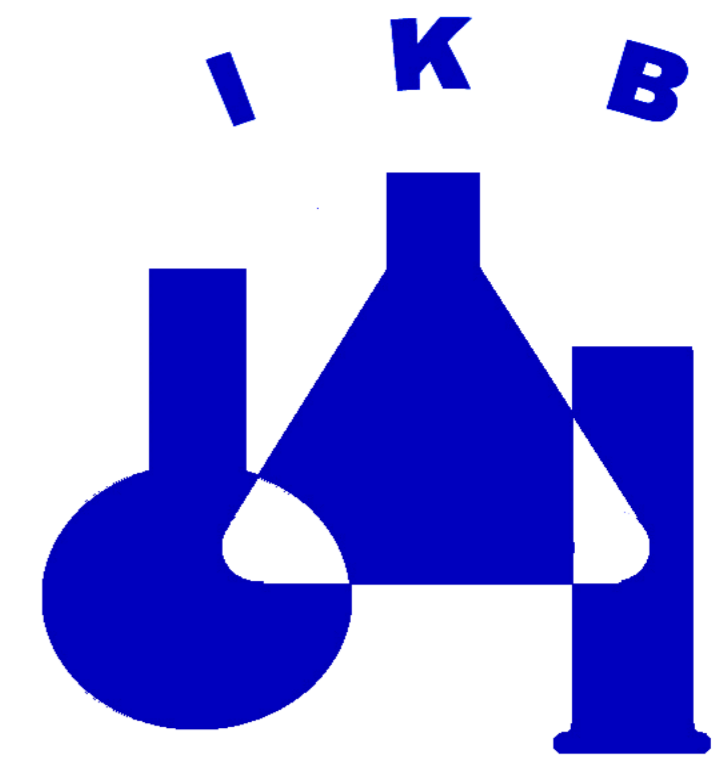


Bestimmung von Pyrrolizidinalkaloiden mittels Online-SPE-LC-MS/MS

Konetzki, J., Becker, E., Kirchhoff, E.

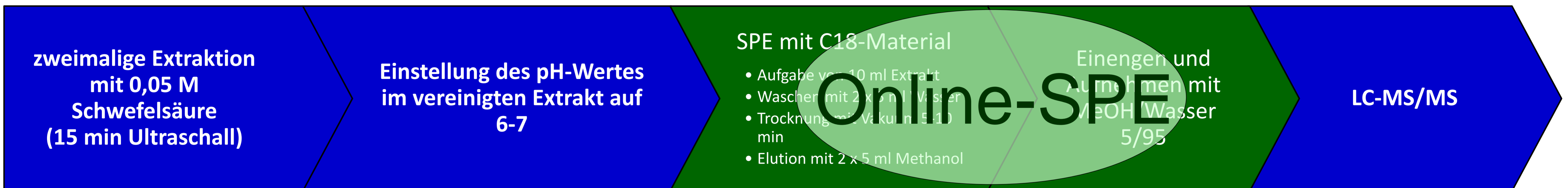
Institut Kirchhoff Berlin GmbH, Oudenarder Str. 16, 13347 Berlin



Hintergrund

Seit Etablierung der vom Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) entwickelten Analysenmethode [1] wurden ca. 400 Proben mit dieser Methode im Institut Kirchhoff Berlin GmbH untersucht.

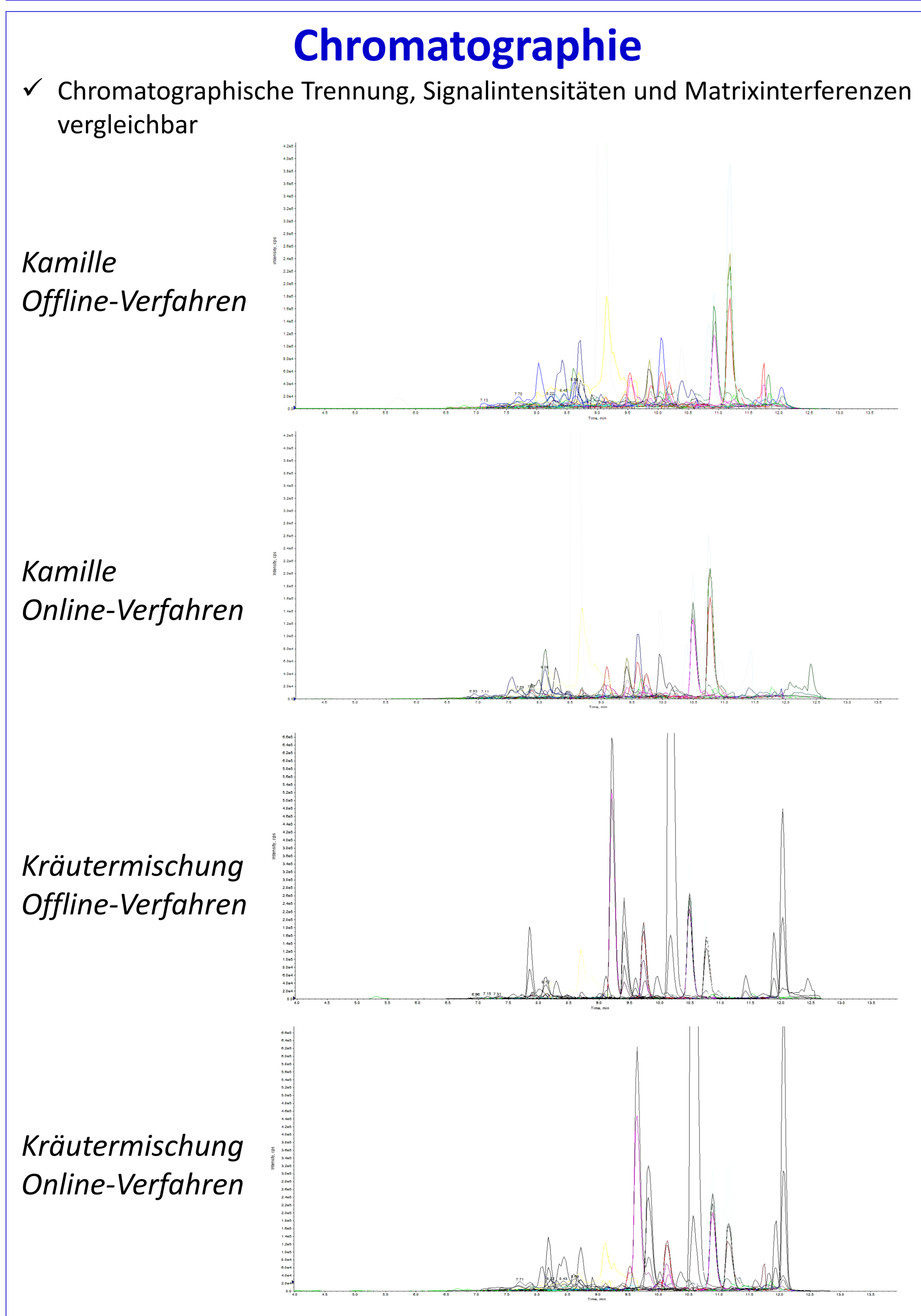
Insbesondere bei größeren zu bearbeitenden Probenserien bietet das von uns in Zusammenarbeit mit der Axel Semrau GmbH entwickelte Online-SPE-Verfahren durch erhebliche Reduktion des manuellen Aufwands im Labor eine deutliche Arbeitserleichterung, Zeitersparnis und höhere Kosteneffizienz.



Online-SPE

- ✓ eingesetztes System: SPE Exchange Module (SEM) von Spark Holland
- ✓ SEM wird zwischen Autosampler und HPLC-Säule geschaltet
- ✓ verwendete SPE-Kartuschen: C18HD, 10 x 2 mm, 7 µm
- ✓ Methodenablauf:
 - Solvatisieren mit Methanol
 - Equilibrieren mit Wasser
 - Beladen mit wässriger Probenlösung
 - Waschen mit Wasser
 - Elution durch HPLC-Gradienten
 - Spülen entgegen der Fließrichtung mit Isopropanol

Vergleich der Verfahren mit Offline- und Online-SPE anhand zweier Referenzproben aus einem Proof-ACS-Ringversuch



Performance-Daten

- ✓ Kamille- und Kräuter-Teemischung, n=6, Kalibration über das Gesamtverfahren mit 5 Pkt. 10-300 µg/kg
- ✓ Mittelwerte der Ergebnisse und Wiederholpräzisionen beider Verfahren vergleichbar
- ✓ z-Scores liegen in akzeptablem Bereich

Kamille

Analyt	Mittelwert [µg/kg]		RSD [%]		robuster Mittelwert RV [µg/kg]	robuste Standardabweichung RV [%]	z-Score, berechnet nach Horwitz		Z-Score, berechnet über robuste Standardabweichung	
	Offline	Online	Offline	Online			Offline	Online	Offline	Online
Retrorsin-NOX	45	41	3,0	4,7	41,5	9,1	0,4	0,0	0,4	0,0
Seneciphyllin	41	36	2,6	3,7	34,8	23,7	0,8	0,1	0,3	0,0
Seneciphyllin-NOX	66	63	3,4	7,9	69,2	18,8	-0,2	-0,4	-0,2	-0,3
Senecionin	71	64	3,9	5,0	50,3	17	1,9	1,3	1,2	0,8
Senecionin-NOX	102	98	4,7	3,2	102,3	22,9	0,0	-0,2	0,0	-0,2

schwarze Werte: Offline-Verfahren, grüne Werte: Online-Verfahren

Kräuter-Mischung

Analyt	Mittelwert [µg/kg]		RSD [%]		robuster Mittelwert RV [µg/kg]	robuste Standardabweichung RV [%]	z-Score, berechnet nach Horwitz		Z-Score, berechnet über robuste Standardabweichung	
	Offline	Online	Offline	Online			Offline	Online	Offline	Online
Monocrotalin-NOX	44	45	3,6	4,7	33,2	8,6	1,5	1,3	1,3	1,4
Retrorsin	222	239	3,5	7,2	199,4	62,8	1,1	0,4	0,4	0,6
Retrorsin-NOX	161	155	1,5	6,3	118,5	25,5	1,6	1,7	1,7	1,4
Seneciphyllin-NOX	44	41	6,0	7,2	55	22,7	-0,9	-0,5	-0,5	-0,6
Heliotrin-NOX	82	79	1,8	6,3	68,4	15,1	0,9	0,9	0,9	0,7
Senecionin	112	112	9,7	8,4	86,9	27,1	1,3	0,9	0,9	0,9
Senecionin-NOX	59	52	10	11	34,5	8,5	3,2	2,9	2,9	2,1
Lasiocarpin-NOX	57	59	5,5	6,5	56,6	10,6	0,0	0,0	0,0	0,2

schwarze Werte: Offline-Verfahren, grüne Werte: Online-Verfahren

Bewertung

Das entwickelte Online-SPE-Verfahren ist in puncto Chromatographie, Aufreinigungseffizienz, Präzision und Richtigkeit dem etablierten Offline-SPE-Verfahren äquivalent. Auch die mit beiden Methoden erreichbaren Bestimmungsgrenzen sind vergleichbar.

Referenzen
[1] Bestimmung von Pyrrolizidinalkaloiden (PA) in Pflanzenmaterial mittels SPE-LC-MS/MS, Methodenbeschreibung, BfR-PA-Tee-2.0/2014