

Analyse von Organophosphor- und Organochlorpestiziden in Obst und Gemüse mit einem Agilent 8890 GC-System mit vier Detektoren

Autor

Youjuan Zhang
Agilent Technologies Co. Ltd,
Shanghai 200131 P.R. China

Abstract

In dieser Application Note wird eine effektive und zuverlässige analytische Methode zur Bestimmung von Organophosphor- und Organochlorpestiziden in Obst und Gemüse gemäß der chinesischen Norm NY/T 761-2008 beschrieben.¹ Mit einer Zweibege-Kapillarflusstechnologie (CFT) ohne Spülung wurden Proben im Verhältnis 1:1 aufgeteilt und zu zwei Säulen und dann zu zwei Detektoren geleitet. Statt der herkömmlichen, in NY/T 761-2008 beschriebenen Vorbehandlung wurde eine vereinfachte QuEChERS-Methode (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) verwendet. Mit dieser Methode wurde die Probenmatrix ausreichend entfernt, wobei die Analyten auch weiterhin in niedriger Konzentration nachgewiesen werden konnten. Im Rahmen der Analyse von Organophosphor- und Organochlorpestiziden mit einem Agilent 8890 GC-System mit vier Detektoren wurden die Flächenreproduzierbarkeit, die Linearität und die Wiederfindung bewertet.

Einführung

Pestizide spielen eine wichtige Rolle bei der Vermeidung und Kontrolle von Schädlingen und der damit verbundenen Steigerung der landwirtschaftlichen Erträge. Zwei in der Landwirtschaft weit verbreitete Pestizidklassen basieren auf den chemischen Strukturen von Organophosphor- und Organochlorverbindungen.

Zur Ermittlung von Organophosphor- und Organochlorpestizid-Rückständen in Obst und Gemüse werden häufig Gaschromatographie (GC), Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MSD) sowie Gaschromatographie/Tandemmassenspektrometrie (GC/QQQ) eingesetzt. Entsprechend wurde in China zur Bestimmung dieser Pestizide eine Serie von Normen entwickelt. Die Norm NY/T 761-2008 beschreibt eine GC-Methode mit einem Elektroneneinfangdetektor (ECD) und einem flammenphotometrischen Detektor (FPD). GB/T 19648-2006² beschreibt eine GC/MSD-Methode für 500 Pestizide, und GB 23200.113-2018³ ist eine GC/QQQ-Methode für 208 Pestizide. Massenspektrometrische Methoden bieten offensichtliche Vorteile, da sie qualitative

Analysen erlauben, bei denen Dutzende oder sogar Hunderte Pestizidrückstände mit hoher Effizienz gleichzeitig bestimmt werden können. Allerdings sind die Gerätekosten vergleichsweise hoch. Die Gaschromatographie liefert weniger qualitative Ergebnisse als MS. Wegen der selektiven Detektoren und der niedrigen Nachweiskosten hat sie in vielen Laboren jedoch trotzdem einen festen Platz. Ein ECD besitzt eine hohe Chlorselektivität und ist eine gute Wahl für die Analyse von Organochlorpestiziden. Ein FPD besitzt eine hohe Schwefel- und Phosphorselektivität und eignet sich gut für die Analyse von Organophosphorpestiziden. In der Methode NY/T 761 werden eine primäre Säule und eine Bestätigungssäule in Tandem eingesetzt, um präzise qualitative Analyseergebnisse zu erhalten und falschpositive Ergebnisse zu vermeiden. In Kombination mit zwei FPD und zwei ECD liefert dieser Doppelsäulenansatz außerdem quantitative Ergebnisse für Organophosphor- und Organochlorpestizide. Um die Methode NY/T 761 genau zu befolgen, brauchen Labore normalerweise zwei GC-Systeme. Das 8890 GC-System erlaubt dagegen die Installation von zwei FPD und zwei ECD in einem Gerät und bietet eine

größere Flexibilität im Vergleich mit anderen GC-Systemen für Labore. Ein Austausch der Hardware für die Analyse von Organophosphor- und Organochlorpestiziden ist nicht notwendig; Labore brauchen lediglich andere Säulen an die verschiedenen Detektoren zu installieren.

Bei der Analyse von Multipestizid-Rückständen spielt die Vorbehandlung von Proben eine wichtige Rolle. Sie hat direkte Auswirkungen auf die Arbeitseffizienz und Empfindlichkeit der Analyse. Die Methode NY-T 761 sieht herkömmliche, arbeitsintensive Extraktions- und Aufreinigerungsverfahren für die Probenvorbereitung vor. Die Verfahren zur Aufreinigung von Organophosphor- und Organochlorpestiziden sind unterschiedlich. Dies bedeutet, dass die gleiche Probe zwei unterschiedlichen Vorbehandlungen unterworfen werden muss, wenn beide Pestizidklassen – Organophosphor- und Organochlorpestizide – nachgewiesen werden sollen. Die verbreitete QuEChERS-Methode zur Probenvorbereitung eignet sich optimal für Probenanalysen mit hohem Durchsatz. Vor allem eignet sich der gleiche Probenvorbereitungsprozess für beide Pestizidklassen, Organophosphor- und Organochlorpestizide, was die Effizienz der Analysen erheblich verbessert.

Experimentelles

Geräte

Für diese Versuchsreihe wurde ein 8890 GC-System verwendet, das mit SSL-Einlass, zwei ECD und zwei FPD ausgerüstet war. Für die Aufteilung der Probe im Verhältnis 1:1 wurde eine Zweiwege-CFT-Einheit ohne Spülung verwendet. Die geteilten Proben wurden auf zwei Säulen getrennt und mit zwei Detektoren gemessen. Für die Analyse der Organosphorpestizide diente eine Agilent HP-50+ als primäre und eine Agilent HP-1 als Bestätigungssäule. Zur Trennung der Organochlorpestizide wurde ein Doppelsäulen-Dual-ECD-System verwendet: Dabei war Agilent DB-5 die primäre analytische Säule und Agilent DB-17 die Bestätigungssäule. Bei der Analyse von Organophosphor- und Organochlorpestiziden werden unterschiedliche Temperaturprogramme verwendet, daher können diese Analysen nicht gleichzeitig erfolgen. Während bei einem Agilent 7890 GC-System höchstens drei Detektoren installiert werden können, ist das 8890 GC-System flexibler: Es erlaubt die gleichzeitige Installation von vier Detektoren. Daher entfällt ein Austausch der Hardware. Es müssen lediglich die Säulen an den passenden Detektoren erneut installiert werden. In Abbildung 1 ist die Systemkonfiguration schematisch dargestellt. In Tabelle 1 werden die Chromatographiebedingungen für diese Analysen aufgeführt.

Reagenzien und Chemikalien

Alle Reagenzien und Lösemittel hatten HPLC-Reinheitsgrad. Acetonitril (ACN) und Hexan stammten von J&K Scientific LTD. Aceton wurde bei ANPEL Laboratory Technologies (Shanghai) Inc. erworben. Alle Organophosphor- und Organochlor-Einzelstandards wurden bei J&K Scientific LTD und ANPEL Laboratory Technologies (Shanghai) Inc. erworben.

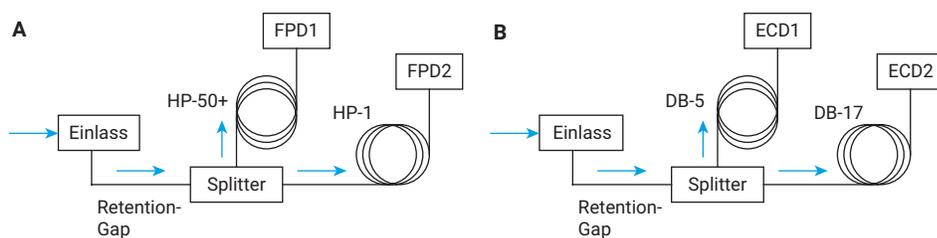


Abb. 1: Agilent Capillary Flow-Technology: Zwei-Wege Splitter ohne Makeup-Gas (Best.-Nr. G3181B) und Diagramm der Geräteeinrichtung für die gleichzeitige Bestätigung nach nur einer Injektion in beide Säulen, in die primäre und in die Bestätigungssäule. (A) FPD für Phosphornachweis, (B) ECD für Chlornachweis.

Tabelle 1: Chromatographische Bedingungen.

Methode für Organophosphorverbindungen	
GC	Agilent 8890 GC mit zwei FPD
Einlass	Split/Splitless Temperatur: 220 °C Splitlos-Modus, Spülfluss 60 ml/min nach 0,75 min.
Liner	Agilent Ultra Inert, splitless, einseitig konisch, Glaswolle (Best.-Nr. 5190-2293)
Injektion	2 µl
Retention-Gap	0,5 m × 0,53 mm ID, deaktivierte Fused-Silica-Kapillare (Best.-Nr. 160-2535-5)
Säule	Säule 1: Agilent HP-50+ 30 m × 0,53 mm, 1 µm (Best.-Nr. 19095L-023) Säule 2: Agilent HP-1 30 m × 0,53 mm, 1,5 µm (Best.-Nr. 19095Z-323)
Trärgas	Stickstoff, 10 ml/min, konstanter Fluss (der Fluss ist in Säulen 1 und 2 gleich)
Ofen	150 °C (2 min), 8 °C/min bis 250 °C (12 min)
FPD Plus 1 und 2	Temperatur: 250 °C Emissionsblock: 150 °C Wasserstoff: 60 ml/min Luft: 60 ml/min Makeup-Gas (N ₂): 60 ml/min
Methode für Organochlorverbindungen	
GC	Agilent 8890 GC mit zwei ECD
Einlass	Split/Splitless Temperatur: 200 °C Split-Modus, Splitverhältnis: 10:1
Liner	Agilent Ultra Inert, Split, geringer Druckabfall, Glaswolle (Best.-Nr. 5190-2295)
Injektion	2 µl
Retention-Gap	0,5 m × 0,53 mm ID, deaktivierte Fused-Silica-Kapillare (Best.-Nr. 160-2535-5)
Säule	Säule 1: Agilent DB-5 30 m × 0,25 mm, 0,25 µm (Best.-Nr. 122-5032) Säule 2: Agilent DB-17 30 m × 0,25 mm, 0,25 µm (Best.-Nr. 122-1732)
Trärgas	Stickstoff, 1 ml/min, konstanter Fluss (der Fluss ist in Säulen 1 und 2 gleich)
Ofen	150 °C (2 min), 6 °C/min bis 270 °C (12 min, 23 min halten für Deltamethrinanalyse)
ECD 1 und 2	Temperatur: 320 °C Makeup-Gas (N ₂): 25 ml/min

Lösungen und Standards

Tabelle 2 zeigt

54 Organophosphorpestizide, unterteilt in 4 Gruppen. Je nach Geräte-Response jedes Pestizids wurde ein bestimmtes Volumen einer Lösung eines Pestizid-Einzelstandards der gleichen Gruppe genau hinzugefügt und mit Aceton verdünnt. Die gleiche Methode wurde zur Vorbereitung der vier Stammlösungsgruppen mit Organophosphorpestizidmischungen verwendet. Kalibrierungsstandards wurden mit Matrix-Blindprobe verdünnt (siehe Probenvorbereitung).

Tabelle 2: Ergebnisse der Daten für die Analyse von Organophosphorpestiziden mit einer Agilent HP-50+ Säule.

Nr.	Name	Linearitätsbereich (mg/kg)	R ²	% RSD (n = 8)			MDL (mg/kg)	% Wiederfindung	Gruppe
				niedrig	mittelhoch	hoch			
1	Dichlorvos	0,05-0,5	0,9982	2,8	1,5	1,5	0,004	108,9	1
2	Acephat	0,05-0,5	0,9989	4,6	3,1	1,6	0,007	97,7	1
3	Dicrotophos	0,05-0,5	0,997	4,3	2,3	1,6	0,007	105,3	1
4	Disulfoton	0,05-0,5	0,9984	3,1	2,7	2,1	0,006	118,2	1
5	Dimethoat	0,05-0,5	0,9981	0,6	1,6	1,3	0,002	111,4	1
6	Parathion-methyl	0,05-0,5	0,9984	1,6	2,1	1,6	0,003	116	1
7	Chlorpyrifos	0,05-0,5	0,9982	2,7	1,7	1,3	0,003	115,1	1
8	Pirimiphos-ethyl	0,05-0,5	0,9985	2,6	1,4	1,4	0,003	111,8	1
9	Fenthion	0,05-0,5	0,999	3	2,4	1,6	0,005	111	1
10	Phoxim	0,2-2,0	0,9922	4,4	2,8	3,6	0,05	110,9	1
11	Ditalimfos	0,05-0,5	0,9994	2,6	1,6	1,1	0,004	70,4	1
12	Triazophos	0,05-0,5	0,9992	3,6	2	2,4	0,007	104,5	1
13	Phosmet	0,2-2,0	0,9998	2,2	2,2	1,6	0,009	102	1
14	Trichlorfon	0,2-2,0	0,999	3	3,5	2,2	0,05	115,4	2
15	Ethoprophos	0,05-0,5	0,9987	1,2	1,5	1,9	0,004	98,5	2
16	Phorat	0,05-0,5	0,9988	2	1,2	1,9	0,004	97,4	2
17	Omethoat	0,05-0,5	0,9982	4,5	3,7	1,8	0,008	102,5	2
18	Diazinon	0,05-0,5	0,998	2,5	1,5	1,9	0,006	95	2
19	Fonofos	0,05-0,5	0,9968	3,5	2,3	2,2	0,003	87,4	2
20	Chlorpyrifos-methyl	0,05-0,5	0,9986	2,4	1,2	1,7	0,004	92,1	2
21	Paraoxon	0,05-0,5	0,9991	3,5	2	1,1	0,007	97,2	2
22	Fenitrothion	0,05-0,5	0,9992	2,9	2,8	1,4	0,005	97,4	2
23	Bromophos	0,05-0,5	0,9986	3,6	3,1	1,1	0,009	100,2	2
24	Bromophos-ethyl	0,05-0,5	0,999	2,2	1,6	0,9	0,007	101	2
25	Profenofos	0,05-0,5	0,9995	3,4	2,7	0,8	0,008	104,7	2
26	Ethion	0,05-0,5	0,9995	1,6	1,7	0,8	0,004	111,6	2
27	Pyrazophos	0,2-2,0	0,9998	2,4	3,1	2,4	0,02	108,6	2
28	Coumaphos	0,2-2,0	0,9997	4,2	2,6	2,6	0,02	107,1	2
29	Methamidophos	0,05-0,5	0,9999	3,5	3,2	2,9	0,004	107,7	3
30	Sulfotep	0,05-0,5	0,9999	2,1	1,2	1,7	0,001	94,1	3
31	Terbufos	0,05-0,5	0,9999	2,2	2,1	2,2	0,003	94	3
32	Monocrotophos	0,05-0,5	0,9995	3,2	0,8	1,6	0,004	93,4	3
33	Dichlofenthion	0,05-0,5	0,9999	3,4	1,7	1,4	0,003	93,2	3
34	Fenchlorphos	0,05-0,5	0,9999	2,2	1,4	1,5	0,003	94,7	3
35	Pirimiphos-methyl	0,05-0,5	0,9999	2,8	2	1,5	0,004	94,2	3
36	Parathion	0,05-0,5	0,9997	3,2	1,5	1,3	0,003	93,9	3
37	Isofenphos	0,05-0,5	0,9999	3,9	3	2,1	0,005	93,5	3
38	Methidathion	0,05-0,5	0,9998	2,7	1,7	1,3	0,004	93,6	3
39	Phosfolan-methyl	0,05-0,5	0,998	2,3	2,9	1,7	0,01	102	3
40	Famphur	0,05-0,5	0,9999	2,7	2,6	3,2	0,02	102	3
41	Phosalon	0,2-2,0	0,9993	2,9	3,1	2,3	0,008	102	3
42	Azinphos-ethyl	0,2-2,0	0,9996	2,8	2,3	1,7	0,02	116,5	3
43	Naled	0,1-1,0	0,9999	2,6	3,3	1,9	0,02	95,5	4
44	Mevinphos	0,05-0,5	0,9998	3,9	2,6	1,3	0,005	118,1	4

Tabelle 3 zeigt 41 Organochlorpestizide, unterteilt in 3 Gruppen. Ein bestimmtes Volumen der Lösung eines Pestizid-Einzelstandards der gleichen Gruppe wurde genau hinzugefügt und mit Hexan verdünnt. Die gleiche Methode wurde zur Vorbereitung der vier Stammlösungsgruppen mit Organochlorpestizidmischungen verwendet. Kalibrierungsstandards wurden mit Matrix-Blindprobe verdünnt (siehe Probenvorbereitung).

Tabelle 2: Ergebnisse der Daten für die Analyse von Organophosphorpestiziden mit einer Agilent HP-50+ Säule (fortgeführt).

Nr.	Name	Linearitätsbereich (mg/kg)	R ²	% RSD (n = 8)			MDL (mg/kg)	% Wiederfindung	Gruppe
				niedrig	mittelhoch	hoch			
45	Propetamphos	0,05-0,5	0,9995	4	2,8	1,4	0,007	101,5	4
46-1	Phosphamidon-1	0,1-1,0	0,9999	3,6	1,9	0,9	0,02	100,7	4
46-2	Phosphamidon-2								4
47	Trichloronat	0,05-0,5	0,9999	2,3	2,7	1,1	0,004	97,5	4
48	Malathion	0,05-0,5	0,9999	1,9	1,9	1	0,005	98,1	4
49	Isocarbophos	0,05-0,5	0,9999	2,6	1,8	1	0,004	96,9	4
50	Quinalphos	0,05-0,5	0,9999	2,8	1,6	1	0,004	97	4
51	Tetrachlorvinphos	0,05-0,5	0,9998	2,1	2,4	0,8	0,007	97,9	4
52	Phosfolan	0,05-0,5	0,9999	2,7	3,3	2,5	0,02	97,2	4
53	EPN	0,05-0,5	0,9993	2,8	3,8	1,8	0,009	100,4	4
54	Azinphos-methyl	0,2-2,0	0,9995	2	3,7	1,5	0,02	91,3	4

Tabelle 3: Ergebnisse der Daten für die Analyse von Organochlorpestiziden mit einer Agilent DB-5 Säule.

Nr.	Name	Linearitätsbereich (mg/kg)	R ²	% RSD (n = 8)			MDL (mg/kg)	% Wiederfindung	Gruppe
				0,05 mg/kg	0,1 mg/kg	0,5 mg/kg			
1	α-BHC	0,05-0,5	0,9996	1,1	1,2	1	0,00003	98,6	1
2	Simazin	0,05-0,5	0,9931	0,8	1,3	1	0,002	88,1	1
3	Atrazin	0,05-0,5	0,9912	2,1	0,9	1	0,002	78,3	1
4	δ-BHC	0,05-0,5	0,9991	0,6	1,3	1	0,00003	93,7	1
5	Heptachlor	0,05-0,5	0,9996	0,8	1,1	0,8	0,00003	118,6	1
6	Aldrin	0,05-0,5	0,9997	0,6	1,2	0,8	0,00004	108,5	1
7	o,p'-DDE	0,05-0,5	0,9997	1,1	1,2	0,7	0,00004	101,7	1
8	p,p'-DDE	0,05-0,5	0,9998	0,7	1,1	0,9	0,00005	106,6	1
9	o,p'-DDD	0,05-0,5	0,9996	1,2	1,1	0,8	0,00004	77,3	1
10	p,p'-DDT	0,05-0,5	0,9997	0,9	0,5	0,5	0,00006	111	1
11	Iprodion	0,05-0,5	0,9974	1	1,3	1,7	0,0007	113,5	1
12	Bifenthrin	0,05-0,5	0,9998	1	1,7	0,8	0,0002	116	1
13	cis-Permethrin	0,05-0,5	0,9999	1,6	2,2	0,8	0,0004	114	1
14-1	Cyfluthrin-1	0,05-0,5	0,9982	2,8	1,8	1,1	0,0005	114,8	1
14-2	Cyfluthrin-2								1
14-3	Cyfluthrin-3								1
14-4	Cyfluthrin-4								1
15-1	Tau-Fluvalinat-1	0,05-0,5	0,999	2,8	1,4	0,7	0,0005	105	1
15-2	Tau-Fluvalinat-2								1
16	β-BHC	0,05-0,5	0,9998	1	0,2	0,8	0,00007	89,2	2
17	γ-BHC	0,05-0,5	0,9999	1,4	0,3	0,9	0,00003	94,7	2
18	Pentachlornitrobenzol	0,05-0,5	0,9999	1,2	0,2	0,9	0,00003	91,6	2
19	Propanil	0,05-0,5	0,9999	4	1,1	1	0,0002	98,7	2
20	Vinclozolin	0,05-0,5	0,9999	1,9	1,3	0,8	0,00009	89,4	2
21-1	Endosulfan-1	0,05-0,5	0,9984	2,1	0,5	0,8	0,00008	94,8	2
21-2	Endosulfan-2								2
22	p,p'-DDD	0,05-0,5	0,9995	3,8	2	1	0,00006	96,4	2
23	Dicofol	0,05-0,5	0,9982	2	2,8	3,3	0,0006	95,6	2
24	Lambda-Cyhalothrin	0,05-0,5	0,9991	2,1	0,4	0,9	0,0001	94,1	2
25	Permethrin	0,05-0,5	0,9987	2,3	1,3	2,2	0,0005	107,5	2

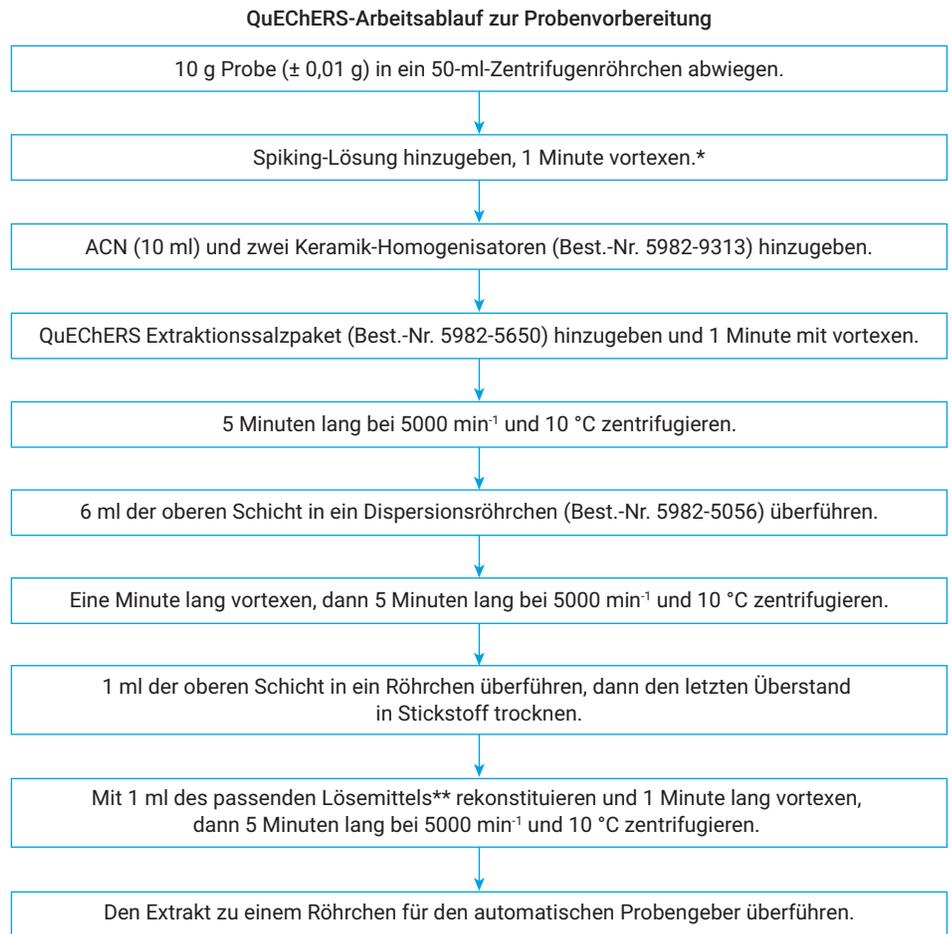
Tabelle 3: Ergebnisse der Daten für die Analyse von Organochlorpestiziden mit einer Agilent DB-5 Säule (fortgeführt).

Nr.	Name	Linearitätsbereich (mg/kg)	R ²	% RSD (n = 8)			MDL (mg/kg)	% Wiederfindung	Gruppe
				0,05 mg/kg	0,1 mg/kg	0,5 mg/kg			
26-1	Flucythrinat-1	0,05-0,5	0,991	1,3	0,4	1	0,0005	92	2
26-2	Flucythrinat-2								2
27	Dicloran	0,05-0,5	0,9998	1,2	1,7	1,7	0,00006	80,1	3
28	Hexachlorbenzol	0,05-0,5	0,9997	0,9	1,8	0,5	0,00004	85,2	3
29	Chlorthalonil	0,05-0,5	0,9996	1	0,3	0,4	0,00006	82,7	3
30	Triadimefon	0,05-0,5	0,9997	0,9	1,1	0,6	0,00007	87,4	3
31	Procymidon	0,05-0,5	0,9995	0,6	0,5	0,6	0,0001	99,5	3
32	Butachlor	0,05-0,5	0,9997	0,7	0,5	0,5	0,0003	89,3	3
33	Dieldrin	0,05-0,5	0,9997	0,7	0,7	0,6	0,00004	85,7	3
34	Endrin	0,05-0,5	0,9996	0,8	0,7	0,5	0,00004	84,6	3
35	Chlorbenzilat	0,05-0,5	0,9983	2,3	1,6	0,3	0,0003	89,5	3
36	o,p'- DDT	0,05-0,5	0,9998	1,1	0,8	0,5	0,00007	94,1	3
37-1	Tetramethrin-1	0,05-0,5	0,997	2,2	1,1	2,4	0,0003	85,7	3
37-2	Tetramethrin-2								3
38	Fenpropathrin	0,05-0,5	0,9999	0,9	1,1	0,6	0,0002	90,72	3
39-1	Cypermethrin-1	0,05-0,5	0,997	1,9	0,8	1,1	0,0003	81,7	3
39-2	Cypermethrin-2								3
39-3	Cypermethrin-3								3
39-4	Cypermethrin-4								3
40-1	Fenvalerat-1	0,05-0,5	0,998	1,2	0,6	0,6	0,0003	93,9	3
40-2	Fenvalerat-2								3
41	Deltamethrin	0,05-0,5	0,9994	1,4	0,6	0,6	0,0002	86,6	3

Probenvorbereitung

Die Apfel-Probe stammte aus einem lokalen Lebensmittelgeschäft. 10 g homogener Apfel wurden in ein 50-ml-Zentrifugenröhrchen abgewogen und zwei Keramik-Homogenisatoren zur Probe hinzugefügt. Die QK-Proben wurden mit der passenden Menge Spiking-Lösung versetzt. Die QK-Proben hatten dann eine quantitative Konzentration von ungefähr 0,1 mg/kg. Es wurden 10 ml Acetonitril in das Röhrchen gegeben. Zur Extraktion wurde in jedes Zentrifugenröhrchen ein Agilent QuEChERS Extraktionsalzpaket (Bestellnummer 5982-5650) hinzugefügt. Das Paket enthielt 4 g $MgSO_4$, 1 g Natriumchlorid, 1 g Natriumcitrat und 0,5 g Dinatriumcitrat-Sesquihydrat. Ein Agilent QuEChERS 15-ml-Röhrchen für die dispersive SPE von Obst und Gemüse allgemein (Bestellnummer 5982-5056) diente zur Aufreinigung. Für Obst und Gemüse mit vielen Pigmenten und Fetten werden andere QuEChERS-Pakete für die Extraktion und Aufreinigung benötigt. Der Arbeitsablauf der Probenvorbereitung wird in Abbildung 2 ausführlich dargestellt.

Die Matrix-Blindproben wurden genau wie die Proben vorbereitet. Es wurde jedoch keine Spiking-Lösung hinzugefügt.



* Dies gilt für den Wiederfindungstest. Bei Matrix-Blindproben diesen Schritt überspringen.

** Bei Organophosphorpestiziden Aceton, bei Organochlorpestiziden Hexan benutzen.

Abb. 2: Flussdiagramm der Extraktion von Apfelproben mit der QuEChERS-Methode.

Ergebnisse und Diskussion

Analyse der Organophosphorpestizide

Die Probenmatrix hatte große Auswirkungen auf die Ergebnisse der Pestizidanalyse. In Abbildung 3 werden die Pestizidchromatogramme in einer Apfel-Matrix-Blindprobe und Aceton vergleichend dargestellt. Die Kurve eines Standards in Aceton ist blau und die Kurve eines Standards in der Apfel-Matrix-Blindprobe ist rot dargestellt. Es zeigt sich, dass eine Verdünnung der Arbeitslösung mit Matrix-Blindprobe bei einigen Verbindungen die Empfindlichkeit verbessert. Dazu gehören insbesondere schwer nachweisbare Verbindungen wie Acephat und Methamidophos. Organophosphorpestizide, insbesondere polare Pestizide wie Acephat und Methamidophos, sind oft durch breite Peaks bzw. Peak tailing gekennzeichnet. Durch die Matrix-Blindprobe konnten auch die Peakformen verbessert werden.

Ein FPD-GC-System mit Doppelsäulen erlaubt die gleichzeitige primäre und Bestätigungsanalyse bei einer einzigen Injektion. In diesem System wurde ein Agilent CFT 2-Wege-Splitter ohne Makeup-Gas verwendet. Die 54 Organophosphorpestizide wurden in 4 Gruppen unterteilt, um die Retentionszeiten leicht und genau bestimmen zu können. In den Abbildungen 4 bis 7 werden die Analysen der Organophosphorpestizid-Mischungen der Gruppen 1, 2, 3 und 4 mit einer HP-50+ und einer HP-1 Säule dargestellt.

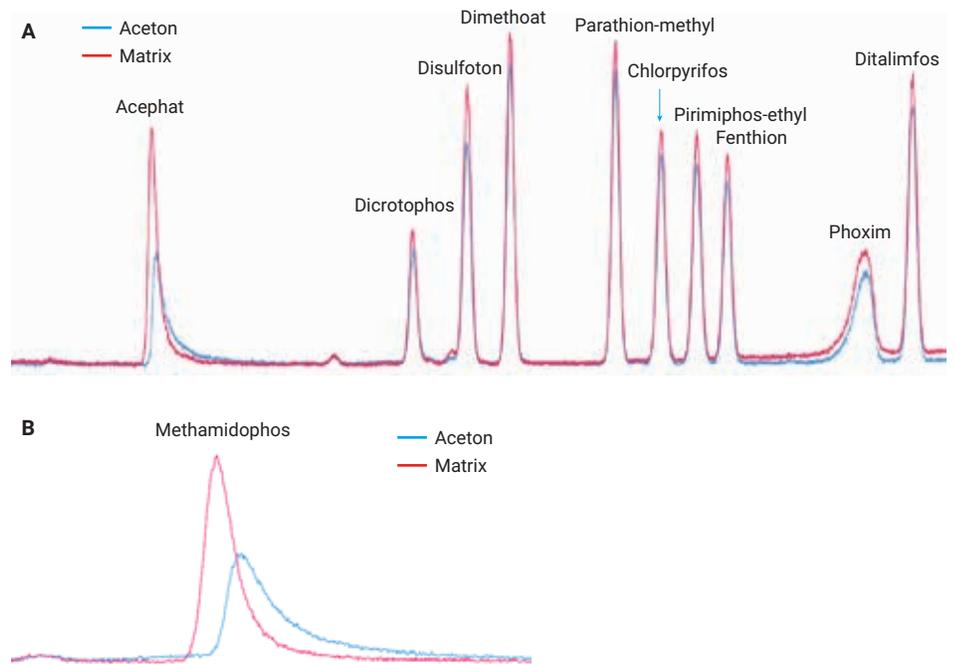


Abb. 3: Vergleich von Chromatogrammen in Apfelmatrix und in Aceton (ca. 0,1 mg/ kg) mit einer Agilent HP-50+ 30 m × 0,53 mm, 1 µm GC-Kapillarsäule.

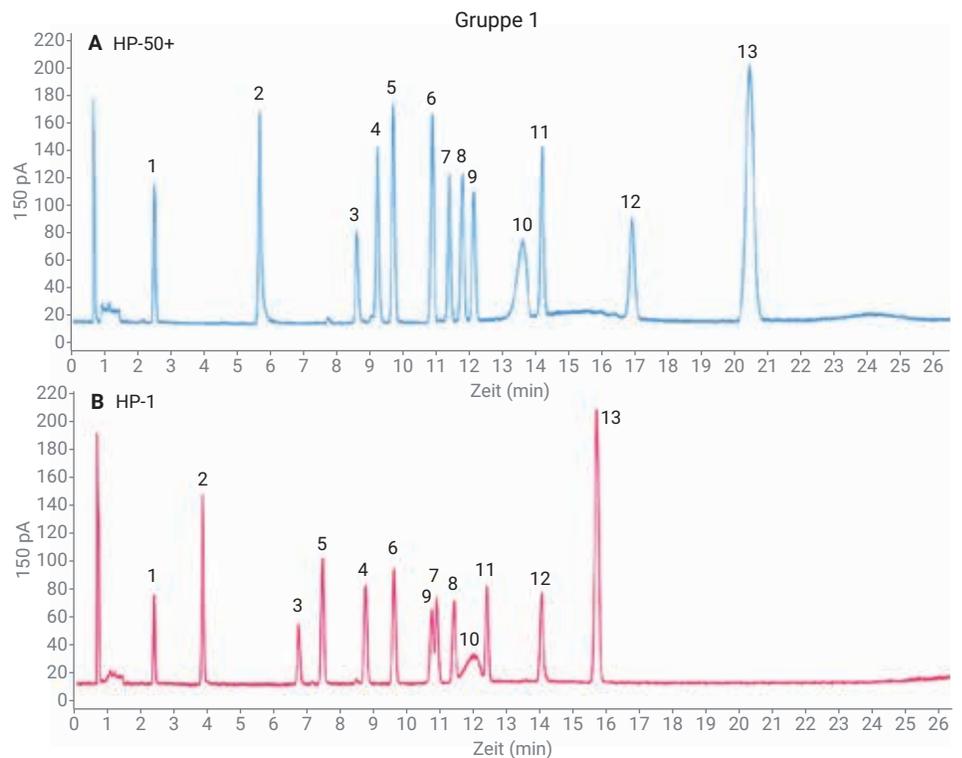


Abb. 4: Chromatogramme der Organophosphorpestizid-Standardlösung für Gruppe 1 (ca. 0,1 mg/kg) auf einem Doppelsäulen-System mit Agilent HP-50+ und HP-1 GC-Kapillarsäulen.

Die matrixangepassten Kalibrierstandards und versetzten QK-Proben wurden hergestellt, indem die Matrix-Blindprobe mit den passenden Standardlösungen versetzt wurden. Bei 44 analysierten Verbindungen erstreckte sich der Linearitätsbereich von 0,05 bis 0,5 mg/kg. Bei anderen Verbindungen wie Phoxim, Phosmet, Trichlorfon, Pyrazophos usw., die einen niedrigen Response-Faktor besitzen, lag der Linearitätsbereich zwischen 0,2 und 2 mg/kg. Die Details sind in Tabelle 2 dargestellt. Die Linearität des gesamten untersuchten Bereichs ergab R^2 -Werte von $> 0,992$ für alle Organophosphorpestizide. Die meisten dieser Verbindungen haben R^2 -Werte über 0,999. In Tabelle 2 werden die Korrelationskoeffizienten aller Pestizide auf einer HP-50+ Säule aufgeführt.

Für alle Verbindungen in der Apfelmatrix wurde die Reproduzierbarkeit für drei Konzentrationsstufen ermittelt: niedrig, mittelhoch und hoch. Für die meisten Verbindungen betrug die niedrige Konzentrationsstufe 0,05 mg/kg, die mittelhohe 0,1 mg/kg und die hohe 0,5 mg/kg. Bei Verbindungen mit niedriger Response (mit Ausnahme von Naled und Phosphamidon) lagen die Konzentrationsstufen bei 0,2 mg/kg (niedrig), 0,4 mg/kg (mittelhoch) und 2 mg/kg (hoch). In Tabelle 2 wird dargestellt, dass die Flächen-RSD bei allen Verbindungen unter 5 % lagen. Dies belegt die genauen, präzisen und stabilen Leistungen dieses Systems.

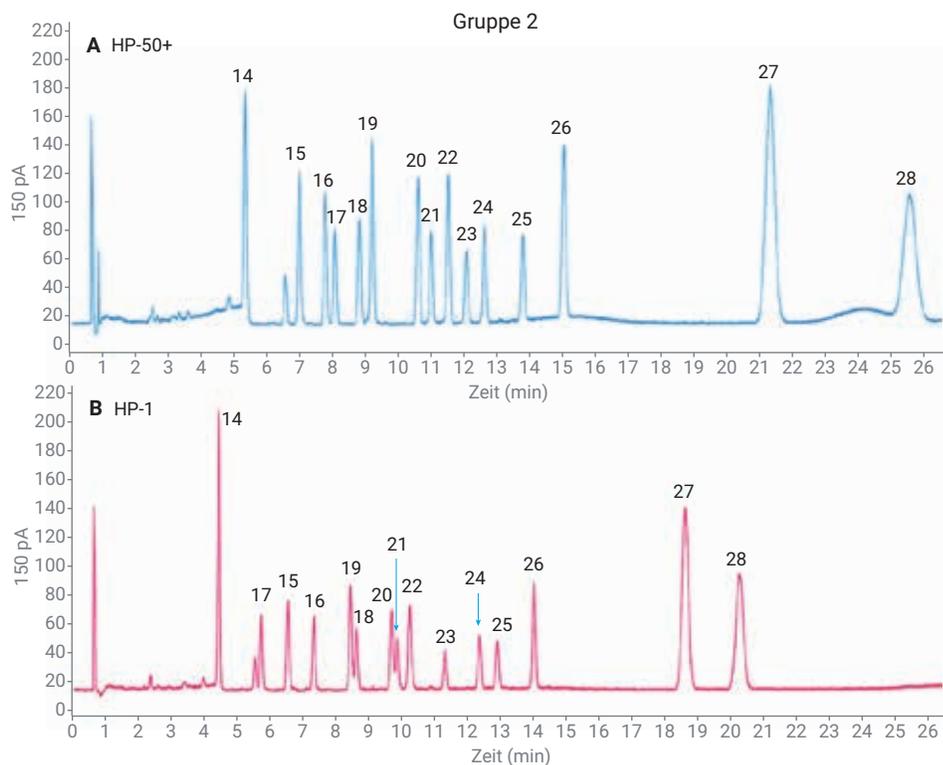


Abb. 5: Chromatogramme der Organophosphorpestizid-Standardlösung für Gruppe 2 (ca. 0,1 mg/kg) auf einem Doppelsäulen-System mit Agilent HP-50+ und HP-1 GC-Kapillarsäulen.

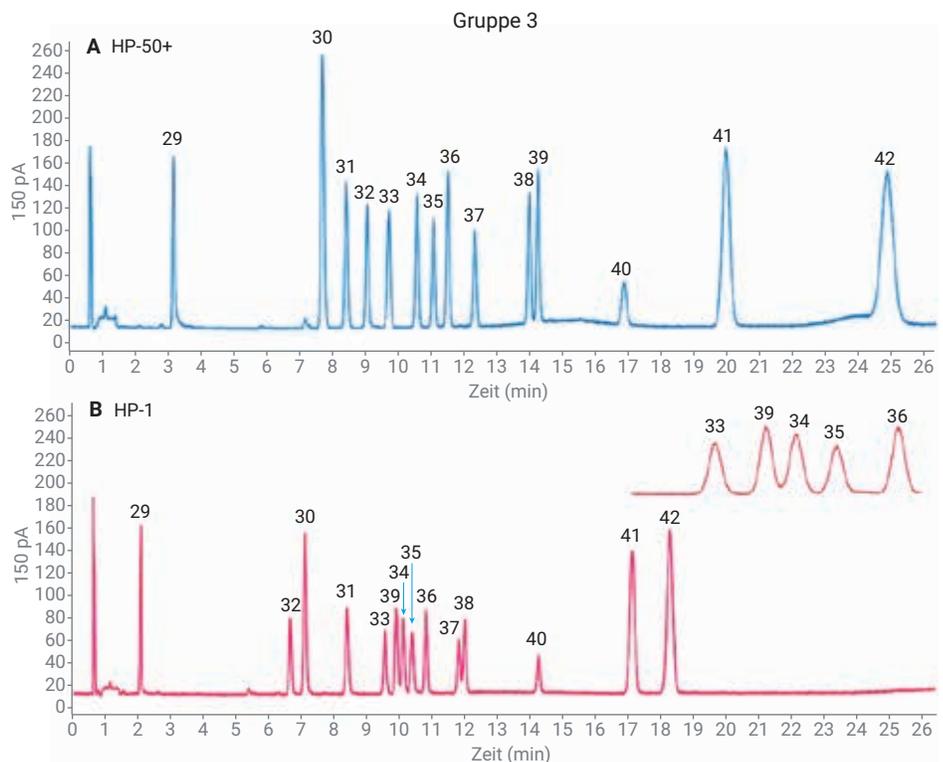


Abb. 6: Chromatogramme der Organophosphorpestizid-Standardlösung für Gruppe 3 (ca. 0,1 mg/kg) auf einem Doppelsäulen-System mit Agilent HP-50+ und HP-1 GC-Kapillarsäulen.

Das Signal/Rauschen-Verhältnis (S/N) wurde für die Berechnung der Methodennachweisgrenze (MDL) verwendet. Die Konzentration der niedrigsten Kalibrierungsstufe wurde verwendet, um die MDL zu ermitteln. Die Werte aller Verbindungen werden in Tabelle 2 aufgeführt.

Wie in Abschnitt „Probenvorbereitung“ beschrieben, wurden die QK-Proben mit der passenden Menge Spiking-Lösung versetzt. Dies ergab QK-Proben mit einer quantitativen Konzentration von 0,1 mg/kg (Verbindungen mit niedriger Response wie Phoxim wurden bei der Konzentration 0,4 mg/kg gemessen). Die Wiederfindung wurde mit einer HP-50+ Säule bestimmt. Die Ergebnisse aller Organophosphorpestizide lagen zwischen 70,4 und 118,2 %. In Tabelle 2 werden die Wiederfindungen der einzelnen Pestizide aufgeführt. Die Wiederfindungsdaten für die meisten Verbindungen, sogar für polare Verbindungen wie Acephat und Methamidophos, sind gut dank der exzellenten Extraktion und Aufreinigung mit QuEChERS (siehe Abbildung 8).

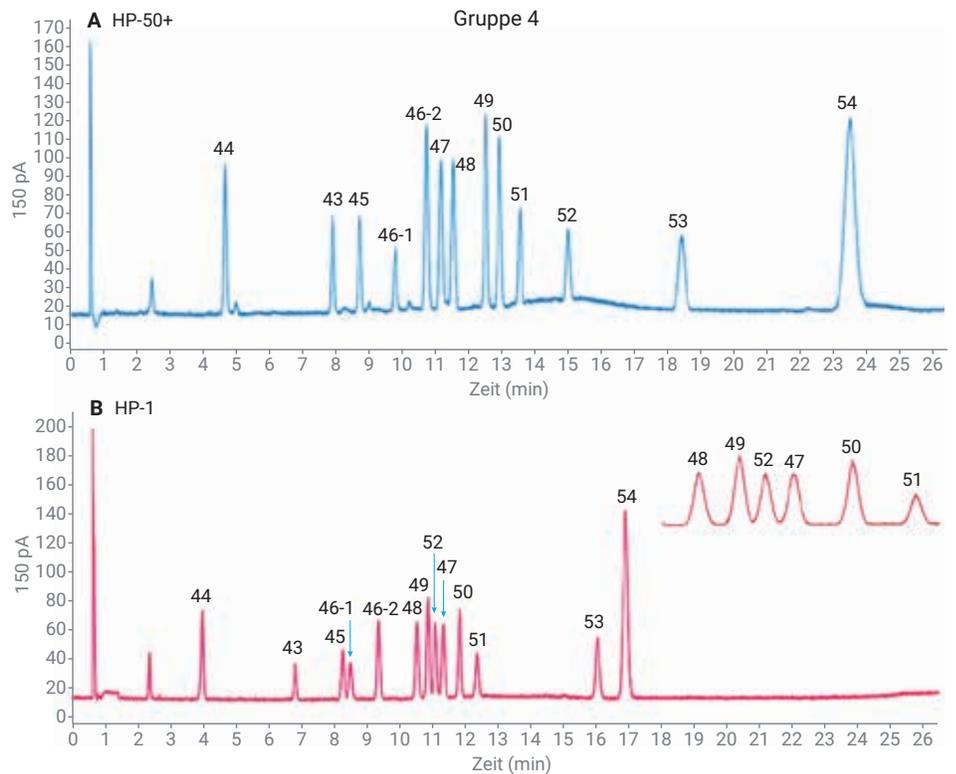


Abb. 7: Chromatogramme der Organophosphorpestizid-Standardlösung für Gruppe 4 (ca. 0,1 mg/kg) auf einem Doppelsäulen-System mit Agilent HP-50+ und HP-1 GC-Kapillarsäulen.

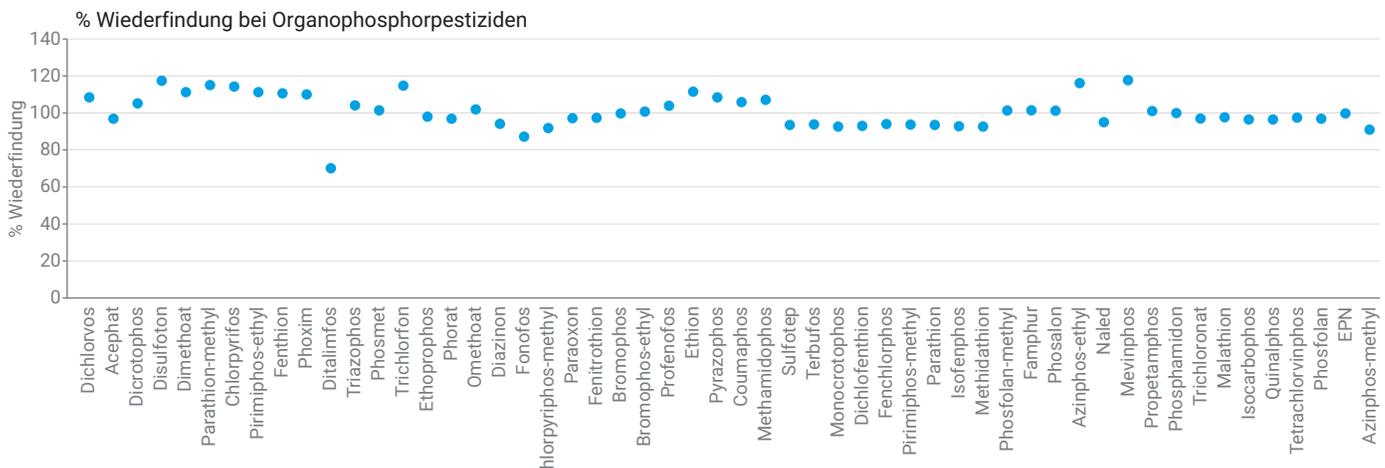


Abb. 8: Wiederfindungsdaten für Organophosphorpestizide.

Analyse der Organochlorpestizide

Ähnlich wie bei den Organophosphorpestiziden wurde ein ECD-GC-System mit Doppelsäulen für die Organochlorpestizidanalyse eingesetzt, das eine gleichzeitige primäre und Bestätigungsanalyse mit einer einzigen Injektion erlaubt. In diesem System wurde ein CFT 2-Wege-Splitter ohne Makeup-Gas verwendet. 41 Organochlorpestizide wurden in 3 Gruppen unterteilt. In den Abbildungen 9 bis 11 werden die Analysen der Organochlorpestizidmischungen der Gruppen 1, 2 und 3 mit einer DB-5 und einer DB-17 Säule dargestellt.

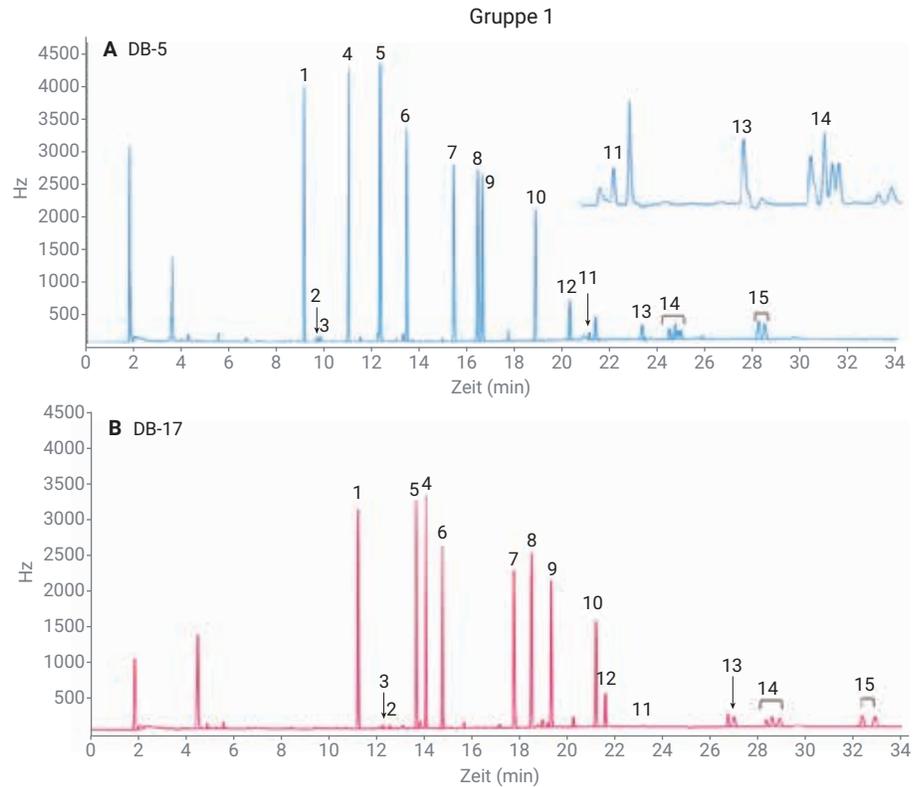


Abb. 9: Chromatogramme der Organochlorpestizid-Standardlösung für Gruppe 1 (ca. 0,1 mg/kg) auf einem Doppelsäulen-System mit DB-5 und DB-17 GC-Kapillarsäulen.

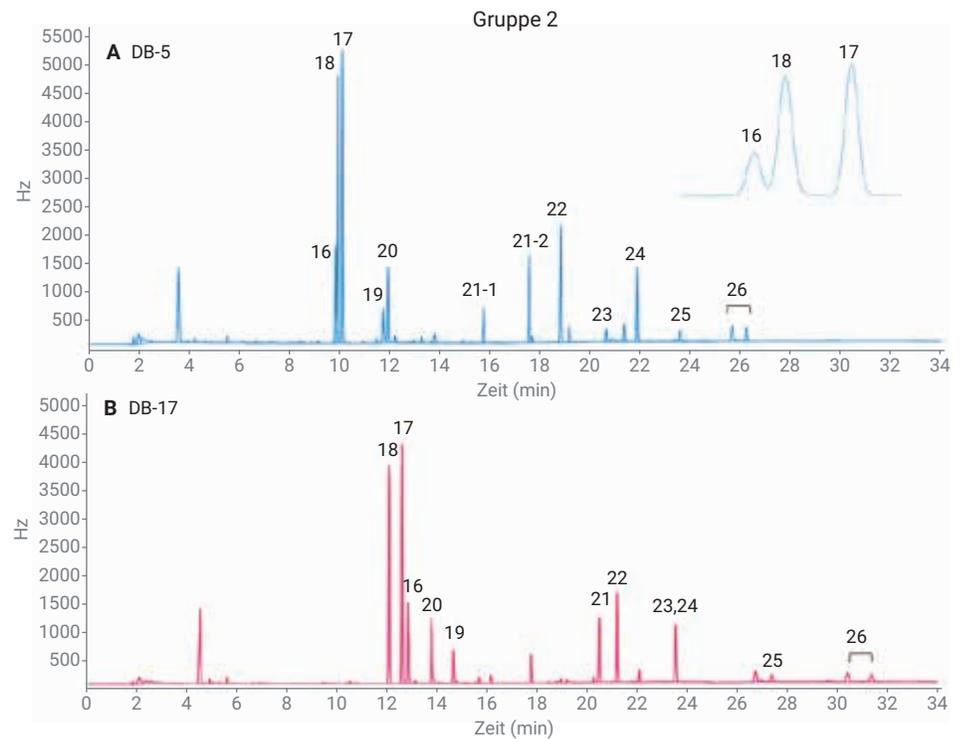


Abb. 10: Chromatogramme der Organochlorpestizid-Standardlösung für Gruppe 2 (ca. 0,1 mg/kg) auf einem Doppelsäulen-System mit DB-5 und DB-17 GC-Kapillarsäulen.

Bei der Organochlorpestizidanalyse werden auch Verbindungen analysiert, die Isomere haben wie Cyfluthrin und Cypermethrin. Die Retentionszeiten dieser Isomere waren sehr ähnlich, daher war eine Basislinientrennung schwierig zu erzielen (siehe Abbildung 12). Für diese Verbindungen waren die Integrationsparameter besonders wichtig. Da die vom Anbieter bezogenen Standards auch Isomermischungen waren und keine anderen Verbindungen zwischen den Isomerpeaks eluiert wurden, wurden die Isomerpeaks bei der quantitativen Analyse zu einem Peak zusammengefasst. In Abbildung 13 ist dargestellt, wie die Funktion „Area Sum“ (Flächensumme) der Software OpenLab CDS 2.3 die Integration der Isomere unterstützt.

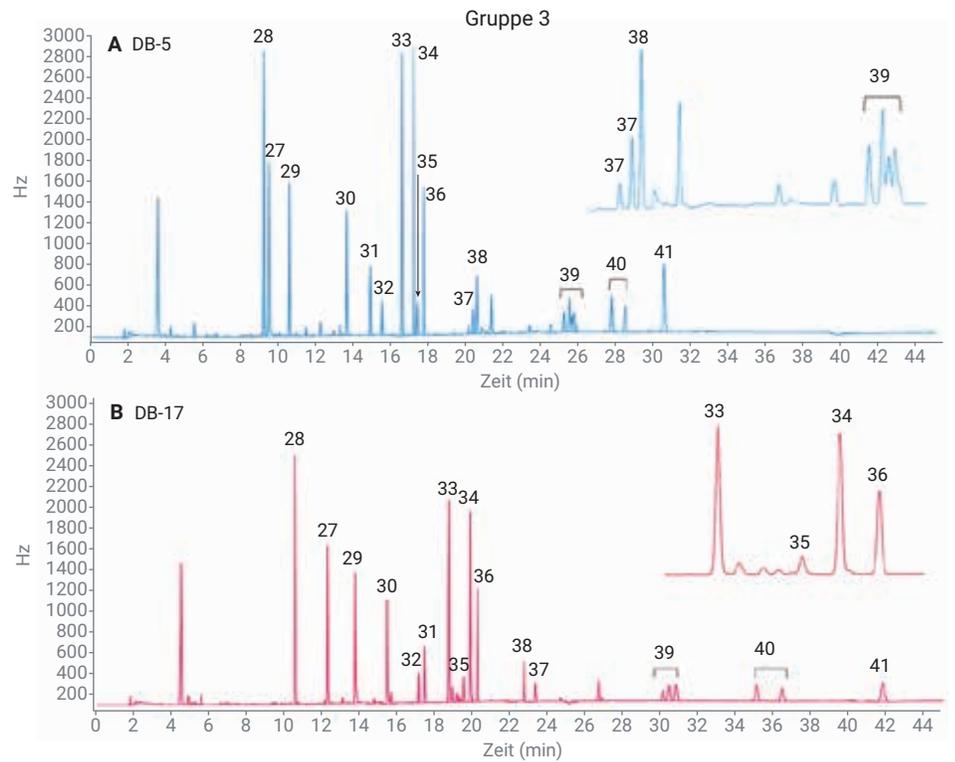


Abb. 11: Chromatogramme der Organochlorpestizid-Standardlösung für Gruppe 3 (ca. 0,1 mg/kg) auf einem Doppelsäulen-System mit Agilent DB-5 und DB-17 GC-Kapillarsäulen.

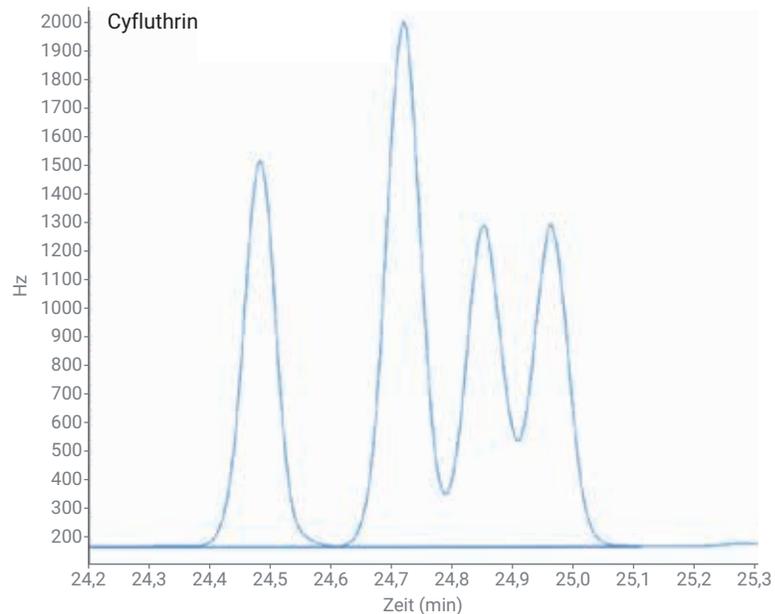


Abb. 12: Chromatogramm von Cyfluthrinisomeren mit der Flächensummenfunktion für die Integration.

Die matrixangepassten Kalibrierstandards und versetzten QK-Proben wurden hergestellt, indem die Matrix-Blindprobe mit den passenden Standardlösungen versetzt wurden. Die Konzentration der Zusätze der Kalibrierungsstandards lag zwischen 0,05 und 0,5 mg/kg in Apfelmatrix. Die Daten wurden mit der Software OpenLab CDS 2.3 verarbeitet. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse einer DB-5-Säule dargestellt. Die R²-Werte aller Organochlorpestizide liegen bei >0,991. Die RSD der Flächenergebnisse der acht Replikate der drei Konzentrationsstufen lagen unter 4 % und typischerweise unter 2 %. Im Vergleich zur Methode NY/T 761 wurden die optimierten Verfahren zur Extraktion und Aufreinigung mit Proben validiert, die auf eine Konzentration von 0,1 mg/kg versetzt waren. Bei den meisten Analyten war die Wiederfindung akzeptabel. Die Wiederfindung lag zwischen 77,3 und 118,6 %. In Tabelle 3 werden auch die MDL-Ergebnisse der 41 Verbindungen dargestellt. Das Signal/Rauschen-Verhältnis (S/N) wurde für die Berechnung der Methodennachweisgrenze (MDL) verwendet. Die Ergebnisse waren besser als die Referenzergebnisse der Methode NY/T 761.

Global parameters are used for all not specific signals

Use	Time (min)	Event	Value
<input checked="" type="checkbox"/>	0.000	Slope sensitivity	1.00000
<input checked="" type="checkbox"/>	0.000	Peak width	0.02000
<input checked="" type="checkbox"/>	0.000	Area reject	1.00000
<input checked="" type="checkbox"/>	0.000	Height reject	50.00000
<input checked="" type="checkbox"/>	0.000	Shoulders mode	Off
<input checked="" type="checkbox"/>	0.000	Area% reject	0.00000
<input checked="" type="checkbox"/>	24.300	Area sum	On
<input checked="" type="checkbox"/>	25.100	Area sum	Off
<input checked="" type="checkbox"/>	28.050	Area sum	On
<input checked="" type="checkbox"/>	28.700	Area sum	Off

Abb. 13: Integrationstabelle für Cyfluthrinisomere.

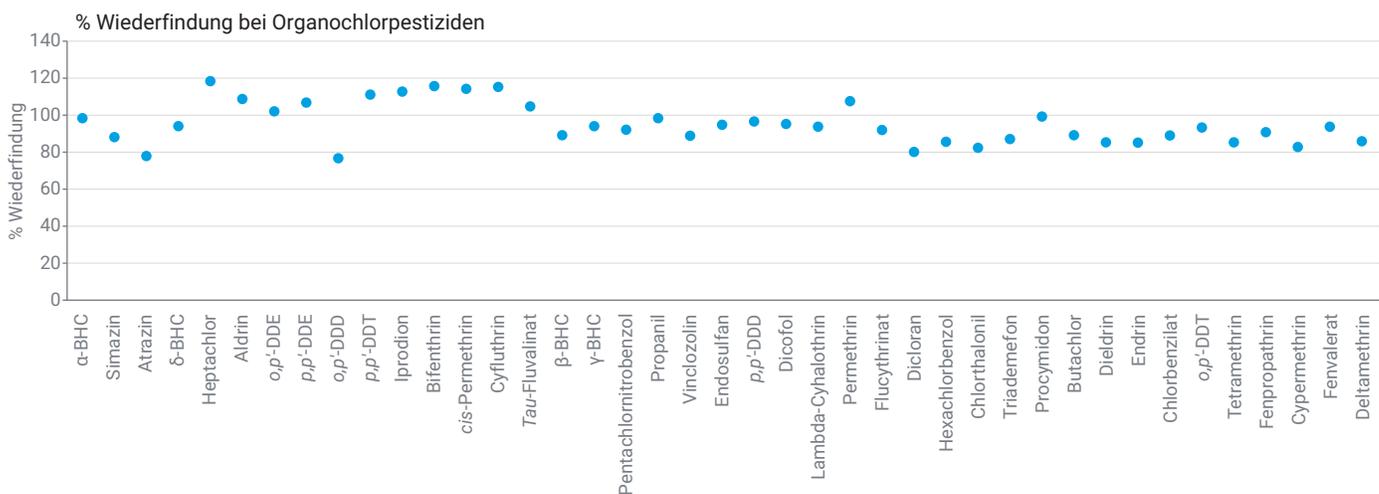


Abb. 14: Wiederfindungsdaten für Organochlorpestizide.

Abschließende Bemerkungen

Ein Agilent 8890 GC-System, ausgestattet mit vier Detektoren (zwei FPD und zwei ECD), wurden für Reihenuntersuchungen auf Organophosphor- und Organochlorpestizide in Obst und Gemüse eingesetzt. Die Aufteilung der Proben auf zwei unterschiedliche Säulen und die Weiterleitung zu zwei Detektoren verbessert die Selektivität, Identifizierung und Bestätigung von Organophosphor- und Organochlorpestiziden. Dabei wird jeder Extrakt nur einmal injiziert, was die Laborproduktivität erhöht.

Diese Application Note zeigt, dass sowohl Organosphosphor- als auch Organochlorpestizide mit hervorragender Empfindlichkeit, Flächenreproduzierbarkeit, Peakform und -auflösung nachgewiesen werden. Dies belegt, dass sich dieses Vier-Detektor-System optimal als Plattform für die Methode NY/T 761-2008 eignet.

Literatur

1. China National Standard NY/T 761-2008, Determination of Organophosphorus, Organochlorine, Pyrethroid and Carbamate Residues in Vegetables and Fruits.
2. China National Standard GB/T 19648-2006, Determination of 500 Pesticides and Metabolites Residues in Vegetables and Fruits, Gas Chromatography/Mass Spectrometry Method.
3. China National Food Safety Standard GB 23200.113-2018, Determination of 208 Pesticides and Metabolites Residues in Foods of Plant Origin, Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Method.

www.agilent.com/chem

Änderungen vorbehalten.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Gedruckt in den USA, 26. August 2019
5994-1215DEE