

## LC/TOF-MS

### Schnell und sicher Schadstoffrückstände in Lebensmitteln nachweisen

17.11.2011 | Autor: Jeffrey S. Patrick\*, Kevin Siek\* und Jürgen Wendt\* \*

**Wer die Qualität von Lebensmitteln sicherstellen will, braucht eine leistungsstarke Analytik. Eine wichtige Rolle bei der Analyse von Schadstoffbelastungen in Lebensmitteln spielt die HPLC in Verbindung mit der hochauflösenden TOF-MS.**



Abb.1: Das Citius LC-HRT-System zum schnellen Nachweis von Schadstoffen in Lebensmitteln. (Bild: Leco)

In den Auslagen von Fachmärkten und Discountern findet der Verbraucher ganzjährig ein wohlsortiertes Sortiment an Lebensmitteln aus allen Herren Ländern: In Zeiten globalisierter Märkte kennt der Handel eben weder saisonale noch geographische Grenzen. Nutznießer sind die Verbraucher, die sich über das reichhaltige Angebot freuen können, und die Unternehmen, die den weltweiten Warenstrom im Gang halten und gutes Geld damit verdienen. Es partizipieren allerdings auch Hersteller und Erzeuger u.a. in Drittstaaten, die – der Globalisierung sei Dank – Produkte und Erzeugnisse nicht nur auf ihren oftmals nur finanzschwachen regionalen Märkten anbieten müssen. Der Handel mit den Ländern der Europäischen Union etwa erweist sich wiederum als überaus lukrativ, und die hiesige Nachfrage nach „exotischen Produkten“ stimuliert das Angebot. In diesem Kontext gesehen, wundert es wenig, warum an Europas Grenzen immer wieder Lebensmittel aus dem nichteuropäischen Ausland auffallen, die für den Import bestimmt sind, in puncto Sicherheit und Qualität aber in keiner Weise europäischen Vorgaben entsprechen.

#### Lebensmittelkontrolleure – Skandale pflastern ihren Weg

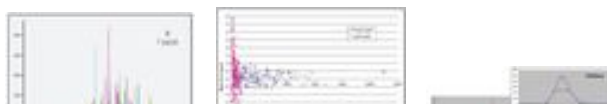
Lebensmittelkontrolleure stoßen nicht allein im grenzüberschreitenden Warenverkehr auf verdorbene, kontaminierte oder gesundheitsschädliche Produkte, sondern auch bei ihren

Prüfungen hiezulande, sprich: auf innereuropäischer Ebene. Zu Schlagzeilen haben es manche Lebens- und Futtermittelskandale der letzten Jahre gebracht: Gammelfleisch in Dönerbunden; Ehec-Erreger in Salat; Dioxin in Fett und Bio-Fleisch. Das tatsächliche Ausmaß aber macht ein Besuch des Internetportals des „Europäischen Schnellwarnsystem für Lebensmittel und Futtermittel“ (RASFF) deutlich, dessen Kontaktstelle beim Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) angesiedelt ist. Tagtäglich laufen hier Meldungen über Verstöße gegen das Lebensmittelrecht auf: Salmonellen in Chilipulver aus Indien; Aflatoxine in Pistazien aus dem Iran; DSP-Toxine in Miesmuscheln aus Italien; Noroviren in einem Früchtemix aus Serbien; Orchatoxin A (Pilz) in Kräutern aus Ghana; Dimethoat (Insektizid) in Paprika aus Spanien; die Liste wird von Tag zu Tag länger.

#### Schnelles Screening von Schadstoffen

Es mag Fälle geben, in denen man einem mit „Schadstoffen“ kontaminiertem Lebensmittel das für den Konsumenten anhaftende Gefährdungspotenzial ansehen kann, etwa bei Schimmelpilzbefall. Die Regel sieht aber anders aus: Um einen möglichen Verdacht zu erhärten, reichen die Sinne des Menschen meist nicht; vielmehr braucht es präzise und robuste instrumentelle Analysemethoden, die in der Lage sind, gerichtsfeste Messwerte zu liefern – und das möglichst schnell. Ein Handicap der Lebensmittelkontrollbehörden stellt nämlich der Faktor Zeit dar, vor allem bei der Überprüfung frischer tierischer und pflanzlicher Erzeugnisse, die leicht verderblich sind. Um den Verkehrsfluss einwandfreier Ware nicht unnötig aufzuhalten, muss die Frage nach einer möglichen Kontamination rasch geklärt werden. Wie aber lässt sich das in gebotener Kürze realisieren? Um in kürzester Zeit wichtige Anhaltspunkte über mögliche Kontaminationen zu erhalten, bedarf es eines mehr oder weniger umfangreichen Probenscreenings. Dazu werden schon seit längerer Zeit verstärkt sowohl GC-als auch LC-Systeme in Verbindung mit Time-of-Flight-Massenspektrometern (TOF-MS) eingesetzt. TOF-MS-Systeme bieten gegenüber herkömmlichen Massenanalytoren einige Mehrwerte: Methoden lassen sich leicht erstellen, geringe Analysenzeiten bei einer gleichzeitig hohen Datenaufnahmerate sowie die Aufnahme von Fullscan-Spektren mit Angabe (Information) akkurater Massen.

[Bildergalerie](#) Klicken Sie auf ein Bild um die Bildergalerie zu öffnen (5 Bilder)





#### Ergänzendes zum Thema



Agilent 1290 Infinity: Injektionsvolumen: 1-5  $\mu\text{L}$ ; Mobile Phase A: 0,1 % Ameisensäure in Wasser; Mobile Phase B: 0,1 % Ameisensäure in Acetonitril Säule: 1,8  $\mu\text{m}$  HSS T3 100 mm x 1,0 mm ID; Gradient: 2,5-97,5 % B; Fluss: 0,180 mL/min; Säulentemperatur: 40 °C; Auflösungsmodus: High Resolution (50.000 FWHN); Datenaufnahmerate: 2,5 Spektren / Sekunde; m/z-Bereich: 50-2250 Säule: 1,9  $\mu\text{m}$  Hypersil Phenyl 50 mm x 1,0 mm ID; Gradient: 2,5-97,5 % B; Fluss: 0,250 mL/min; Säulentemperatur: 80 °C; Auflösungsmodus: Ultra-High Resolution (100.000 FWHN); Datenaufnahmerate: 5-10 Spektren / Sekunde; m/z-Bereich: 150-600 Ionenquelle: Leco Elektrospray; Ionisierung: Positiv

#### [Auf Seite 2 geht es um die Unterschiede der TOF-MS-Techniken](#)

TOF-MS ist aber nicht gleich TOF-MS; grundlegende Unterschiede bestehen im Bereich der Auflösung der detektierten Massen. Die hochauflösende Massenspektrometrie von beispielsweise Rückständen in Lebensmitteln war lange Zeit eine Domäne von Magnetsektor- und FT-ICR-Massenspektrometern; heute lassen sich, dank innovativer Weiterentwicklungen, auch hochauflösende TOF-Systeme (HR-TOF) einsetzen. Mehr noch: In analytischen Fragen, bei denen zielgerichtete (targeted) wie auch nicht zielgerichtete (non-targeted) Informationen in einem Analysenlauf aufgenommen werden sollen, hat die HR-TOF-MS die Nase vorn.

Um die HR-TOF-MS auf ihre Praxistauglichkeit in der Lebensmittelsicherheit zu prüfen, wurden unterschiedliche Matrices, darunter grüner Tee sowie Eiextrakt und Futtermittel mit einer Mischung aus 210 verschiedenen Wirkstoffen wie Pestizide, Tierarzneimittel und Aflatoxine in Konzentrationen von 0,3 bis 300 ng/mL dotiert. Die Probenvorbereitung, hier die Festphasenextraktion (Solid Phase Extraktion, SPE), erfolgte vollständig automatisiert mittels eines Multi Purpose Sampler (MPS) von Gerstel, die Trennung der Analyten auf einem Agilent 1290 Infinity UHPLC und die Detektion mit dem neuen hochauflösenden Citius LC-HRT-Time-of-Flight-Massenspektrometer von Leco. Die Leistungsfähigkeit des MS wird durch die Folded-Flight-Path-Technologie (FFP) erreicht, die Full-Scan-Spektren mit einer Massenauflösung von 100 000 und einer Massengenauigkeit größer 1 ppm bei Datenaufnahmeraten von max. 200 Spektren pro s aufzeichnet. Von den 210 Analyten konnten 181 im positiven Electro spray-Modus erfasst werden.

#### **Überzeugende Resultate sprechen Bände**

Um das Spektrum der Möglichkeiten, welche die verwendeten Analysengeräte bieten, auszuleuchten, wurde zwei LC/MS-Methoden erstellt. Die erste arbeitete im „High Resolution Modus“ ( $R = 50000$  FWHM) mit einer Aufnahmerate von 2,5 Spektren pro s; verwendet wurde ein moderater Gradient, bei dem die letzte Komponente nach etwa 10 min eluierte. Für die zweite Methode wurden der Ultra High Resolution Modus gewählt ( $R = 100000$  FWHM) und die Datenaufnahmerate im Bereich von 5 bis 150 Spektren/sec variiert. Wie zu erwarten, stellte die präzise Massenanalyse ein wertvolles Instrument für die Spurenanalyse von Verbindungen in komplexen Matrizen dar. Mehr als 70% der im Versuch eingesetzten Analyten wurden bei einem Low Detection Limit (LOD) von weniger als 3 ng/mL aufgespürt, viele davon auf einem noch niedrigeren Level. Das hochauflösende TOF-MS erwies sich im vorliegenden Fall als ideales Mittel zur Aufspürung und Quantifizierung einer weiten Bandbreite an Analyten auf empfindliche und selektive Weise – und zwar in einer extrem kurzen Zeit von nur 3 min; darauf deutet der Vergleich der verschiedenen Analysenvarianten: Es zeigten sich nur wenige Änderungen in der Komplexität der Spuren bei 10 und bei 3 min. Die Implementierung von akkurater Massenanalyse und relativer Isotopenhäufigkeit ermöglicht die Identifizierung und Trennung von nahe verwandten Einzelanalyten. Die versetzten Analyte beinhalteten u.a. 15 Paare, die sich durch weniger als 10 ppm unterscheiden. Ein solches Beispiel ist das Methabenzthiazuron/Carbofuran-Paar, das unter den benutzten UHPLC-Bedingungen coeluierte. Aufgrund der hohen Massenpräzision und der Dekonvolutionsfähigkeit der unterstützenden Software wurde jedoch jede dieser Verbindungen in Extrakten bei Konzentrationen von weniger als 3 ng/ml aufgespürt. Es existierten noch andere Paare, die ähnliche Ergebnisse aufwiesen. Dies kann der hohen Leistungsfähigkeit des MS zugeschrieben werden.

Als spezifischer Test wurden drei Aflatoxine durch Hochleistungslösungsextraktion (3-ppm-Fenster) überwacht. Der Nachweis der Aflatoxine G1, B1 und B2 erfolgte bei versetzten Konzentrationen von <10 ng/mL; naszierende Konzentrationen wurden bei Aflatoxin B2 bei ca. 5 ng/mL in Futterextrakt nachgewiesen. n

\* J.S. Patrick und K. Siek: LECO Corporation, St. Joseph/USA

\* \*\*J. Wendt: LECO Instrumente GmbH, 41199 Mönchengladbach

\*

Redakteur: Marc Platthaus

Dieser Beitrag ist urheberrechtlich geschützt.  
Sie wollen ihn für Ihre Zwecke verwenden?  
Infos finden Sie unter [www.mycontentfactory.de](http://www.mycontentfactory.de).

Dieses PDF wurde Ihnen bereitgestellt von <http://www.laborpraxis.vogel.de>

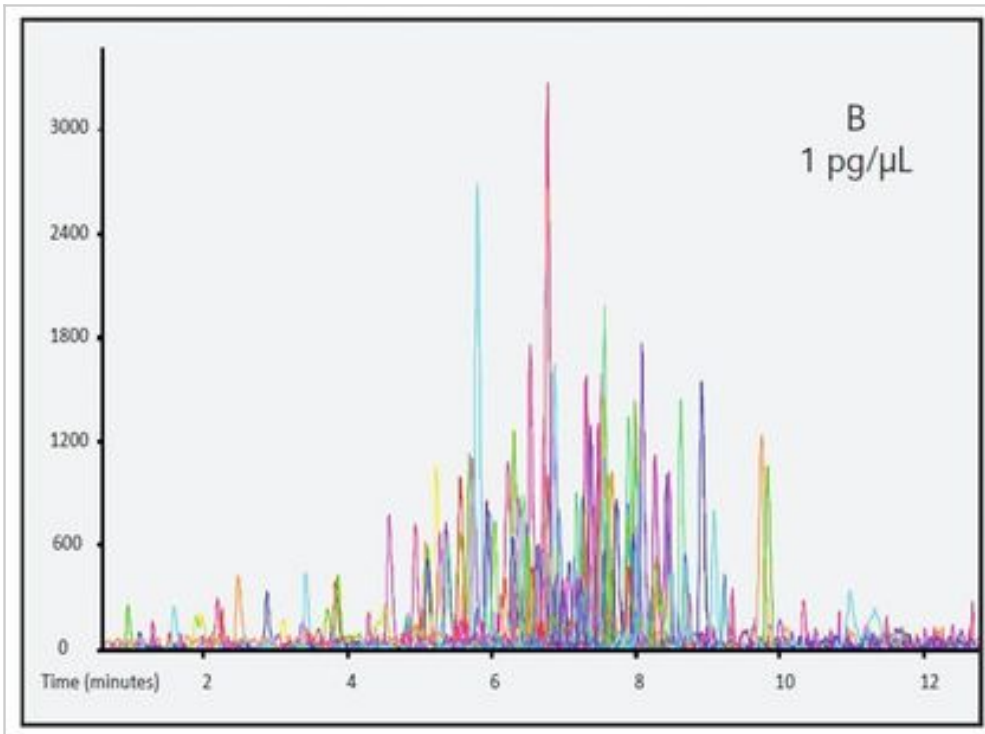


Abb.2: Extrahiertes Ionenchromatogramm eines Pestizidstandards (1 pg/mL) in grünem Tee. (Bild: Leco)

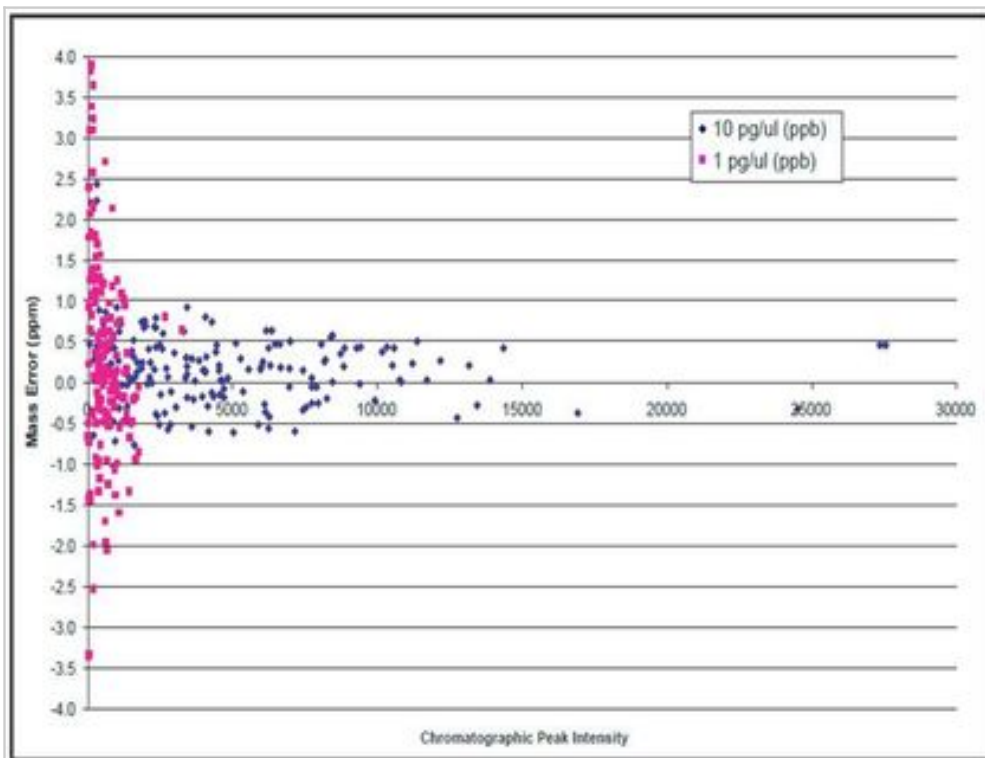


Abb.3: Verteilung der Massengenauigkeit für 362 Einzelmessungen (Bild: Leco)

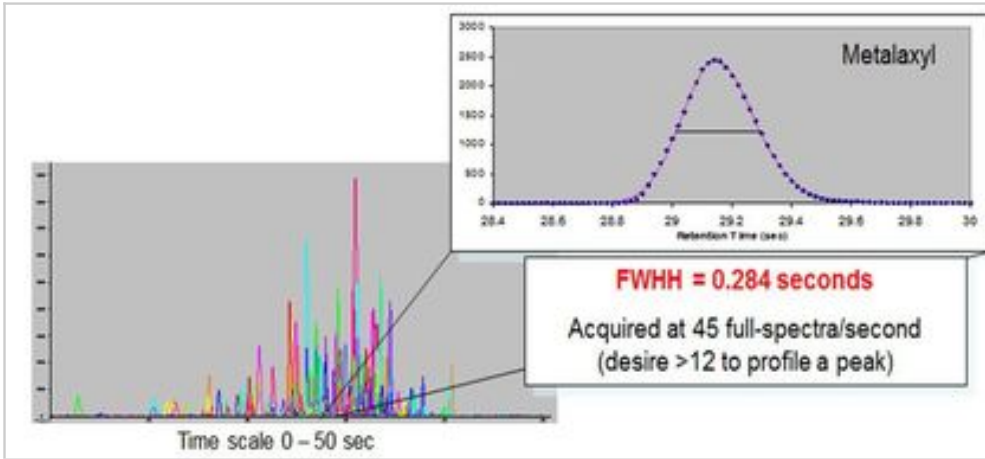


Abb.4: HRT-Technologie für ultra-schnelle HPLC (Bild: Leco)

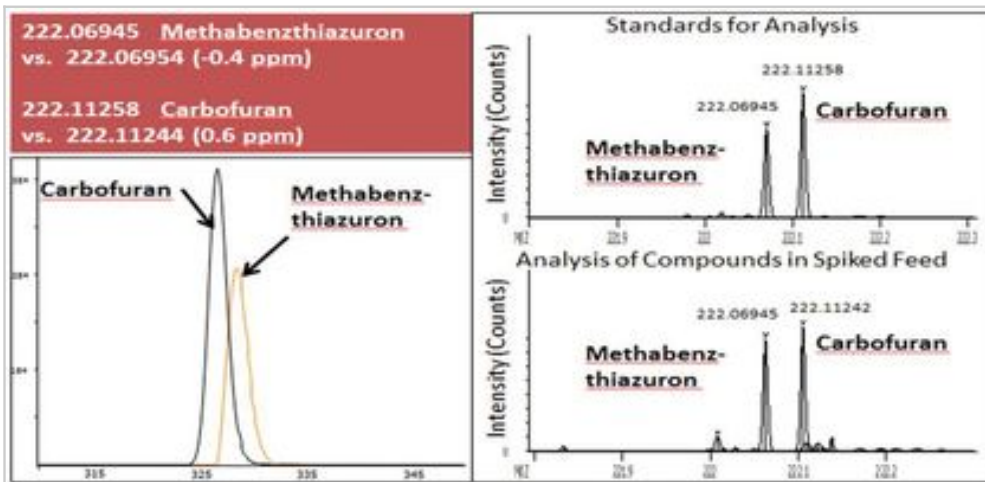


Abb.5: Auftrennung von isobaren Analyten (Bild: Leco)

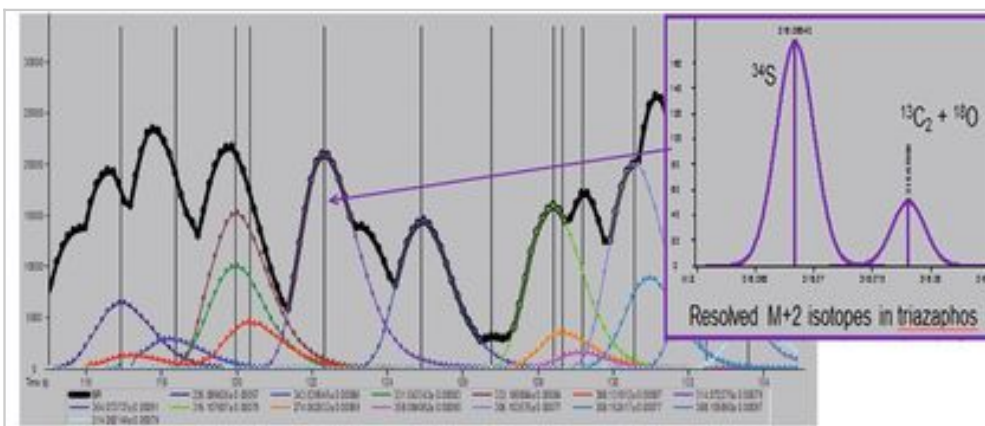


Abb.6: Element-selektive Erfassung mittels Chroma-TOF-HRT-Software (Bild: Leco)