

**Validierungsuntersuchungen zur Bestimmung von
Glyphosat (N-Phosphonomethylglycin) und
AMPA (Aminomethylphosphonic acid)
in PEF-Filtermaterialien (Polyester-Filtermatten)**

Bericht B 210701

Auftraggeber: Johanna Bär
Bündnis für eine enkeltaugliche Landwirtschaft e.V
Am See 1
17440 Lassan
Mobil: +49 170 7756656
johanna.baer@enkeltauglich.bio

Durchführung: KWALIS Qualitätsforschung Fulda GmbH
Fuldaer Str. 21
D-36160 Dipperz
Tel +496657 – 608 990
office@kwalis.de

Datum: 23.7.2021

Bearbeiter: Dr. P. Stolz
F. Maier
M. Soler,

Eine Veröffentlichung dieses Berichtes ist auch auszugsweise nur mit schriftlicher Genehmigung der KWALS Qualitätsforschung Fulda gestattet.

Allgemeines

Es wurden Validierungsuntersuchungen zur Bestimmung von Glyphosat und AMPA in PEF-Filtermaterialien durchgeführt, wie sie auch in Passivsammlern eingesetzt werden.

Experimente zur Beladung der Passivsammler oder Korrelation von Luftgehalten mit PEF-Gehalten sind nicht Gegenstand dieser Validierungsuntersuchungen.

Glyphosat ist eine chemische Verbindung aus der Gruppe der Phosphonate. Es ist eine biologisch wirksame Hauptkomponente einiger Breitbandherbizide und wird seit der zweiten Hälfte der 1970er Jahre in der konventionellen Landwirtschaft weltweit sowohl zur Unkrautbekämpfung als auch zur Beschleunigung der Erntereife von Nutzpflanzen (Getreide, Kartoffeln) eingesetzt. Der Abbau verläuft hauptsächlich über AMPA (Aminomethylphosphonsäure) als Hauptmetaboliten.

Prinzip

Die Analyse erfolgt mittels LC-MS/MS nach Extraktion und Derivatisierung. Glyphosat und AMPA wird aus den PEF-Filtermaterialien mit 0,125 N HCL extrahiert. Anschließend wird mit FMOC derivatisiert.

Die Bestimmung wird mit LC-MS/MS vorgenommen. Die Quantifizierung erfolgt über isotopenmarkierte Standards (ISTD). $^{13}\text{C}_2^{15}\text{N}$ -Glyphosat und $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$ -AMPA werden als ISTD zur Extraktionslösung hinzugegeben.

Die Quantifizierung erfolgt über das Verhältnis Analyt zum ISTD (Kalibrationfaktor; Kal-F). Die Identifizierung erfolgt durch Nachweis von 2 Produktionen mit identischem Intensitätsverhältnis der Referenzsubstanz (+/- 30% relativ).

Die massenspektrometrische Untersuchung erfolgte mit einem TSQ Vantage (Fa. Thermofisher scientific).

Die LC-Trennung mittels einer ACCELA UHPLC (Fa. Thermofisher scientific) wurde an einer RP 18AQ-Säule 150x2mm (Reposil PUR 120 C18-AQ, 5µm; Fa. Maisch) mit einem Methanol-Ameisensäure (0,01%) Gradienten bei 40 °C vorgenommen.

Die Identifizierung des Analyten Glyphosat erfolgte über die Massenübergänge 390>168 und 390>150; des ISTD Glyphosat $^{13}\text{C}_2^{15}\text{N}$ mittels der Übergänge 393>171 und 393>153.

Die Identifizierung des Analyten AMPA erfolgte über die Massenübergänge 332>110 und 332>136; des ISTD AMPA $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$ über die Übergänge 334>112 und 334>138.

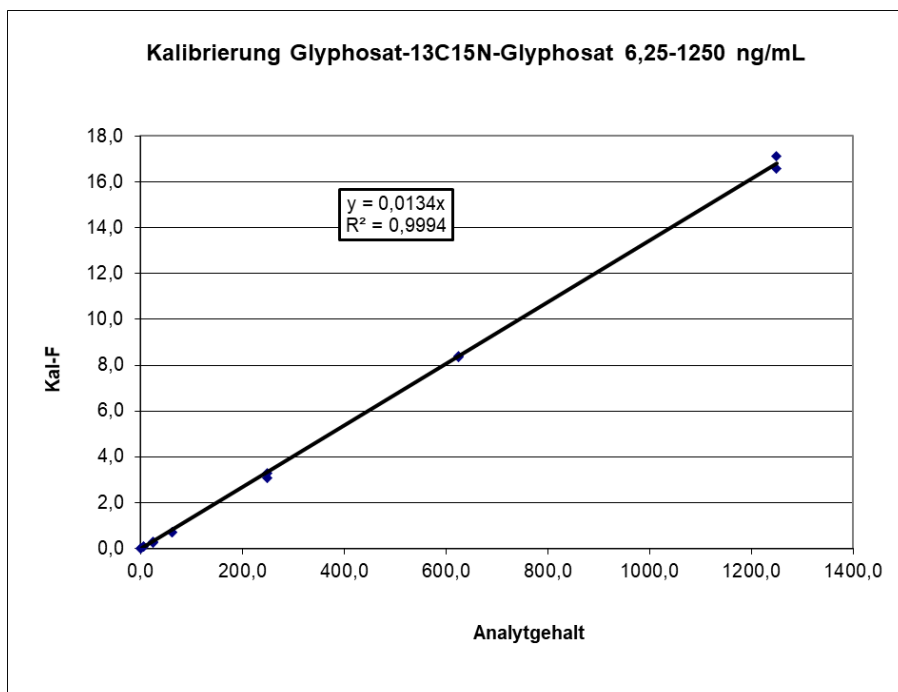
Kalibrierter Bereich

Es wurde eine Kalibration im Bereich von 6,25 bis 1250 ng/mL durchgeführt. Dies entspricht im vorliegenden Falle einem Kalibrationsfaktor Analyt/ISTD von 0,1 bis 20 und bezogen auf die PEF einem Bereich von 8 bis 1600 ng je PEF-Sampler (4 Scheiben).

Durch Änderung des Probenaliquots kann der Messbereich bei Bedarf auf 2 ng bis 6400 ng angepasst werden.

Linearität Glyphosat

Der Korrelationskoeffizient der Kalibriergeraden im kalibrierten Bereich von 6,25 bis 1250 ng/mL für Glyphosat ($^{13}\text{C}_2^{15}\text{N}$ -Glyphosat) lag bei 0,9994.



Richtigkeit und Präzision Glyphosat

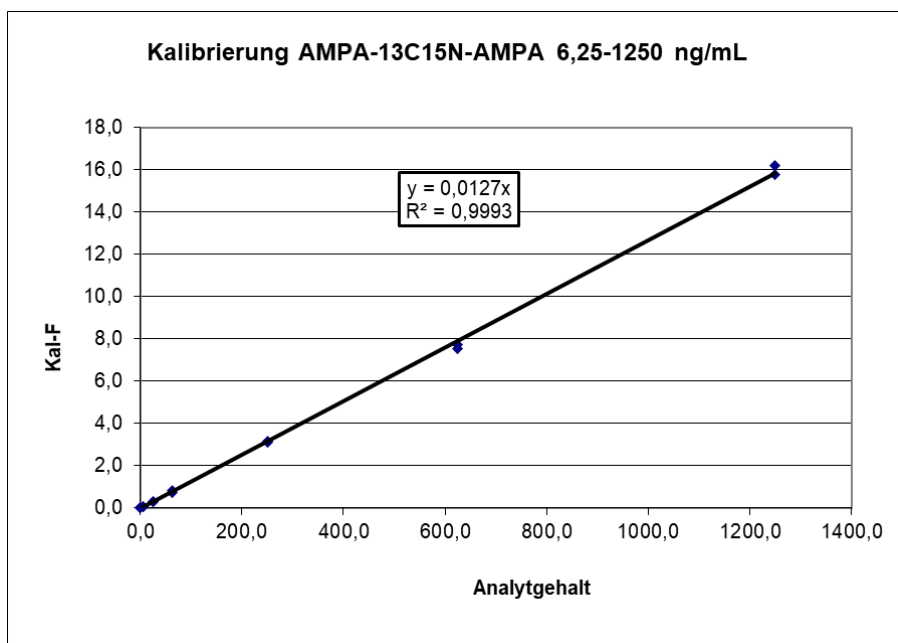
Es wurde eine Wiederfindungsmessreihe mit 6 Ansätzen bei 4 ng Zugabe von Glyphosat (Kal-F 0,1) und eine Wiederfindungsreihe mit 6 Datensätzen bei 400 ng Zugabe von Glyphosat (Kal-F 10) durchgeführt.

Bei dem Dotierungsniveau von 4 ng lag die Präzision (RSD) für Glyphosat mit 10,7 % innerhalb der geforderten 20%, die Wiederfindung (Recovery) lag mit 106,7 % innerhalb der geforderten 70-120%.

Bei dem Dotierungsniveau von 400ng lag die Präzision (RSD) für Glyphosat mit 7,5 % innerhalb der geforderten 20%, die Wiederfindung (Recovery) lag mit 78,2 % innerhalb der geforderten 70-120%.

Linearität AMPA

Der Korrelationskoeffizient im kalibrierten Bereich für AMPA ($^{13}\text{C}^{15}\text{N}$ -AMPA) lag bei 0,9993.



Richtigkeit und Präzision AMPA

Bei dem Dotierungsniveau von 4 ng lag die Präzision (RSD) für AMPA mit 7,3 % innerhalb der geforderten 20%, die Wiederfindung (Recovery) lag mit 113,0 % innerhalb der geforderten 70 -120%.

Bei dem Dotierungsniveau von 400 ng lag die Präzision (RSD) für AMPA mit 5,1 % innerhalb der geforderten 20%, die Wiederfindung (Recovery) lag mit 81,6 % innerhalb der geforderten 70 -120%.

Ergebnis

Die gemessenen Daten entsprechen den analytischen Anforderungen gemäß SANTE/11813/2019: Analytical Quality control and Method Validation Procedures for Pesticide Residue Analysis in Food and Feed.