Schnelle Festphasenextraktion von 136 Pestiziden in Wasser mit Membrankartuschen und alternativen Lösemitteln für die GC-MS-Analytik

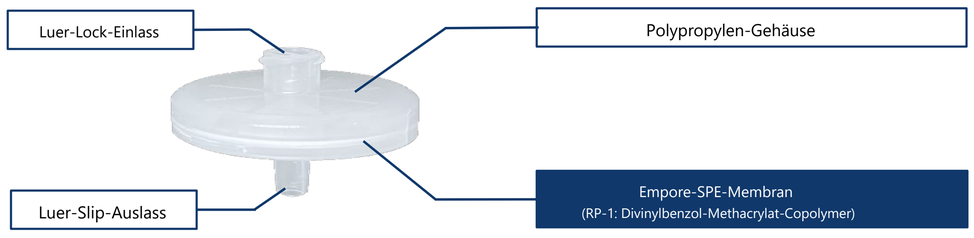
Renato Orsino 1 , Rina Nagayasu 2 , Reika Takahara 2 , Manabu Takayanagi 2 , Hiroshi Hayashida 2

[1]Acore Consumíveis, Brasilien; [2]GL Sciences Inc., Tokio, Japan

Einleitung

Die Überwachung von Pestizidrückständen in Trinkwasser ist für den Gesundheitsschutz und die Einhaltung gesetzlicher Vorgaben wesentlich. Wegen ihrer hohen Empfindlichkeit und Selektivität wird häufig Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) eingesetzt. Vor der Analyse dient die Festphasenextraktion (SPE) üblicherweise einer Anreicherung um das Mehrhundertfache. Herkömmliche SPE-Verfahren benötigen etwa zwei Stunden, vor allem für die Probenaufgabe. Dichlormethan (DCM), ein häufiges Elutionslösemittel, verursacht wegen seiner hohen Toxizität Sicherheits- und Umweltbedenken. Ziel dieser Untersuchung war eine schnellere und sicherere Vorbereitung von Trinkwasserproben für die Pestizidanalytik mittels GC-MS:

- Prüfen, ob die Membrankartusche EZ Cartridge RP-1 die Probenaufgabe deutlich verkürzt.
- DCM-freie Elutionsbedingungen ohne Verlust an Wiederfindung ermitteln.



EZ Cartridge RP-1
Membrankartusche zur Festphasenextraktion

Methoden

Die analytische Methode beruht auf den offiziellen japanischen Verfahren zur Wasserqualitätsprüfung, insbesondere den Leitlinien zur Einführung der ministeriellen Wasserqualitätsverordnung, zur Teilrevision der Durchführungsbestimmungen zum Wasserversorgungsgesetz und zum Wasserqualitätsmanagement, Anhang Methoden 5 und 5-2. Diese Verfahren sind in Japan für die Überwachung von Pestiziden in Trinkwasser zugelassen.

- SPE-Kartusche: EZ Cartridge RP-1 (Membrankartusche, GL Sciences Inc.)
- Zielanalyten: 136 Pestizide
- Probenmatrix: Reinst- und Leitungswasser, dotiert mit 1 µg/l
- Geprüfte Durchflüsse: 15, 50 und 100 ml/min
- Elutionslösemittel:
  Dichlormethan (DCM)
  Aceton/Hexan (1:1)
  Ethylacetat

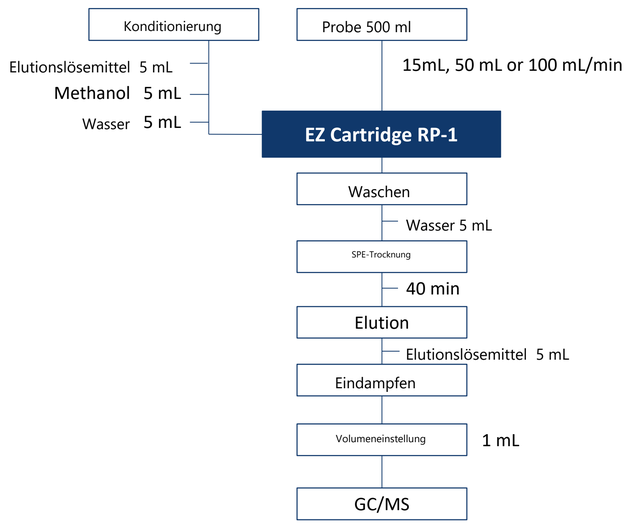
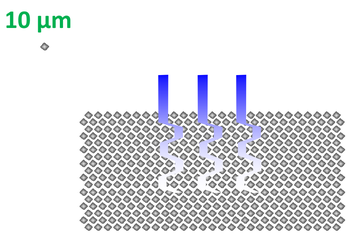
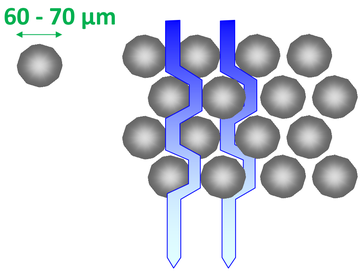
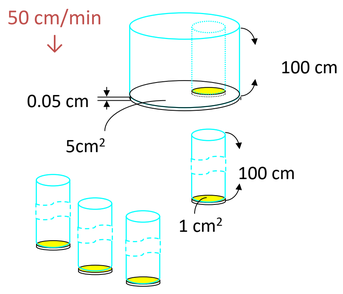
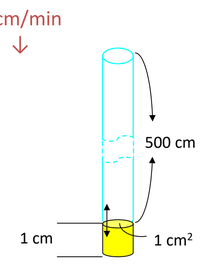


Abb. 1: Ablauf der Festphasenextraktion

Tabelle 1: Vergleich von SPE-Kartuschenaufbau und Probendurchfluss

	EZ Cartridge	Herkömmlich SPE-Kartusche
Aufbau		
Partikelgröße und Diffusionseffizienz		
Probenvolumen	500 mL	500 mL
Durchfluss	100 mL/min	10 mL/min
Dauer	5 min	50 min
Zusammenhang zwischen linearer Geschwindigkeit und Durchtrittsfläche der Probe		

Ergebnisse

Untersuchung 1: Einfluss des Probendurchflusses auf die Wiederfindung
Reinstwasser wurde mit jeweils 1 µg/l von 136 Pestiziden dotiert und bei 15, 50 und 100 ml/min mit einer SPE-Membrankartusche extrahiert. Bei 15 ml/min erreichten 131 Verbindungen eine Wiederfindung von mindestens 70 %, bei 50 ml/min waren es 132 und bei 100 ml/min 121 (Tabelle 3). Auch bei 100 ml/min werden für die meisten Verbindungen eine ausreichende Retention und Wiederfindung erreicht. Höhere Durchflüsse können somit die Probenvorbereitungszeit verkürzen.

Tabelle 2 GC-MS Bedingungen

System	GCMS-QP2010 Plus (Shimadzu)
Säule	InertCap 5MS/Sil (GL Sciences Inc.) 0.25 mm I.D. × 30 m df = 0.25 µm
Säulentemp.	50 ℃ (3 min halten) - 10 /min - 200 ℃ - 3 ℃ /min - 230 (5 min halten) - 5 ℃/min - 300 (2 min halten)
Trägergas	He, 100 kPa
Injektion	Pulsed Splitless, 1min, 250 ℃
Detektion	MS SIM
Interfacetemperatur	280 ℃
Injektionsvolumen	1.0 µL

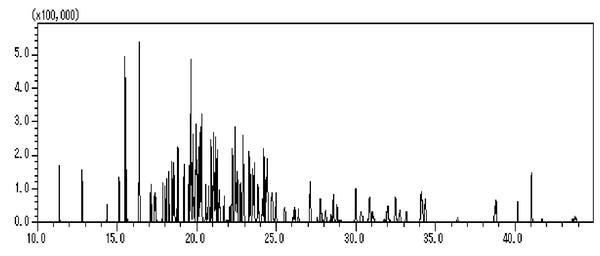


Abb. 2: Gesamtionenstrom-Chromatogramm (jeweils 500 µg/l)

Tabelle 3: Wiederholbarkeit, Linearität und Wiederfindung (Elutionslösemittel: DCM)

Nr.	Durchfluss	15 mL/min		50 mL/min		100 mL/min		Nr.	Durchfluss	15 mL/min		50 mL/min		100 mL/min	
	Verbindungen	Wiederfindung (%)	CV (%, n = 3)	Wiederfindung (%)	CV (%, n = 3)	Wiederfindung (%)	CV (%, n = 3)		Verbindungen	Wiederfindung (%)	CV (%, n = 3)	Wiederfindung (%)	CV (%, n = 3)	Wiederfindung (%)	CV (%, n = 3)
1	Dichlorvos	84.4	8.1	82.8	2.9	74.9	6.7	71	Phenthoate	85.8	7.3	88.1	7.3	81.5	0.3
2	Trichlorfon(DEP)	84.4	9.3	82.7	2.1	73	6.7	72	Captan	84.8	4.2	89.2	3.6	80.9	2
3	Dichlobenil	81.3	6.8	81.8	2.4	73.8	2.6	73	Procymidone	86.4	4.7	92.1	4.3	88.7	1.3
4	Etridiazole	82.9	10.2	80	4.3	71.1	4.9	74	Dimepiperate	84.4	6.2	89.3	6.9	79.6	0.7
5	Chloroneb	91.9	5.8	81.3	0.9	83.5	0.1	75	Triflumizole	73.3	10.3	82.2	9.5	66	1.4
6	Isoprocarb	87.2	5.2	88.9	1.9	83.8	1.8	76	Butamifos Oxon	94.8	11.9	92.6	9.7	75.7	0.7
7	Molinate	80.6	5.2	82.5	1.2	77.1	3.3	77	Methidathion	87.1	7.8	90.9	5.2	87.6	1.2
8	Fenobucarb	86.8	4.9	90.4	3	85	1.4	78	Propaphos	80.7	10.1	62.8	7.2	73.7	0.7
9	Propocur(PHC)	83.4	4.6	92.8	4.6	79.4	1.4	79	Tetrachlorvinphos(CVMP)	83.3	8.6	91.9	8.7	81.4	1
10	Trifluralin	72.5	4.7	75.8	4.1	58.6	2.5	80	Paclobutrazol	85.9	9.9	91.2	7.6	81.4	0.9
11	Benfluralin	67.1	6.1	70.8	6.3	53.8	3.6	81	Butachlor	79.1	6	87.2	5.9	77.1	1.9
12	Cadusafos	79	6.7	83.6	5.4	75.8	4.3	82	alpha-Endsulfan	82.7	4.5	85.8	5.2	76.9	1.2
13	Pecycuron	88.6	9	95.9	5.7	88.2	0.3	83	9-Bromoanthrancene	-	-	-	-	-	-
14	Dimethoate	91.1	8.8	96.2	1.7	63.2	2.8	84	Butamifos	89.2	8.5	90.1	8	80.6	1.4
15	Simazine	87.6	5.2	81.8	5.4	85.3	0.8	85	Napropamide	88.4	6.9	91.7	5.3	89.9	2.8
16	Atrazine	85.9	4.8	93.9	5.5	86.5	1.5	86	Flutolanil	89.6	9	94.5	5.6	91.3	1
17	Diazinon Oxon	92.8	8.2	91	7.9	83	2.6	87	(E)-Metominostrobin	86.6	9.2	94.1	5.4	84.2	1.3
18	Cyanophos(CYAP)	80.5	4.2	89.6	5.6	77.9	0.4	88	Pretilachlor	86.8	7.3	90.3	5.6	86.3	1.4
19	Propyzamide	89.8	7.1	92.9	7.1	87.7	0.4	89	Isoprothiolane	88.3	7.3	91.9	4.5	86.9	2.2
20	Diazinon	81.1	3.6	87.1	6.2	81.6	2.8	90	Isoxathion Oxon	86.5	7.8	77.7	5.5	85.8	0.5
21	Pyroquilon	84.4	3.9	91.7	3.7	81.7	0.4	91	Uniconazole P	84.8	10.4	91.7	7.4	80.4	0.6
22	Chlrothalonil(TPN)	74.1	4.1	83.4	5.7	78.7	2.8	92	Thifluzamide	82.3	10.8	92.3	6.7	81.7	1
23	Anthracene-d10	-	-	-	-	-	-	93	MPP Oxon Sulfoxide	94.5	14.4	150.2	5	84.4	10.4
24	Ethylthiometon	80.7	4	42.9	3.5	75.9	0.6	94	MPP Oxon Sulfone	91.3	13.8	101.6	6.8	83.4	3.4
25	Iprobenfos	87.9	6.8	91.1	7.9	79.4	0.6	95	Buprofezin	83.9	6.8	88.7	4.8	78.8	0.4
26	Tolclofos-methyl Oxon	94.3	8.2	94.4	7.2	84.4	0.4	96	Cyproconazole	83.3	9.2	89.5	7.8	79.9	1.5
27	Benfuresate	83.9	5.8	93.6	4.7	82.1	2.1	97	Isoxathion	86.1	7	89.8	4.9	74.5	1
28	Dichlofenthion	76	3.7	83.3	5.6	68.7	0.5	98	(Z)-Pyriminobac-methyl	82.2	11.2	92.2	5.8	82.5	0.8
29	MEP Oxon	97.8	10.6	96.6	8.2	82.6	0.1	99	MPP sulfoxide	93.6	11.3	107.8	3.9	81.4	2.5
30	Terbucarb	85.8	6	93.9	6.2	85.9	1.4	100	beta-Endsulfan	85.4	6.2	91.1	4.6	76.5	4.5
31	Propanil(DCPA)	86.4	5.6	98.4	3.7	86.3	3.7	101	MPP sulfone	92.4	10.8	94.1	6.8	82.5	0.9
32	Bromobutide	85	6.3	92.3	7.5	84.4	0.8	102	Mepronil	91.8	10.9	92.7	3.4	87.8	0.7
33	Chlorpyrifos-methyl	77.7	4.8	86.8	6.1	75.5	1.4	103	Chlornitrofen(CNP)	90.8	9	88.9	5.4	72.6	4.9
34	Metribuzin	84.1	7.1	94.8	6.6	80.6	0.8	104	Edifenphos	92	8.9	92.1	4.8	91	0.1
35	Malaoxon	88.2	15.5	111.6	8.7	89.3	1.8	105	Propiconazole1	90.8	10.4	90.8	6.5	88.4	0.7
36	Simeconazole	83.1	7.7	94.4	8.7	80.8	1.2	106	Endsulfate	88.2	6.8	91.3	6.9	77.9	4.4
37	Alachlor	85.4	5	91.8	5.7	85.3	1.1	107	(E)-Pyriminobac-methyl	83.3	10.2	88.6	6.7	84.5	0.9
38	Tolclofos-methyl	82	3.1	87.7	4.7	79.6	1.7	108	Propiconazole2	86.9	9.6	90.3	6.8	88.5	0.9
39	Simetryne	80.8	7.4	84.1	9.4	82.2	0.3	109	EPN Oxon	99.1	11.9	101.7	5.8	85.8	3.1
40	Metalaxyl	86.9	7.2	95.5	6.1	85.2	1.7	110	Thenylchlor	92.6	8.6	91.7	4.7	90.4	1.1
41	Ametryn	79.8	6.9	91.1	8.3	81.7	1.7	111	Tebuconazole	85.3	9.4	93.9	6.7	80.9	0.7
42	Cinmethylin	78.9	3.5	88.4	4.1	80.2	0.4	112	Propargite(BPPS)	59.4	9.3	77.7	7.1	41.3	1.3
43	Prometryn	77.3	6.8	90.8	7.4	79.1	0.6	113	Pyributicarb	82.9	10.7	77.8	7.9	60.6	0.4
44	Dithiopyr	73.4	4.7	83.6	7.8	67.3	2	114	Pyridaphenthion	87.5	14.5	89.6	8.7	79.3	0.1
45	MPP Oxon	90.7	8.5	73.6	6.5	80.1	0.7	115	Acetamiprid	84.7	14.4	91.4	11.1	70.6	6.1
46	Pirimiphos-methyl	76	4.7	86.9	6.8	75.1	0.8	116	Iprodion	86.2	10.1	90.3	5.1	83.5	0.1
47	Fenitrothion	91.2	8.3	94.4	8.4	83.6	1.9	117	Chrysene-d12	-	-	-	-	-	-
48	Bromacil	86.2	11.2	100.5	9.6	81.4	0.6	118	EPN	91.2	9.7	90.2	6.5	75	1.4
49	(E)-Dimethylvinphos	84	6.7	98.7	9.9	83.9	1.4	119	Piperophos	82.6	12.4	84.6	10.3	72.5	0.4
50	Esprocarb	82.7	4	89.6	4.4	82.1	2	120	Cumyluron	81.5	11.5	88.4	7.5	69.3	3.4
51	Malathion	86.8	6.1	95.2	6.4	87.5	1.6	121	Indanofan	83.1	11.1	54.2	8.4	75	1.7
52	Chlorpyrifos Oxon	93.1	11.6	101.1	10.2	86.7	1.2	122	Anilofos	85.8	13.2	88.2	9.3	76.7	0.2
53	Quinoclamine(ACN)	67.9	5.5	96.5	5.5	76.7	2.1	123	Orysastrobin	83.5	12.9	89.7	8.4	74.5	1.6
54	Metolachlor	78.6	4.4	91.9	6.4	81.3	2.1	124	Bifenox	94	16.7	91.1	8.5	68.7	3.4
55	Chrorpyrifos	77.8	4.1	85.4	6.9	71	2	125	Furametpyr	82.4	11.1	89.6	6.2	81.4	0.4
56	Thiobencarb	82.6	3.2	87.6	4	85	1.8	126	Iprodion-t	93.2	9.3	89.6	5.6	74.4	1.3
57	(Z)-Dimethylvinphos	82.7	8.2	91.2	8.3	82.7	1.5	127	Phosalone	80.8	10.7	87.5	7.7	74	0.3
58	Cyanazine	83.2	7.6	91.4	6.5	82.3	1.4	128	Pyriproxyfen	77.9	7.6	82.9	4.4	64.2	0.9
59	Fenthion	83.4	3.8	75.9	5.3	82.4	2.2	129	Mefenacct	89.3	10	91.4	6.4	81.9	0
60	Chlorthal-dimethyl(TCTP)	79.2	2.8	85.2	5.1	77	3.2	130	Cyhalofop-butyl	55.5	9.3	70.4	4.4	44.7	0.4
61	Isofenphos Oxon	95.3	13	98.6	10.9	81.5	0.1	131	CNP-amino	92	11.1	92.4	2.4	86.5	3.3
62	Tetraconazole	80.3	9.3	91.5	8.7	80.9	1.6	132	Pyraclofos	174.9	50.8	83.8	48.1	128.1	2
63	Fthalide	86.5	4.6	90.7	3	84.9	4.6	133	Etobenzanid	93.5	14.9	88.6	5.6	82.3	1.8
64	Fosthiazate	86.2	9.7	105.4	6.9	85.5	0.2	134	Cafenstrole	97.4	12	91.8	5.6	91	0.5
65	Thiamethoxam	70.1	15.2	88.7	2.7	39.3	2.5	135	Boscalid	95.6	13	87.4	3.5	86.7	1
66	Pendimethalin	79.6	5.7	81.7	7.4	63.5	2	136	Ethofenprox	54.5	10.8	49.2	4	35.4	0.6
67	Cyprodinil	79.8	5.7	87.6	6.2	79.2	0.3	137	Thiacloprid	91.3	8.4	97.6	2.1	79.5	7
68	Dimethametryn	82.7	8.5	87.5	8.3	84.7	0.5	138	Difenoconazole	86	11.8	83.7	6	70.8	4.2
69	Isofenphos	82.9	6.1	87.8	4.8	81.6	1	139	Pyrazoxyfen	91.6	9.9	91.3	4.7	82.3	1.3
70	Methydymron	86	6.4	91	4.5	82.6	1.1								

Untersuchung 2: Vergleich der Elutionslösemittel
Untersucht wurden Dichlormethan (DCM), Aceton/Hexan (1:1) und Ethylacetat. DCM und Aceton/Hexan ergaben für die meisten Verbindungen vergleichbare Wiederfindungen; Aceton/Hexan ist somit eine geeignete Alternative. Ethylacetat führte dagegen zu einem deutlichen Abbau von Ethylthiometon und geringer Wiederfindung. Die Ergebnisse sprechen für Aceton/Hexan (1:1) als bevorzugtes DCM-freies Elutionslösemittel.

Untersuchung 3: Validierung mit Leitungswasser
Leitungswasser wurde mit jeweils 1 µg/l von 136 Pestiziden dotiert, bei 100 ml/min aufgegeben und mit Aceton/Hexan (1:1) eluiert. Für 125 Verbindungen lag die Wiederfindung über 70 %, wie auch bei der Elution mit Dichlormethan. Die Ergebnisse waren mit denen für Reinstwasser vergleichbar und bestätigen die Eignung der Methode für reale Wasserproben.

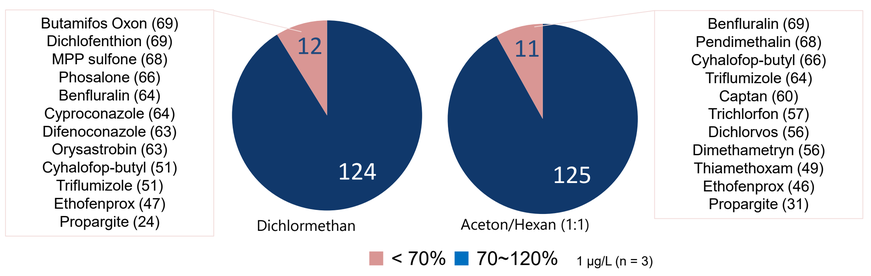


Abb. 3: Wiederfindung der Pestizide aus Leitungswasser mit den jeweiligen Lösemitteln

Schlussfolgerungen

Die SPE-Membrankartusche EZ Cartridge RP-1 ermöglicht eine deutliche Erhöhung des Probendurchflusses auf bis zu 100 ml/min bei guten Wiederfindungen. Für 125 von 136 Pestiziden wurden mindestens 70 % Wiederfindung erzielt. Damit lässt sich die Vorbereitungszeit erheblich verkürzen, ohne die Leistung zu beeinträchtigen. Der Ersatz des gefährlichen Dichlormethans durch Aceton/Hexan (1:1) lieferte vergleichbare Wiederfindungen bei verbesserter Sicherheit. Die entwickelte Methode ist eine praxisnahe und effiziente Probenvorbereitung für die GC-MS-Bestimmung von Pestizidrückständen in Trinkwasser.

Literatur

1. Standardprüfverfahren für Wasser, Ministerium für Gesundheit, Arbeit und Wohlfahrt, Japan
2. Wasserprüfverfahren, Ausgabe 2011, Japan Water Works Association

www.glsciences.com
GL Sciences Inc.
3. Juni 2025
Dokument-Nr.: SLPS0404E

Deutsche Übersetzung von Chromtech. Grundlage: englisches Original von GL Sciences.