit einem Eluentengradienten, bestehend aus fünf millimolarer (mM) Ameisensäure und Acetonitril (Flussgeschwindigkeit: 0,2 mL/min; Temperatur: 45 °C).

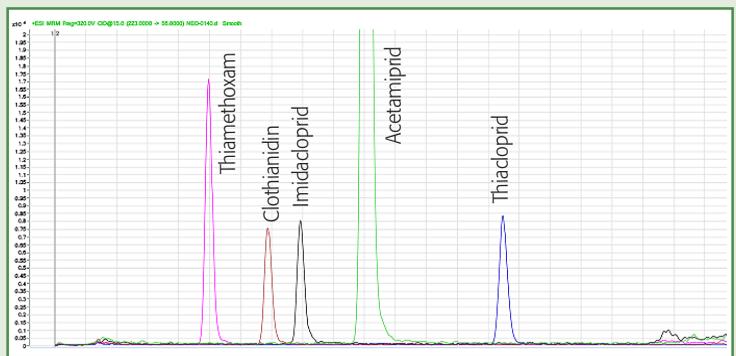
Nach Auswertung der Messresultate kommen Dr. Helle und Kollegen zu dem Schluss, die von ihnen in der Laborroutine etablierte Methode zum Nachweis von Neonicotinoiden überzeuge nicht nur im Endergebnis, sondern auch durch ihre einfache Handhabung und große Effizienz. Ein vergleichbares Bild spiegelten die relevanten statistischen Parameter wie Präzision und Richtigkeit wider. Die Wiederfindung habe im Schnitt zwischen 85

„Die Biene ist systemrelevant und damit gilt: Was der Biene schadet, schadet dem Landwirt und damit uns allen.“

Bundeslandwirtschaftsministerin Julia Klöckner
(Quelle: Welt, 19. 05. 2018, <http://bit.ly/2lYjZnw>)



Die Bestimmungsgrenzen (LOQs) lagen meist unter 0,5 µg/kg in Lebensmitteln und 0,05 µg/L in wässrigen Proben.



Chromatogramm einer gemessenen Neonicotinoid-Probe: Die in der Laborroutine der TeLA GmbH etablierte Methode überzeugt durch Einfachheit, Effizienz und Qualität.

und 95 Prozent gelegen, die relative Standardabweichung (RSD) unter fünf Prozent. Ihre automatisierte Methode gewährleiste in der Laborroutine in Bezug auf die ausgewählten Analyten eine gute Linearität im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 10 ng/mL. Laut Dr. Norbert Helle lagen die Nachweisgrenzen (LOQ) in der Regel unter 0,5 µg/kg in Lebensmitteln und unter 0,05 µg/L in wässrigen Proben. Sofern Schritte zur Aufkonzentrierung der Analyten eingebunden würden, ließen sich die Nachweisgrenzen überdies weiter senken.

Referenzen

- [1] Guido Deußing, Ei der Daus, GERSTEL Aktuell 54 (2018) 4-6, <http://bit.ly/31lpxV>
- [2] Michelangelo Anastasiades, Steven J. Lehotay, Darinka Stajnbacher, Frank J. Schenck, Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and „dispersive solid-phase extraction“ for the determination of pesticide residues in produce, Journal of AOAC International 86 (2003) 412-431, <http://bit.ly/2WRzXWX>

Abbildungen (3): TeLA GmbH