

## Abschlussbericht zum Vorhaben

# **„Entwicklung eines Laser-Ionenmobilitätsspektrometers zur schnellen Detektion von Pestiziden auf Nahrungsmitteln“**

### Ausführende Stellen:

Hochschule für Technik, Wirtschaft und Kultur Leipzig  
Karl-Liebknecht-Straße 132  
04277 Leipzig



Helmholtzzentrum für Umweltforschung UFZ  
Permoserstraße 15  
04318 Leipzig



STEP Sensortechnik und Elektronik Pockau GmbH  
Siedlungsstraße 5 - 7  
09509 Pockau



UP Umweltanalytische Produkte GmbH  
Taubenstraße 4  
03046 Cottbus



Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 1718X09 gefördert.

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Autor:           **Prof. Dr. Christian Weickhardt**

Fakultät Informatik, Mathematik und Naturwissenschaften  
Hochschule für Technik, Wirtschaft und Kultur Leipzig  
Karl-Liebknecht-Straße 132  
04277 Leipzig

Koautoren:       **Dr.habil. Helko Borsdorf**

Department Monitoring- und Erkundungstechnologien  
Helmholtzzentrum für Umweltforschung UFZ  
Permoserstraße 15  
04318 Leipzig

**Dr. Werner Schüler**

STEP Sensortechnik und Elektronik Pockau GmbH  
Siedlungsstraße 5 - 7  
09509 Pockau

**Dipl.-Ing. (FH) Gerhard Kast**

UP Umweltanalytische Produkte GmbH  
Taubenstraße 4  
03046 Cottbus

## **Inhalt**

### I. Abstract

### II. Einleitung

- II.1. Ausgangssituation, Stand der Wissenschaft und Technik
- II.2. Aufgabenstellung
- II.3. Planung und Ablauf des Vorhabens
- II.4. Aufgabenverteilung und Zusammenarbeit der Projektpartner

### III. Darstellung des Ablaufs und der Ergebnisse des Vorhabens

- III.1. Auswahl der Pestizide
- III.2. Konzeption und Aufbau des Ionenmobilitätsspektrometers
- III.3. Vergleichende Tests verschiedener Laserdesorptions-Ionenmobilitätsspektrometrie-Kopplungen
- III.4. Entwicklung eines quantitativen Kalibrationsverfahrens
- III.5. Untersuchung und Charakterisierung der Zielsubstanzen
  - III.5.1. Untersuchung des Laserdesorptionsverhaltens der Zielverbindungen
  - III.5.2. Nachweis der Zielverbindungen auf definierten Oberflächen
  - III.5.3. Nachweis der Zielverbindungen auf Fruchtoberflächen
  - III.5.4. Nachweisgrenzen
- III.6. Entwicklung einer Scaneinrichtung für die Laserdesorption
- III.7. Aufbau, Test und Optimierung eines Prototypen
- III.8. Veröffentlichung der wissenschaftlichen Projektergebnisse

## **I. Abstract**

Für den Menschen gesundheitsschädliche Pflanzenschutzmittel werden in einer großen Vielfalt eingesetzt. Trotz lebensmittelrechtlicher Vorschriften finden sich immer wieder belastete Lebensmittel im Handel. Dieser Befund stützt sich allerdings auf eine geringe Anzahl von Stichproben, da der derzeitige Stand der Lebensmittelanalytik eine umfassende Kontrolle von Obst und Gemüse auf dem Weg vom Produzenten zum Verbraucher nicht zulässt. Die verfügbaren Verfahren sind zeit- und kostenintensiv und beinhalten in der Regel zahlreiche nichtautomatisierbare Schritte.

Zum Schutz der Verbraucher vor gesundheitsschädlichen Pflanzenschutzmitteln werden analytische Verfahren benötigt, die ein schnelles Screening einer repräsentativen Anzahl von Proben einer z.B. im Großhandel eingehenden Charge ermöglichen und vor Ort eine Einstufung in bedenkliche bzw. unbedenkliche Ware erlauben. Die Methode muss robust und preisgünstig sein, einen hohen Probendurchsatz erlauben und auch von nur kurz eingewiesenem Personal bedienbar sein. Da sich typischerweise die höchsten Belastungen an Pflanzenschutzmitteln auf den Schalen von Früchten finden, sollte es sich bei dem zu entwickelnden Verfahren um eine oberflächenanalytische Methode handeln.

Ziel des vorliegenden Forschungsvorhabens war es, ein derartiges Verfahren durch Kopplung von Laserdesorption mit der Ionenmobilitätsspektrometrie zu realisieren. Gegenüber konventionellen (z.B. thermischen) Desorptionsverfahren zeichnet sich die Laserdesorption dadurch aus, dass sie auch große und thermisch labile Moleküle intakt in die Gasphase überführen kann und der Prozess innerhalb kürzester Zeit, d.h. weniger Mikrosekunden, vonstatten geht. Durch die direkte Analyse der von der Obstschale verdampften Substanzen in einem Ionenmobilitätsspektrometer und den Verzicht auf chromatographische Trennverfahren werden somit sehr kurze Messzeiten und damit ein hoher Probendurchsatz möglich.

Zur Analyse wird die Oberfläche der Probe (Obst, Gemüse, etc.) innerhalb einer gasdurchströmten Zelle mit einem intensiven, gepulsten Laserstrahl beschossen, der die Zielsubstanzen desorbiert. Diese werden daraufhin mittels eines Gasstroms in das Spektrometer überführt, wo ihre Charakterisierung und Quantifizierung erfolgt. Der gesamte Messablauf ist vollständig automatisierbar und stellt für jeden Teil der untersuchten Oberfläche das Ergebnis innerhalb weniger Sekunden zur Verfügung.

Der Einsatz eines Ionenmobilitätsspektrometers (IMS) zur Detektion der verdampften Substanzen erfolgt zum einen wegen der guten Automatisierbarkeit und Robustheit dieser

Geräte sowie ihrer niedrigen Nachweisgrenze gegenüber den hier relevanten Verbindungen. Zum anderen spielen aber auch wirtschaftliche Überlegungen eine Rolle, da diese Geräte deutlich preiswerter sind als andere, für die Anwendung in Frage kommende, Detektoren, insbesondere Massenspektrometer. Gegenüber Sensoren wiederum zeichnet sich das IMS durch seine universelle Anwendbarkeit aus, was bei der Vielzahl der in Frage kommenden Zielverbindungen zwingend ist.

Basierend auf diesen Überlegungen wurden zwei Labormuster entwickelt, von denen das eine auf einem Differentiellen Ionenmobilitätsspektrometer (DMS) mit Ionisation durch Vakuum-Ultraviolett-Photonen, das andere auf einem Laufzeit-Ionenmobilitätsspektrometer mit radioaktiver Ionenquelle basierte. Ihre Eigenschaften wurden anhand einer Auswahl von 20 Pflanzenschutzmitteln charakterisiert. Dazu wurde zunächst das Laserdesorptionsverhalten jeder Verbindung untersucht und anschließend ihr Signal in der Laserdesorptions-IMS-Kopplung bewertet. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigten, dass bis auf wenige Ausnahmen alle ausgewählten Pestizide mit beiden Anordnungen nachgewiesen werden können, dass aber aufgrund der deutlich höheren Empfindlichkeit und Trennschärfe dem laufzeitbasierten System klar der Vorzug zu geben war.

Um die quantitativen Aussagen der Messungen zu verbessern, wurde in das System eine Komponente integriert, die die Zugabe eines internen Standards in das Trägergas des IMS ermöglicht. Außerdem wurde die Möglichkeit geschaffen, den Laserstrahl mittels eines beweglichen Spiegels scannend über die Probenoberfläche zu führen und so eine größere Fläche zu analysieren, was sich positiv auf die Nachweisgrenze und die statistische Qualität der erhaltenen Daten auswirkte.

Eine Abschätzung der Nachweisempfindlichkeit des Gesamtsystems ergab Nachweisgrenzen von wenigen ng/kg für unchlorierte Verbindungen. Für chlorierte Substanzen liegt der Wert ca. eine Größenordnung höher.

Nach abschließenden Tests an realen Proben wurde das entwickelte Verfahren in einen Prototypen umgesetzt, bei dem alle Komponenten in einem mobilen Schrank untergebracht sind. Durch den Einsatz eines Ionenmobilitätsspektrometers und eines vergleichsweise einfachen und kompakten Lasersystems ergibt sich auf diese Weise ein Gerät, das sowohl hinsichtlich seiner Handhabbarkeit als auch im Hinblick auf die Anschaffungs- und Betriebskosten als ausgesprochen benutzerfreundlich bezeichnet werden kann. Die Praxiserprobung des Prototypen fand bei einem sächsischen Obsterzeuger und Großhändler statt und lieferte Hinweise für eine weitere Optimierung des Systems insbesondere aus ergonomischer Sicht.

## II. Einleitung

### II.1. Ausgangssituation, Stand der Wissenschaft und Technik

Der intensive Einsatz von Pflanzenschutzmitteln hat zu einer enormen Steigerung der globalen Agrarproduktion geführt. Weltweit wurden im Jahr 1995 schätzungsweise 2,5 Millionen Tonnen an Wirksubstanzen aus diesem Bereich hergestellt <sup>1</sup>. Trotz der unleugbaren positiven Eigenschaften dieser Substanzen werden seit Jahren kontroverse Diskussionen bzgl. potenzieller schädlicher Nebenwirkungen auf die Gesundheit der Verbraucher geführt <sup>2</sup>. Zwar existieren nur stichprobenartige Datensätze zu Pestizidrückständen in Lebensmitteln und deren humanpathologisches Potenzial ist bei weitem noch nicht vollständig verstanden, dennoch hat die Europäische Union Maximalwerte der erlaubten Konzentration für alle zugelassenen Pflanzenschutzmittel erlassen <sup>3</sup>. Stichproben zeigen jedoch, dass diese Grenzwerte immer wieder überschritten werden.

Aus Sicht der analytischen Chemie stellen der Nachweis und die Quantifizierung von Pestiziden in Nahrungsmitteln wegen deren sehr unterschiedlichen chemischen, physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften eine Herausforderung dar. Darüber hinaus kann die Verteilung eines Wirkstoffs innerhalb einer Kultur und sogar innerhalb einer Frucht sehr inhomogen sein und die Konzentration mitunter um mehrere Größenordnungen variieren. Die derzeit verfügbaren pestizidanalytischen Techniken sind daher ausgesprochen zeitaufwändig und kostenintensiv.

Die heutigen Standardverfahren zur Analyse von Pflanzenschutzmitteln basieren größtenteils auf der Gaschromatographie (GC) und der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC), die dazu meist mit der Massenspektrometrie als Detektionsmethode gekoppelt werden. Es existieren mehrere umfassende sowie vergleichende Darstellungen dieser Techniken <sup>4</sup>, die weitgehend optimiert und außerordentlich leistungsfähig sind. Sie stellen derzeit in der organischen Analytik die empfindlichsten Methoden mit einem sehr hohen Trennvermögen dar. Allerdings sind sie zeitaufwändig und erfordern einen vergleichsweise großen Aufwand an Probenpräparation und Vortrennung.

---

<sup>1</sup> Pesticides Industry Sales and Usage: 1996 and 1997 Market Estimates. Pesticides Industry 1994 and 1995 Sales and Usage, US Environmental Protection Agency, Washington, DC (1999).

<sup>2</sup> siehe z.B.: Bödeker W (Hrsg.): Pestizide und Gesundheit, Müller, Karlsruhe (1993).

<sup>3</sup> [http://ec.europa.eu/sanco\\_pesticides/public/index.cfm](http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm)

<sup>4</sup> Alder L, Greulich K, Kempe G, Vieth B (2006) Mass Spectrom Rev 25: 838.

Im Prinzip erlauben diese Techniken einen quantitativen Nachweis aller bekannten Pflanzenschutzmittel im Ultraspurenbereich. Allerdings setzen die langen Analysenzeiten und der hohe Kostenaufwand einer umfassenden Pestizidanalyse enge Grenzen, so dass man sich in der Praxis auf einen Satz von gängigen Substanzen beschränkt. Das Ergebnis einer solchen routineanalytischen Untersuchung von Lebensmitteln im Hinblick auf deren Pestizidbelastung liegt dann in der Regel erst Tage nach der Probenahme vor. Diese Situation ist sowohl für den Erzeuger als auch für den Zwischenhandel und den Verbraucher völlig unbefriedigend.

Ein Erzeuger ist derzeit nicht in der Lage, zum idealen Erntezeitpunkt den Pestizidgehalt seiner Produkte zu ermitteln und muss, will er nicht das Risiko einer Überschreitung der zugelassenen Höchstmenge eingehen, eine ausreichend große Zeitspanne zwischen letztmaliger Anwendung eines Pflanzenschutzmittels und der Ernte einplanen, womit er sich zeitlich festlegt und Flexibilität hinsichtlich des Erntezeitpunkts verliert. Dieses Problem stellt sich besonders bei leicht verderblichen Früchten wie Beeren. Mittels einer schnellen Vor-Ort-Analysentechnik wäre er zu jedem Zeitpunkt in der Lage, den tatsächlichen Pestizidgehalt aktuell zu bestimmen und so das Spektrum seiner möglichen Maßnahmen optimal zum Einsatz zu bringen.

Die Situation des Handels ist dadurch gekennzeichnet, dass häufig für Frischobst, Salate und Gemüse ein Analyseergebnis nicht innerhalb der Haltbarkeit des Nahrungsmittels erhalten werden und damit die Sicherheit pflanzlicher Lebensmittel für den Verbraucher nicht garantiert werden kann. Zwar erlauben die vorgeschriebenen Standardanalysen "schwarze Schafe" unter den Erzeugern und Zwischenhändlern ausfindig zu machen, aber die Belastung einer konkreten Charge ist zum Zeitpunkt des Verkaufs/Konsums derzeit nicht zu bestimmen. Um hier Abhilfe zu schaffen sind Methoden nötig, die unmittelbar beim Wareneingang zusammen mit der Bestimmung anderer Qualitätsparameter eine mögliche Belastung der Lebensmittel mit Pestiziden in Echtzeit erkennen. An dieser Stelle ist keine vollständige Aufschlüsselung aller vorhandenen Stoffe und ihrer Konzentrationen erforderlich, sondern lediglich die Aussage, ob eine bestimmte Charge in dieser Hinsicht unbedenklich ist, oder ob eine Belastung nicht ausgeschlossen werden kann und die aufwändige Routineanalytik zum Einsatz kommen sollte bzw. muss.

Auch die Forschung auf dem Gebiet der Ausbreitung, Aufnahme und medizinischen Wirkung von Pflanzenschutzmitteln leidet unter dem Fehlen von schnellanalytischen Techniken, denn um verlässliche und statistisch belastbare Aussagen zum Expositions-Wirkungs-Zusammenhang der einzelnen Substanzen vorlegen zu können, benötigt sie umfangreiches

und aktuelles Datenmaterial, dessen Erarbeitung mit den herkömmlichen Techniken zu teuer und zu langwierig wäre.

Offensichtlich besteht derzeit auf dem Gebiet der Lebensmittelanalytik ein Bedarf nach einem schnellanalytischen Verfahren, das innerhalb kurzer Zeit für eine Vielzahl von Proben (z.B. beim Hersteller oder im Wareneingang des Zwischenhandels) eine Aussage zulässt, ob eine mögliche Gefährdung vorliegt oder die Ware als unbedenklich eingestuft werden kann. In jüngster Zeit wurden daher mehrere Versuche unternommen, diese Lücke in der Palette analytischer Methoden zu schließen. Zum einen existieren Bestrebungen, bei vorhandenen analytischen Verfahren durch Minimierung von Probenaufbereitungsschritten und kürzere Messzeiten einen höheren Probendurchsatz zu erzielen<sup>5, 6</sup>. Zum anderen wird an Möglichkeiten gearbeitet, die Analysezeiten gegenüber den Standardverfahren durch alternative Trenn- und Detektionstechniken zu verkürzen. Aufgrund ihrer Schnelligkeit und des hohen Informationsgehalts der Ergebnisse basieren letztere auf der Massenspektrometrie. So entwickelte die Arbeitsgruppe um Cooks ein tragbares Massenspektrometer mit Desorptions-Elektrospray zur Analyse von Umwelterflächen wie beispielsweise Pflanzenoberflächen<sup>7</sup>.

Erste viel versprechende Ergebnisse wurden in der Arbeitsgruppe von Renato Zenobi mittels *Atmospheric Pressure Glow Discharge Desorption* und dem massenspektrometrischen Nachweis der entstandenen Ionen erzielt<sup>8</sup>. Damit konnten sowohl in Obstsaften als auch auf Obsterflächen absolute Pestizidmengen im Pikogrammbereich nachgewiesen werden. Die Analysendauer liegt bei diesem Verfahren im Minutenbereich, so dass es deutlich schneller als die chromatographischen Routineverfahren zu einem Ergebnis führt, aber trotzdem einen zeitraubenden Schritt im Rahmen einer stichprobenartigen Qualitätskontrolle im Verlauf der Warenverarbeitung bzw. des Transports darstellen würde. Über die Robustheit und Benutzerfreundlichkeit des Verfahrens kann derzeit noch keine Aussage gemacht werden, doch erfordert der Betrieb von Massenspektrometern in der Regel qualifiziertes Personal und geeignete Umgebungsbedingungen.

Ein komplementärer Ansatz versucht biochemisch aktive Sensoren zum Pestizidscreening einzusetzen. Hierzu werden Reaktionen des Wirkstoffs mit geeigneten Reaktionspartnern

---

<sup>5</sup> Cieslik E, Sadowska-Rociek A, Ruiz JMM, Surma-Zadora M (2011) Food Chemistry 125: 773.

<sup>6</sup> Kolberg DI, Prestes OD, Adaime MB, Zanella R (2011) Food Chemistry 125: 1436.

<sup>7</sup> Mulligan CC, Talaty N, Cooks RG (2006) Chem Commun 16: 1709.

<sup>8</sup> Conradin Jecklin M, Gamez G, Touboul D, Zenobi R (2008) Rapid Commun Mass Spectrom 22: 2791.

z.B. colorimetrisch verfolgt <sup>9</sup>. Beim vorgestellten Biosensor wurden nur qualitative Messungen vorgenommen, da quantitative Bestimmungen wegen fehlender Spezifitäten des Enzyms nicht möglich waren. Da derartige Sensoren spezifisch auf bestimmte Wirkstoffe reagieren, bleibt des Weiteren die Anwendbarkeit von Biosensoren auf die Vielzahl von eingesetzten Pestiziden, bzw. der damit verbundene Aufwand fraglich.

Während der Arbeiten am vorliegenden Projekt wurde auch die Anwendbarkeit neuerer analytischer Verfahren für den Nachweis von Pflanzenschutzmitteln untersucht. So wurde versucht, thermisch verdampfte Zielsubstanzen mittels Ionenmobilitätsspektrometrie zu detektieren <sup>10, 11</sup>.

Ebenfalls während der Projektlaufzeit wurde die Laserdesorption als Möglichkeit zur Minimierung der Probenvorbereitung bei der Lebensmittelanalytik erkannt und in Verbindung mit der Massenspektrometrie untersucht <sup>12</sup>. Von dieser Entwicklung grenzt sich das vorliegende Projekt durch den Einsatz von Ionenmobilitätsspektrometern ab, die im Vergleich zu Massenspektrometern wesentlich einfachere, kompaktere und preisgünstigere Geräte darstellen, deren Daten allerdings einen geringeren Informationsgehalt in Bezug auf die Identifikation und Separation der vorliegenden Substanzen bieten. Es können daher die beiden Methoden in gewissem Sinn als komplementär angesehen werden.

## II.2. Aufgabenstellung

Ausgehend von der oben beschriebenen Situation der Pestizid-Rückstandsanalytik wird deutlich, dass zu einer signifikanten Erhöhung der Verbrauchersicherheit Verfahren benötigt werden, die eine umfassende Kontrolle von Lebensmitteln vom Ort der Produktion, über den Handel bis hin zum Verbraucher ermöglichen. Insbesondere muss sichergestellt werden, dass die Analyseergebnisse deutlich vor dem Verkauf der Ware an den Endverbraucher vorliegen. Diese Techniken müssen schnell, kostengünstig und einfach in der Handhabung, d.h. auch von nur kurz geschultem Personal bedienbar sein, um sich in die bestehenden Abläufe der Qualitätskontrolle einzufügen und den Mehraufwand so gering wie möglich zu halten.

Ziel des vorliegenden Forschungs- und Entwicklungsvorhabens war es, eine derartige Technik basierend auf einer Kopplung von Laserdesorption und Ionenmobilitätsspektrometrie zu

---

<sup>9</sup> Hossain SMZ, Luckham RE, McFadden MJ, Brennan JD (2009) *Anal Chem* 81: 9055.

<sup>10</sup> Armenta S, Alcalá M, Blanco M (2011) *Analytica Chimica Acta* 703: 114 und dortige Literaturhinweise.

<sup>11</sup> Márquez-Sillero I, Aguilera-Herrador E, Cárdenas S, Valcárcel M (2011) *Trends in Analytical Chemistry* 30: 677 und dortige Literaturhinweise.

<sup>12</sup> Botitsi HV, Garbis SD, Economou A, Tsipi DF (2011) *Mass Spectrometry Reviews* 30: 907.

entwickeln, die ein schnelles semiquantitatives Screening von pflanzlichen Agrarprodukten im Hinblick auf eine Oberflächenkontamination mit Pestiziden erlaubt. Die Laserdesorption ermöglicht die schnelle und zerstörungsfreie Verdampfung auch thermisch labiler Moleküle auf einer Probenoberfläche und eignet sich daher besonders für schnellanalytische Aufgaben, bei denen der Aufwand an Probenvorbereitung minimiert werden soll. Für die anschließende Identifikation und Quantifizierung des desorbierten Materials kommt ein Ionenmobilitätsspektrometer zum Einsatz, das sich durch den kompakten und robusten Aufbau einerseits und durch die kurzen Messzeiten im Sub-Sekundenbereich andererseits für die vorliegende Aufgabenstellung anbietet. Der im Vergleich zu einem Massenspektrometer geringere Informationsgehalt seiner Messwerte wird für die geplante Anwendung nicht zuletzt auch durch die viel geringeren Beschaffungs- und Betriebskosten eines Ionenmobilitätsspektrometers überkompensiert.

Im Rahmen des hier beschriebenen Projekts sollte zunächst ein geeignetes Labormuster konzipiert und aufgebaut und seine Eigenschaften charakterisiert werden. Um Aussagen über seine Anwendbarkeit auf die Vielzahl eingesetzter Pflanzenschutzmittel treffen zu können war geplant, das Verfahren anhand einer repräsentativen Auswahl zu testen. Darüber hinaus waren Fragen zur Quantifizierung der Messergebnisse zu klären. Die Ergebnisse dieser grundlegenden wissenschaftlichen Arbeiten waren der Fachwelt durch Publikationen und Vorträge zugänglich zu machen.

Schließlich sollte mit Hilfe der beteiligten Unternehmenspartner die entwickelte Methode in einen praxistauglichen Prototypen umgesetzt werden, der nach einer Erprobungs- und Optimierungsphase in ein marktfähiges Produkt münden sollte, das von der Firma UP Umweltanalytische Produkte GmbH vertrieben wird.

### **II.3. Planung und Ablauf des Vorhabens**

Das hier vorgestellte F&E-Vorhaben beinhaltet alle Schritte von der Konzeption und dem Aufbau des analytischen Systems über die Vermessung der Zielsubstanzen bis hin zur Fertigstellung eines praxistauglichen Prototypen. Es gliederte sich in die folgenden neun Abschnitte:

#### *Erarbeitung einer vorläufigen Liste von Zielsubstanzen*

Aus der Vielzahl der verfügbaren Pflanzenschutzmittel war in Zusammenarbeit mit potenziellen Nutzern (Zwischenhändler, Agrarbetriebe, analytische Labors) eine repräsentative Auswahl von Zielsubstanzen zu treffen, die mit der zu entwickelnden Technik

nachgewiesen werden sollten. Neben physikalisch-chemischen Eigenschaften sollten hierbei die Häufigkeit des Einsatzes einer Wirksubstanz sowie toxikologische Aspekte berücksichtigt werden.

#### *Konzeption des Ionenmobilitätsspektrometers mit integrierter Laserdesorptionseinrichtung*

In enger Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe "Mobile Analytik" des Helmholtzzentrums für Umweltforschung UFZ, die über langjährige Erfahrung auf dem Gebiet der Ionenmobilitätsspektrometrie verfügt, sowie dem Gerätehersteller STEP Sensortechnik und Elektronik Pockau GmbH war an der HTWK Leipzig ein für die geplante Anwendung geeignetes Ionenmobilitätsspektrometers mit einer Laserdesorptionsstufe zu entwerfen. Der Aufbau war so zu konzipieren, dass zur Optimierung der Empfindlichkeit der Methode Verluste an Analytsubstanz auf dem Weg vom Desorptionsort auf der Probe zum Nachweis im Ionenmobilitätsspektrometer so weit wie möglich minimiert werden. Weitere zentrale Merkmale des zu entwickelnden Geräts betrafen seine Robustheit und Bedienfreundlichkeit sowie die Möglichkeit während der Erprobungsphase problemlos Modifikationen an ihm vornehmen zu können. Die Eigenschaften des Geräts waren zu definieren und alle für die Umsetzung des Konzepts nötigen Einzelheiten festzulegen.

#### *Aufbau und Test der Laserdesorptions-Ionenmobilitätsspektrometer-Kopplung*

Basierend auf den Ergebnissen der vorangegangenen Projektphase war aus zugelieferten Komponenten der Firma STEP und mit Unterstützung der UFZ-Arbeitsgruppe an der HTWK-Leipzig das Labormuster des Ionenmobilitätsspektrometers aufzubauen. Nach Test und Optimierung des Spektrometers sollte die Implementierung der Laserdesorptionseinrichtung erfolgen. Daran war die Charakterisierung des so entstandenen Systems zunächst anhand gasförmiger, dann an laserdesorbierten festen Proben anzuschließen. Da das Verhalten von Pestiziden unter den Bedingungen der Laserdesorption bislang nicht bekannt war, sollten die Studien an laserdesorbiertem Material in dieser Projektphase anhand von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen durchgeführt werden. Diese Verbindungen lassen sich bekanntermaßen sehr effizient und intakt mittels Laserdesorption in die Gasphase überführen.

Am Ende dieser Projektphase war die instrumentelle Entwicklung der ersten Version des Testgerätes abzuschließen, damit das Gerät für die geplanten Untersuchungen an Pestiziden in vollem Umfang zur Verfügung stehen würde.

*Untersuchung etwaiger Matrixeinflüsse auf die Detektion von Oberflächenkontaminationen auf Obst- und Gemüseoberflächen*

In diesem Projektabschnitt musste festgestellt werden, ob und in welchem Umfang organische Verbindungen der natürlichen Fruchtoberfläche unter den Bedingungen der Laserdesorptions-Ionenmobilitätsspektrometrie zu Signalen führen, die mit denen der Zielsubstanzen interferieren und somit die Interpretation der Messergebnisse erschweren können. Diese Untersuchungen waren an unterschiedlichen Obst- und Gemüsesorten durchzuführen, um einen Überblick über die in diesem Zusammenhang zu erwartenden Probleme zu erhalten. Im Falle des Auftretens solcher Probleme für eine bestimmte Oberfläche, war in einem weiteren Schritt nach Möglichkeiten zu suchen, wie diese zu vermeiden oder zumindest zu reduzieren wären. Hierzu waren mehrere Möglichkeiten denkbar. Auf Seiten der Laserdesorption könnte neben der Bestrahlungsstärke des Lasers auch die Laserwellenlänge (statt Ultraviolett sichtbares Licht oder Infrarot) variiert werden. Sollte sich eine Kodesorption von Fruchtbestandteilen mit den nachzuweisenden Pestiziden nicht vermeiden lassen, so wäre der Einsatz alternativer Ionisationsverfahren mit höherer Selektivität (z.B. VUV-Photoionisation statt radioaktiver Ionenquelle) eine weitere Möglichkeit zur Reduzierung von Interferenzeffekten.

Im Ergebnis hatte mit Abschluss dieses Projektabschnitts für jede untersuchte Fruchtoberfläche ein Satz von Geräteparametern zur Verfügung zu stehen, unter denen der Nachweis von Pflanzenschutzmitteln nicht durch natürlich auf der Oberfläche vorkommende Substanzen gestört wird.

*Untersuchung des Verhaltens der Zielverbindungen unter den Bedingungen der Laserdesorption von diversen Obst- und Gemüseoberflächen und der anschließenden Detektion im Ionenmobilitätsspektrometer*

Zur Optimierung der Nachweisempfindlichkeit des Verfahrens waren für jede Zielverbindung die idealen Parameter für die Laserdesorption, insbesondere die Bestrahlungsstärke, sowie die Betriebsparameter des Spektrometers zu ermitteln. Die unter diesen Bedingungen erzielbare Nachweisgrenze des Verfahrens war zu bestimmen und ein Referenzspektrum für jede einzelne Zielsubstanz in einer Spektrendatenbank zu hinterlegen. Während dieser Messungen sollten auch erste Erfahrung im Umgang mit dem Gerät gewonnen werden, aus denen sich dann Verbesserungsmöglichkeiten für spätere Versionen des Labormusters ergeben würden.

*Entwicklung eines quantitativen Kalibrationsverfahrens*

Als Ergebnis eines Pestizid-Screenings muss eine zumindest semiquantitative Aussage über die Belastung des untersuchten Lebensmittels mit Pflanzenschutzmitteln vorliegen, die eine Entscheidung über seine weitere Verwendung zulässt. Sowohl die Struktur der Fruchtoberfläche als auch der Prozess der Laserdesorption sind statistischen Schwankungen unterworfen, so dass systembedingt keine hohe Genauigkeit hinsichtlich quantitativer Ergebnisse von der eingesetzten Methode erwartet werden konnte. Da es sich bei dem zu entwickelnden Verfahren aber um eine schnelle Screeningmethode handeln sollte, wurde diese auch nicht als Hauptziel angestrebt.

In diesen Projektabschnitt sollten ganz wesentlich die Ergebnisse zur Nachweisempfindlichkeit der einzelnen Verbindungen aus dem vorhergehenden Projektteil einfließen. Um quantitative Ergebnisse aus den Spektren ableiten zu können, waren durch die Arbeitsgruppen am UFZ und an der HTWK Leipzig geeignete Auswertelgorithmen zu entwickeln und anhand von Verdünnungsreihen ausgewählter Zielverbindungen zu testen. Aus der statistischen Auswertung dieser Daten sollte dann ermittelt werden, wie viele Einzelmessungen zum Erreichen vorgegebener Vertrauensintervalle vorgenommen werden müssen und wie diese von der ermittelten Substanzmenge und von der untersuchten Oberfläche abhängen.

In dieser Projektphase bestand vor der Systemintegration die letztmalige Möglichkeit die einzelnen Komponenten des Spektrometersystems zu modifizieren und zu optimieren. An dieser Stelle sollten daher alle Erkenntnisse und erkannten Defizite aus den vorangegangenen Projektabschnitten berücksichtigt werden.

*Integration des Gesamtsystems, Aufbau des Prototypen*

In dieser Projektphase war im Zusammenwirken aller Projektpartner an der HTWK Leipzig durch Integration der Einzelkomponenten des Testaufbaus ein mobiler, kompakter Prototyp aufzubauen, der bereits ein hohes Maß an Praxistauglichkeit aufweisen sollte. Im Gegensatz zum Labormuster war darauf zu achten, dass der Prototyp von Bedienpersonal betrieben werden kann, das lediglich eine kurze gerätetechnische Einweisung erhalten hat. Um nicht aufwändige Sicherheitsvorkehrungen treffen zu müssen, sollte das Gesamtsystem den Bedingungen der Laserschutzklasse 1 nach DIN EN 60825-1 genügen.

Zur Steuerung des Gesamtsystems sowie zur Datenerfassung und -auswertung war geeignete Software zu entwickeln und bestehende Programmpakete zu integrieren. Um die statistische Qualität der Messergebnisse zu verbessern und größere Bereiche einer Obsterfläche

untersuchen zu können, war eine Einrichtung zur Bewegung des Laserstrahls über die Probenoberfläche in den Prototypen zu integrieren und mit dem Messablauf zu synchronisieren.

Ebenfalls in diese Phase fiel auch die Einweisung des Bedienpersonals für den Erprobungsbetrieb.

#### *Praxiserprobung des Systems*

Im Wareneingang eines Großhandelsunternehmens sollte der Prototyp unter Praxisbedingungen erprobt werden. Von der Obstand Dürreweitzschen AG war dazu bereits die Bereitschaft zugesagt worden. Die hierbei gewonnenen Erfahrungen und Optimierungsvorschläge waren zu dokumentieren und sollten in die Weiterentwicklung der Technik zu einem marktfähigen Gerät einfließen.

Das besondere Interesse der UP GmbH in diesem Projektabschnitt lag in der Möglichkeit, aus dem Kontakt mit dem potenziellen Kunden Erkenntnisse über die späteren Einsatzmöglichkeiten der neuentwickelten Technik, weitere diesbezügliche Kundenwünsche und einen Eindruck von den Bedingungen, unter denen die Methode eingesetzt werden wird, zu gewinnen. Diese Informationen sollten zur Planung der bevorstehenden Markteinführung des Geräts verwendet werden.

#### *Dokumentation der Projektergebnisse. Vorbereitung der Verwertung*

Basierend auf den Erfahrungen aus dem Praxisbetrieb war ein Benutzerhandbuch bzw. eine Bedienungsanleitung für den Prototypen zu erstellen. Die Forschungsergebnisse aus dem Projekt sollten in geeigneten Fachzeitschriften publiziert werden, soweit dadurch nicht patentrechtliche Aspekte der späteren Verwertung betroffen würden.

### **II.4. Aufgabenverteilung und Zusammenarbeit der Projektpartner**

Bereits vor Beginn des vorliegenden F&E-Vorhabens bestand eine langjährige Zusammenarbeit der Arbeitsgruppen an der HTWK Leipzig und am Helmholtzzentrum für Umweltforschung UFZ in Leipzig. Auf Grund des intensiven Wissens- und Technologietransfers in der Vergangenheit, war auch im Rahmen dieses Projekts eine besonders enge Zusammenarbeit zwischen diesen beiden Projektpartnern zu erwarten.

Der Arbeitskreis "Mobile Analytik" am UFZ stellt in Deutschland eine der aktivsten Forschungsgruppen auf dem Gebiet der Ionenmobilitätspektrometrie dar und verfügt über

langjährige Erfahrung in deren instrumenteller Weiterentwicklung und Anwendung. Er deckte folglich in idealer Weise die für den Projekterfolg notwendige Kompetenz auf diesem Feld ab. Andererseits hatte die Gruppe am Helmholtzzentrum für Umweltforschung großes Interesse an der Erweiterung des Einsatzspektrums der Ionenmobilitätsspektrometrie insbesondere durch deren Kopplung mit Laserverfahren (Laserdesorption, Laserablation, Laserionisation). Diese Techniken wurden von der Arbeitsgruppe an der HTWK Leipzig bereits für zahlreiche analytische Fragestellungen eingesetzt. Diese Erfahrungen bildeten eine der technologischen Grundlagen des vorliegenden Projekts und konnten im Rahmen der Entwicklungsarbeiten der Arbeitsgruppe am UFZ vermittelt werden.

Neben der Unterstützung beim Aufbau und der Erprobung des Laserdesorptions-Ionenmobilitätsspektrometers war eine vorrangige Aufgabe der Zusammenarbeit zwischen der HTWK Leipzig und dem UFZ, Wissensträger unter den Studenten durch Praktika und gemeinsame Betreuung von Diplom- bzw. Masterarbeiten heranzubilden und wissenschaftliche Mitarbeiter der HTWK weiter zu qualifizieren. Bereits die Vorstudien zum beantragten Projekt wurden im Rahmen einer gemeinsam betreuten Semesterarbeit durchgeführt und weitere kooperative Graduarbeiten der beteiligten Wissenschaftseinrichtungen waren in Vorbereitung.

Die Auswahl der beteiligten Firmen erfolgte zum einen mit Blick auf die bereits während der Durchführung des Forschungsvorhabens notwendigen Entwicklungs- und Fertigungskapazitäten, zum anderen im Hinblick auf die wirtschaftliche Verwertung der Projektergebnisse. Beide beteiligten Firmen waren kleine mittelständische Unternehmen, bei deren Einbindung auch regionalen Aspekten Rechnung getragen wurde.

Die Beteiligung der Firma STEP Sensortechnik und Elektronik Pockau GmbH hatte vor allem zum Gegenstand, einen kompetenten Partner für die Hardwareentwicklung und -fertigung einzubinden, der aufgrund seiner Firmenstruktur und Produktpalette in der Lage sein sollte, schnell und flexibel eine neuentwickelte Technologie in ein marktfähiges Produkt umzusetzen und in benötigter Stückzahl zu fertigen. Von großer Bedeutung für das Vorhaben waren die Erfahrungen der Firma auf dem Gebiet der Fertigung von Ionenmobilitätsspektrometern und ihr starkes Interesse an der Weiterentwicklung und Optimierung dieser Technologie. Ausgesprochen positiv machte sich auch die hohe Fertigungstiefe des Unternehmens bemerkbar, die es ermöglichte, schnell und unkompliziert Modifikationen an Serienbauteilen und Gerätekomponenten durchzuführen.

Ein weiterer zentraler Aspekt bei der Auswahl der Firma STEP betraf die Herstellung des geplanten Seriengeräts. Das zu entwickelnde Spektrometer fügte sich technologisch in das bestehende Gerätespektrum ein, erweiterte die Produktpalette um eine leistungsfähige Komponente und sollte so die Position der Firma auf dem zukunftssträchtigen Anwendungsgebiet der Umwelt- und insbesondere der Lebensmittelanalytik stärken.

Die Zusammenarbeit mit der Firma UP Umweltanalytische Produkte GmbH sollte vor allem die optimale Anpassung der zu entwickelnden Methode und des Geräts an die Einsatzbedingungen bei den Nutzern und die erfolgreiche Vermarktung sicherstellen. Das Unternehmen verfügte bereits zu Projektbeginn über intensive Kontakte zu Obst- und Gemüseproduzenten und war dort durch ihr bisheriges Produktspektrum gut eingeführt. Somit stellte sie einen idealen Vertriebspartner für den Gerätehersteller STEP dar.

In das Projekt brachte die UP GmbH ihre Erfahrungen auf den Gebieten der Planung, des Baus und der Markteinführung von umwelt- und lebensmittelanalytischen Geräten ein. Die umfangreichen Kundenkontakte des Unternehmens sollten eine frühzeitige Orientierung der Entwicklungsarbeiten an den Bedürfnissen und Wünschen potentieller Nutzer sicherstellen und auch die Praxiserprobung des Prototypen an einem Referenzstandort ermöglichen.

Darüber hinaus war das Unternehmen für die Bereitstellung der Software zur Steuerung des Prototypen und zur Datenerfassung und -darstellung zuständig. Diese Software sollte in bereits existierende Benutzersoftware des Unternehmens integriert werden, um Nutzern von einer einzigen Bedienoberfläche ausgehend den Zugriff auf diverse Obstuntersuchungstechniken und -geräte zu ermöglichen.

Ergänzt wurde dieses vorteilhafte Firmenprofil durch Kompetenzen im Bereich von Datalogger-Systemen, wie sie auch für die Datenerfassung des zu entwickelnden Spektrometers denkbar waren, sowie auf dem Gebiet der Messdatenauswertung. Neben der Unterstützung des Projekts in diesen Teilbereichen während der Entwicklungsphase sollte die UP GmbH intensiv die Markteinführung der Technologie betreiben, die Praxiserprobung begleiten, ein geeignetes Konzept für die Schulung der zukünftigen Bediener entwickeln sowie den Service für das Seriengerät vorbereiten.

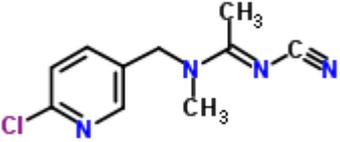
### III. Darstellung des Ablaufs und der Ergebnisse des Vorhabens

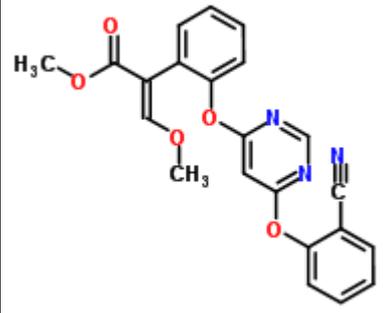
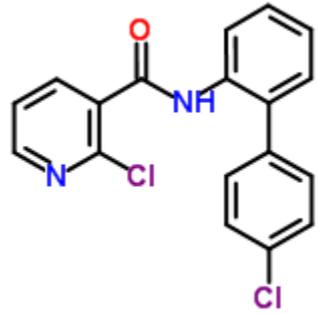
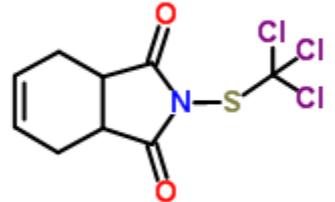
#### III.1. Auswahl der Pestizide

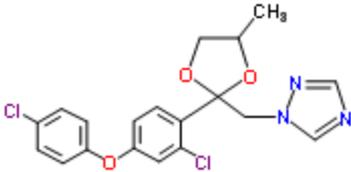
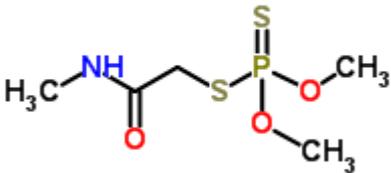
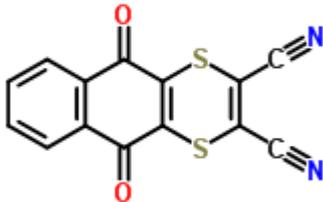
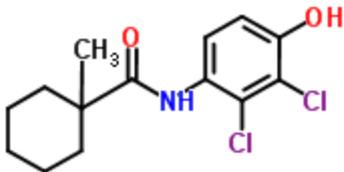
Weltweit werden derzeit über 2000 Substanzen als Pflanzenschutzmittel eingesetzt. Davon sind für die Landwirtschaft in Europa immerhin mehrere Hundert von Bedeutung. Für die Entwicklung des hier beschriebenen Verfahrens wurde aus dieser Vielzahl chemischer Verbindungen im Zusammenwirken mit der Firma UP Umweltanalytische Produkte GmbH eine Auswahl von 20 rückstandsrelevanten Insektiziden und Fungiziden getroffen. Diese, auf dem Markt zugelassenen und im Anbau verschiedener Obst- und Gemüsesorten häufig eingesetzten Wirkstoffe sind einerseits von großer Bedeutung bei der Pestizidanalytik. Andererseits repräsentieren sie aufgrund ihrer sehr unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung und Struktur eine breite Verteilung physikalischer, chemischer und spektroskopischer Eigenschaften. Auf letzteres wurde bei der Auswahl der Zielsubstanzen besonders geachtet, da eine der Eigenschaften des zu entwickelnden analytischen Verfahrens seine möglichst universelle Einsetzbarkeit für eine große Bandbreite von Pflanzenschutzmitteln sein sollte.

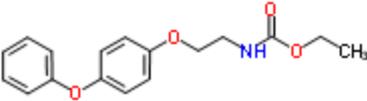
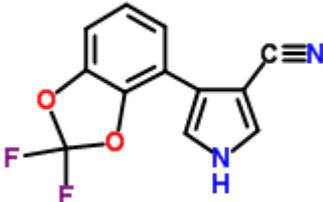
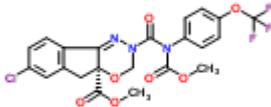
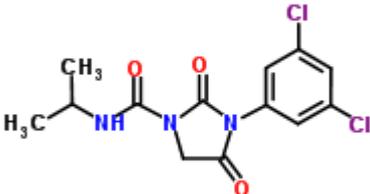
Bei den ausgewählten Substanzen handelt sich um die in der folgenden Tabelle 1 gelisteten Insektizide (I) und Fungizide (F):

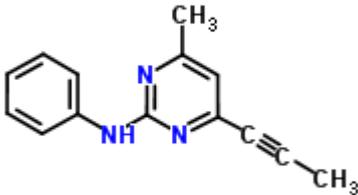
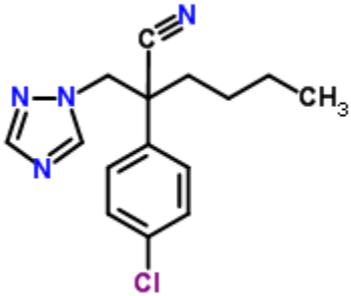
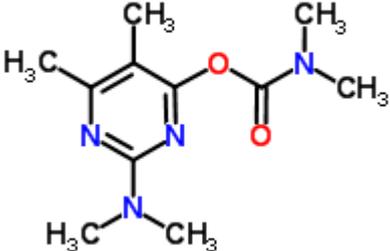
Tab. 1: Zur Untersuchung im Rahmen des Vorhabens ausgewählte Pflanzenschutzmittel (I: Insektizide; F: Fungizide).

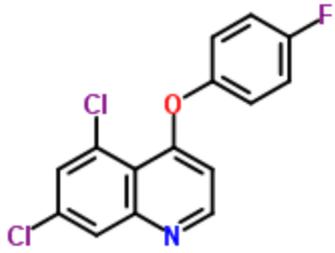
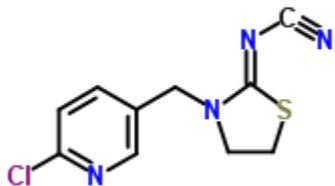
Pestizid	CAS-Nummer	Summenformel I	Molekülmasse [g/mol]	Strukturformel
Acetamiprid (I)	160430-64-8	$C_{10}H_{11}ClN_4$	222,68	

Azoxystrobin (F)	131860-33-8	$C_{22}H_{17}N_3O_5$	403,40	 <p>The structure of Azoxystrobin features a central pyridine ring. At the 2-position, there is a methoxy group (-OCH<sub>3</sub>) and a methoxycarbonyl group (-COOCH<sub>3</sub>). At the 4-position, there is an azoxymethyl group (-CH<sub>2</sub>N=O). At the 6-position, there is a phenoxy group (-O-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).</p>
Boscalid (F)	188425-85-6	$C_{18}H_{12}Cl_2N_2O$	343,21	 <p>The structure of Boscalid consists of a pyridine ring with a chlorine atom at the 3-position and a carbonyl group at the 2-position. The carbonyl group is linked via an amide bond (-NH-) to a biphenyl system, where the second phenyl ring has a chlorine atom at the para position.</p>
Captan (F)	133-06-02	$C_9H_8Cl_3NO_2S$	300,59	 <p>The structure of Captan is a bicyclic system consisting of a cyclohexane ring fused to a five-membered imidazole ring. The imidazole ring has two carbonyl groups (=O) and a sulfur atom at the 2-position. The sulfur atom is bonded to a trichloromethyl group (-CHCl<sub>3</sub>).</p>
Cyprodinil (F)	121552-61-2	$C_{14}H_{15}N_3$	225,30	 <p>The structure of Cyprodinil features a pyrimidine ring. At the 2-position, there is a cyclopropyl group. At the 4-position, there is a methyl group (-CH<sub>3</sub>). At the 6-position, there is a phenylamino group (-NH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).</p>

Difenoconazol (F)	119446-68-3	$C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_3$	406,30	
Dimethoat (I)	60-51-5	$C_5H_{12}NO_3PS_2$	229,30	
Dithianon (F)	3347-22-6	$C_{14}H_4N_2O_2S_2$	296,30	
Fenhexamid (F)	126833-17-8	$C_{14}H_{17}Cl_2NO_2$	302,20	

Fenoxycarb (I)	79127-80-3	$C_{17}H_{19}NO_4$	301,34	
Fludioxonil (F)	131341-86-1	$C_{12}H_6F_2N_2O_2$	248,19	
Indoxacarb (I)	173584-44-6	$C_{22}H_{17}ClF_3N_3O_7$	527,84	
Iprodion (F)	36734-19-7	$C_{13}H_{13}Cl_2N_3O_3$	330,17	

Mepanipyrim (F)	110235-47-7	$C_{14}H_{13}N_3$	223,27	
Myclobutanil (F)	88671-89-0	$C_{15}H_{17}ClN_4$	288,78	
Pirimicarb (F)	23103-98-2	$C_{11}H_{18}N_4O_2$	238,29	
Pyraclostrobin (F)	175013-18-0	$C_{19}H_{18}ClN_3O_4$	387,82	

Quinoxifen (F)	124495-18-7	$C_{15}H_8Cl_2FNO$	308,14	
Spirodiclofen (F)	148477-71-8	$C_{21}H_{24}Cl_2O_4$	411,32	
Thiacloprid (I)	111988-49-9	$C_{10}H_9ClN_4S$	252,73	

### III.2. Konzeption und Aufbau des Ionenmobilitätsspektrometers

Die Hauptkomponenten des zu entwickelnden Gerätes sind zum einen die Laserdesorptionseinrichtung, zum anderen das Ionenmobilitätsspektrometer. In der Laserdesorptionsstufe werden die Probenoberflächen mit gepulstem Laserlicht bestrahlt und dabei an der Oberfläche adsorbierte Moleküle innerhalb weniger Mikrosekunden in die Gasphase überführt. Das verdampfte Material muss dann mittels eines Gasstroms in das Ionenmobilitätsspektrometer überführt werden. Dort erfolgt die Ionisation der nachzuweisenden Substanzen und anschließend ihre Auftrennung in einem elektrischen Feld und entgegen einem Gasstrom.

Im Hinblick auf das Ionenmobilitätsspektrometer war zunächst die Wahl zwischen einem laufzeitbasierten und einem differentiellen Gerät zu treffen. Während bei Ersterem mit sehr guter Nachweisempfindlichkeit und guter Auflösung gerechnet werden durfte, bot sich das zweite System aus Gründen seiner Kompaktheit und Robustheit an.

Ebenfalls das Spektrometer betraf die Auswahl der Ionisationsmethode. Während die Ionisation durch schnelle Teilchen aus radioaktiven Quellen ein universell anwendbares, unkompliziertes und langzeitstabiles Verfahren darstellt, bietet die Ionisation mittels Vakuum-Ultraviolett-Photonen ein gewisses Maß an Selektivität. Dadurch eröffnet sich die Möglichkeit bestimmte Komponenten aus dem Gemisch der Laserdesorbierten Verbindungen zu analysieren, während andere, z.B. interferierende Matrixbestandteile der Fruchtoberfläche, unbeachtet bleiben und sich nicht störend auf den Nachweis der Zielsubstanzen auswirken. Ob und in wie weit dieser Aspekt für die geplanten Untersuchungen von Relevanz sein würde, war zu Projektbeginn nicht bekannt.

Eine wichtige Komponente, die speziell für die geplante Anwendung entwickelt werden musste, war die Desorptionskammer zum Einbringen der Fruchtproben, Bestrahlen ihrer Oberfläche und zum Transfer des verdampften Materials in das Spektrometer. Im Hinblick auf dieses Bauteil waren mehrere Rahmenbedingungen zu erfüllen: Es musste zum Einbringen der Proben gut zugänglich sein, zum anderen aber möglichst nahe am Spektrometer platziert werden, um Verluste von desorbiertem Material an den Wänden zu minimieren. Darüber hinaus war die Frage zu klären, ob Heizen der Zelle derartige Verluste reduzieren kann und mit der Analyse von Früchten vereinbar ist. Nicht zuletzt waren bei der Auslegung der Zelle strömungsmechanische Gesichtspunkte zu berücksichtigen.

Für die Laserdesorption kam ein kommerzielles Nd:YAG-Festkörperlaser-System (Minilite II, Continuum Lasers, Santa Clara, Kalifornien) mit einer Wiederholrate von 10 Hz zum Einsatz. Genutzt wurde die vierte Harmonische seiner Grundwelle mit einer Wellenlänge von 266 nm und einer maximalen Pulsenergie von ca. 5 mJ bei einer Pulslänge von ca. 5 ns. Die Laserleitung konnte durch einen Abschwächer anfänglich manuell, später computergesteuert stufenlos bis auf Null reduziert werden. Der Laserstrahl wurde lediglich durch einen Spiegel umgelenkt auf die Probenoberfläche geleitet, aber nicht fokussiert und wies dort einen Durchmesser von ca. 3,5 mm auf. Unter Berücksichtigung von Reflexionsverlusten ergab sich am Desorptionsort somit eine maximale Bestrahlungsstärke von knapp  $10^7$  W/cm<sup>2</sup>.

Zur Klärung der konzeptionellen Fragen fanden umfangreiche Konsultationen der Projektpartner sowie eine Reihe von Vorversuchen mit einem Differentiellen

Ionenmobilitätsspektrometer (Sionex Corporation, Bedford, Massachusetts), in welchem die Probenionisation mittels Vakuum-Ultraviolett-Photonen erfolgte, einerseits und einem laufzeitbasierten System, ausgestattet mit einer radioaktiven Tritium-Ionenquelle (STEP Sensortechnik und Elektronik Pockau GmbH, Pockau) andererseits statt. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen die experimentellen Aufbauten zum Test des Differentiellen Ionenmobilitätsspektrometers bzw. des laufzeitbasierten Geräts.

Wie im folgenden Kapitel detailliert dargestellt, führten die Untersuchungen mit dem Differentiellen Ionenmobilitätsspektrometer zu keinen befriedigenden Ergebnissen in Bezug auf Nachweisempfindlichkeit und Trennvermögen, weshalb diese Möglichkeit nicht weiterverfolgt sondern dem laufzeitbasierten System der Vorzug gegeben wurde.

Zentraler Bestandteil dieses Geräts ist eine ca. 5 cm lange Driftzelle mit einem Innendurchmesser von 10 mm. Typische Flussraten des Driftgases lagen bei ca. 400 ml/min. Die Tritiumquelle besitzt eine Aktivität von 50 MBq. Die erzeugten Kationen werden mittels eines Spannungspulses von 400 V Amplitude und 60  $\mu$ s Dauer in die Driftstrecke injiziert.

Dieses Gerät wurde einer Optimierungsphase unterzogen, die vor allem eine Verbesserung des Materialtransfers vom Desorptionsort in das Spektrometer und eine Reduzierung der Verweilzeit der verdampften Substanzen zum Ziel hatte. Zentral war hierbei die Entfernung aller eingangsseitigen Elemente zur Gasflusssteuerung, insbesondere aller Ventile des eingesetzten IMS-System, so dass Totvolumina und Oberflächen, mit denen das laserdesorbierte Material in Berührung kommen konnte, konsequent minimiert wurden.

Der Projektpartner STEP fertigte eine beheizbare Edelstahl-Desorptionskammer an, in die der Laserstrahl durch eine Quarzscheibe senkrecht auf die zu beprobende Oberfläche eingekoppelt wird. Die Gasströmung verläuft darin senkrecht zum Laserstrahl. Mit Hilfe eines Widerstandsdrahts konnte diese Zelle und die anschließenden Rohrleitungen elektrisch auf eine Temperatur von max. 80°C geheizt werden.

Für die Führung der Gasströme wurden zwei alternative Konzepte realisiert. Während bei beiden das Arbeitsgas für das Ionenmobilitätsspektrometer in einem geschlossenen Kreislauf inklusive Aktivkohlefilter geführt wurde (vgl. schematische Darstellung in Abb. 3), bestand das Transportgas durch die Desorptionszelle in der ersten Anordnung aus über Aktivkohle gereinigter Umgebungsluft, während es im zweiten Aufbau dem Filter des IMS entnommen und so während der Messung ebenfalls in einem geschlossenen System geführt wurde.

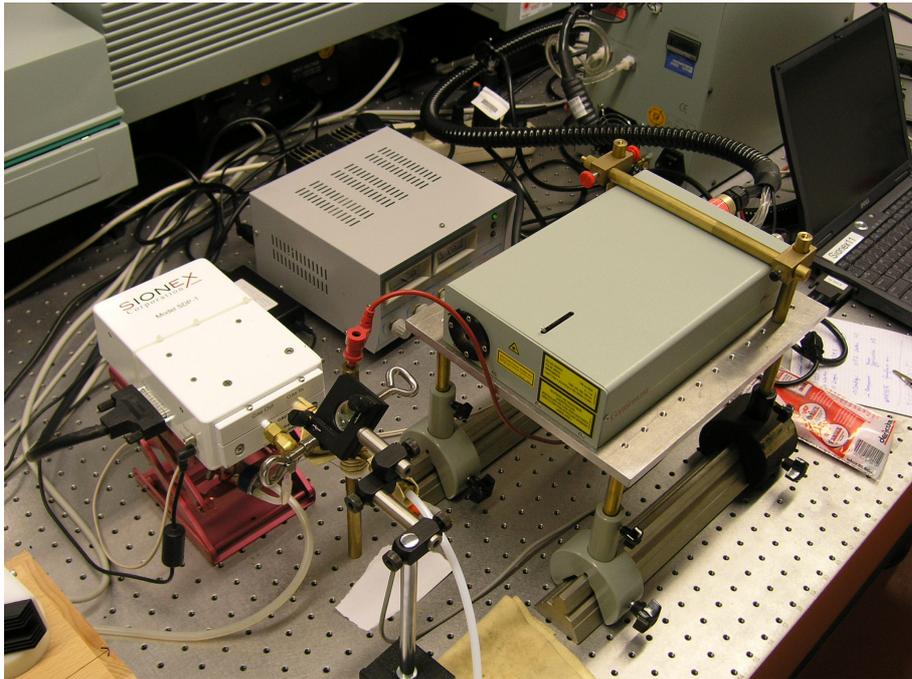


Abb. 1: Laserdesorptions-IMS-Aufbau mit Differentiellem Ionenmobilitätsspektrometer (links), Laser (rechts), sowie Umlenkspiegel und darunterliegender Desorptionszelle (Mitte).

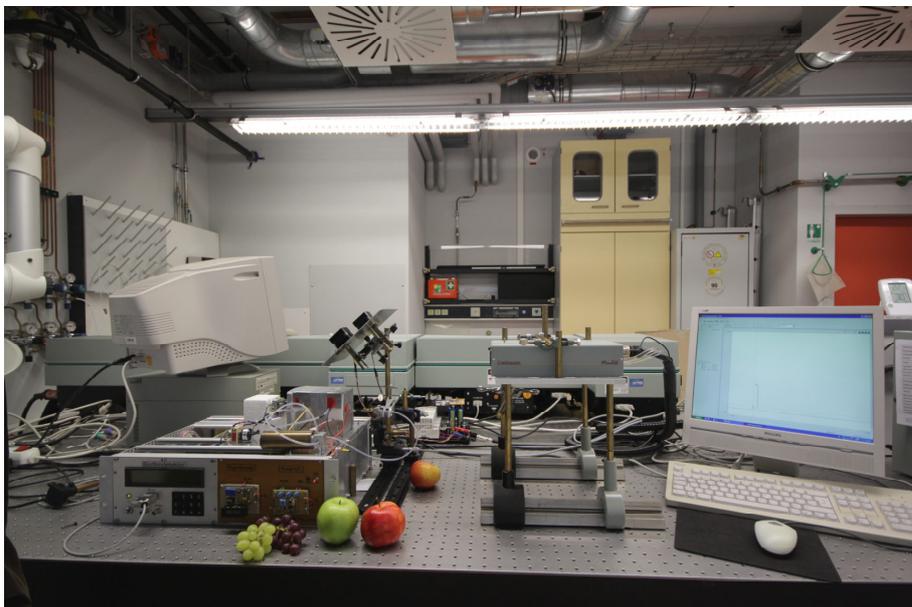


Abb. 2: Laboraufbau zum Test des laufzeitbasierten Ionenmobilitätsspektrometers (links).

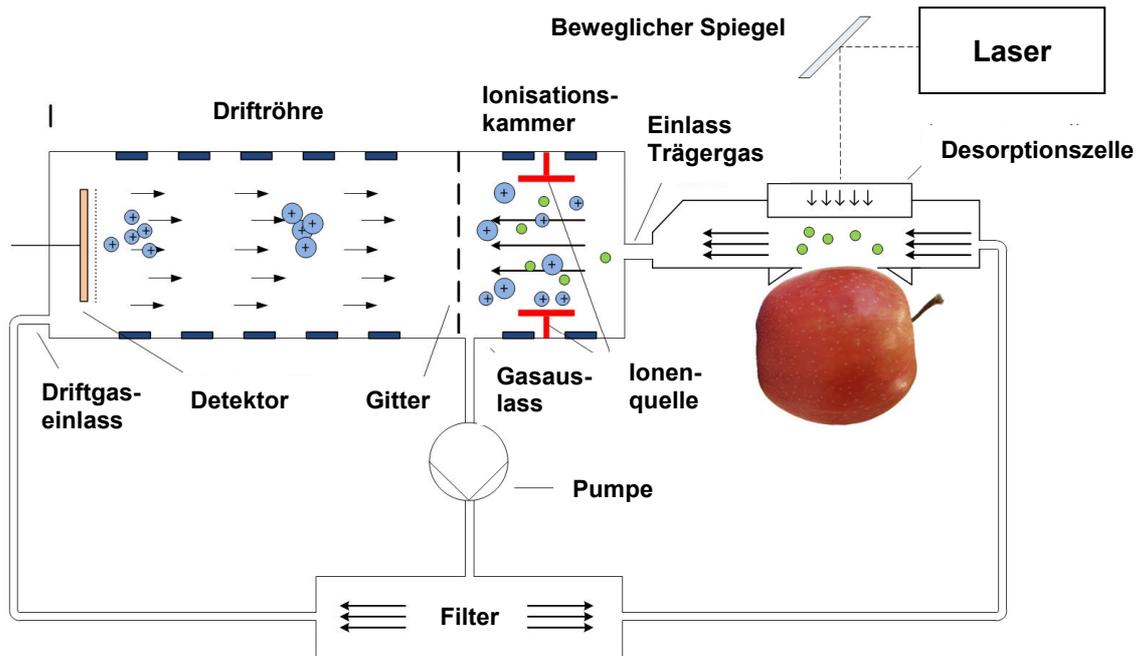


Abb. 3: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus und der Gasflüsse für die Laserdesorptions-Ionenmobilitätsspektrometrie-Kopplung mit einem laufzeitbasierten System.

### III.3. Vergleichende Tests verschiedener Laserdesorptions-Ionenmobilitätsspektrometrie-Kopplungen

Ziel der ersten Untersuchungen an den Zielverbindungen war die Klärung der Frage, welches der beiden im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Ionenmobilitätsspektrometer und welche Ionisationsmethode für die geplante Anwendung zu bevorzugen wäre. Um für diese Tests hinsichtlich der Laserdesorption möglichst vergleich- und reproduzierbare Bedingungen zu schaffen und Oberflächeneinflüsse zu minimieren, wurden die Zielsubstanzen als methanolische Lösung auf Glasplättchen aufgetragen und von dort nach dem Verdampfen des Lösungsmittels laserdesorbiert.

Auf diese Weise ließen sich von allen ausgewählten Pestiziden mit Ausnahme von Quinoxifen im Differentiellen Ionenmobilitätsspektrometer Signale erhalten. Allerdings wurden fast alle bei der gleichen Kompensationsspannung detektiert, so dass eine Unterscheidung der Verbindungen nicht möglich war. Als Beispiel sind in Abbildung 4 die Spektren zweier Pestizide gezeigt, die in diesem Fall bereits von zwei unterschiedlichen Fruchtoberflächen desorbiert wurden. Trotz der vergleichsweise großen Pestizidmengen, die für diese Messungen auf die Oberflächen aufgebracht wurden, sind die Signale klein und stark verrauscht. Wie die Abbildungen 5 und 6 zeigen, kann aus diesen Experimenten zwar

ein linearer Zusammenhang zwischen der aufgetragenen Menge der Zielsubstanz und den Signalflächen beobachtet werden, doch zeigen die Fehlerbalken in Abbildung 6, dass die Unsicherheit der Quantifizierung inakzeptabel hoch ist. Versuche zur Verbesserung der Auflösung des Spektrometers führten zu einem weiteren Abfall der Nachweisempfindlichkeit, so dass diese Form der Ionenmobilitätsspektrometrie für das weitere Vorgehen im Rahmen des vorliegenden Projekts nicht weiter verfolgt wurde.

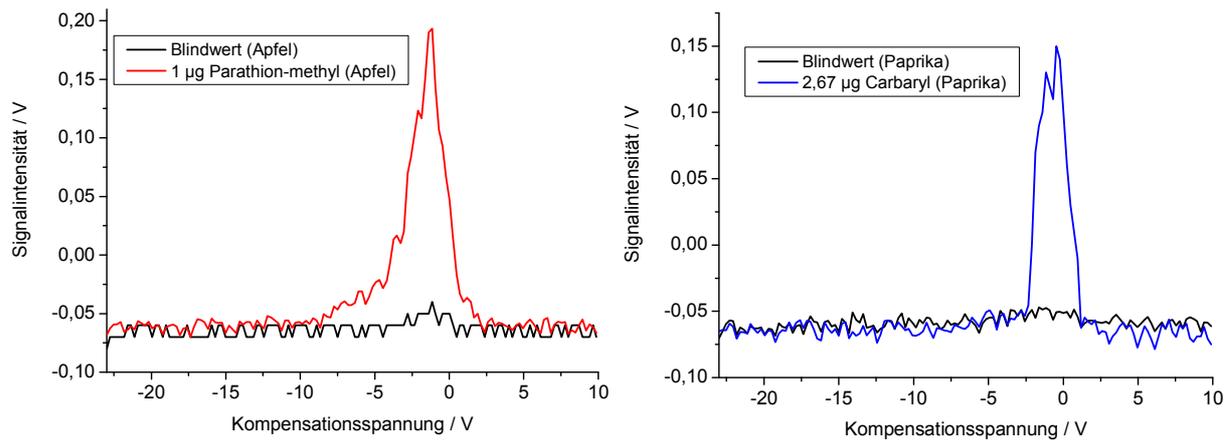


Abb. 4: Laserdesorptions-DMS-Daten von Parathion-methyl auf einem Apfel (links) und Carbaryl auf Paprika (rechts).

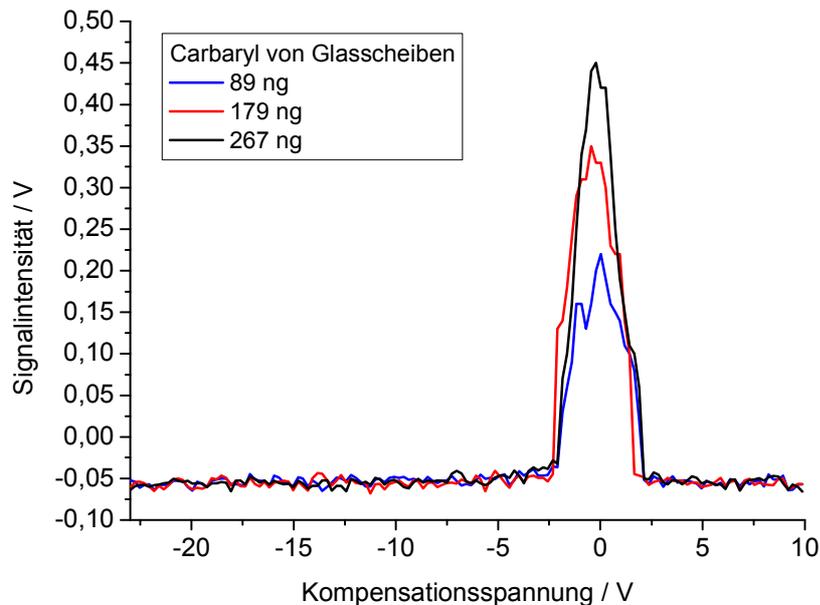


Abb. 5: Laserdesorptions-DMS-Daten von drei unterschiedlichen Mengen von Carbaryl desorbiert von Glasscheibchen.

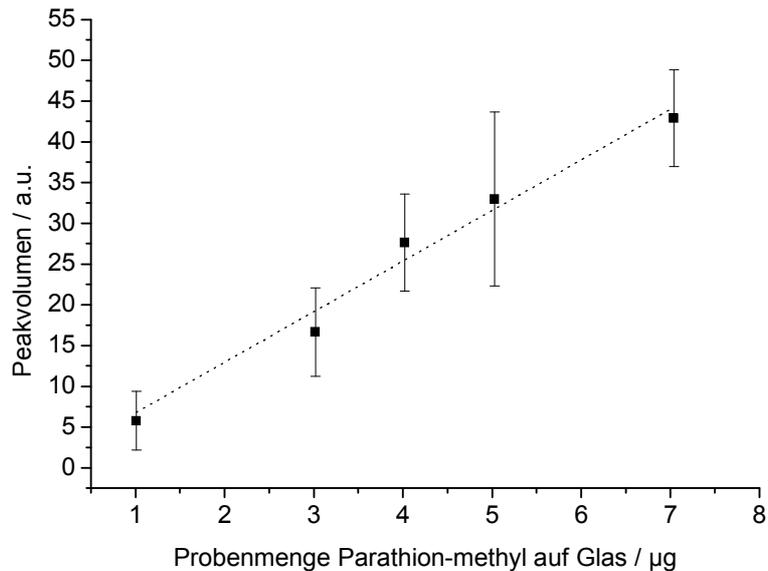


Abb. 6: Zusammenhang zwischen den Signalflächen der Laserdesorptions-DMS-Daten und den auf Glas aufgetragenen Mengen an Parathion-methyl.

Die Messungen mit dem Laufzeit-IMS führten zu eindeutig besseren Ergebnissen, wie z.B. in Abbildung 7 für das Trennvermögen zu sehen ist, und ließen ein derartiges Gerät als für das Vorhaben als geeignet erscheinen. In diesem, mit einer Tritiumionenquelle ausgestatteten Gerät, ließen sich alle Zielsubstanzen der Pestizidliste nachweisen und es konnten für einen Großteil der Verbindungen charakteristische Spektren erhalten werden. (Zu Einzelheiten dieser Messergebnisse s. Kap. III.5.2.)

Für beide Geräte wurde der Einfluss der Temperatur der Desorptionszelle und der Transferleitung auf die Signalstärke in Form von Responsefaktoren (Signalstärke im Verhältnis zur aufgetragenen Probenmenge) für sechs ausgewählten Substanzen (Boscalid, Cyprodinil, Mepanipyrim, Fenhexamid, Pyraclostrobin, Azoxystrobin) ermittelt. Im Temperaturbereich von 20 °C bis 63 °C wurde ein Anstieg der Responsefaktoren um maximal eine Größenordnung beobachtet, der allerdings nicht bei allen Substanzen gleichermaßen auftrat. Durch das Beheizen traten aber auch zusätzliche Schwierigkeiten auf, da z.B. Cyprodinil bereits schon durch den warmen Transfergasstrom verdampft wurde. Für die weiteren Untersuchungen wurde daher von einem Beheizen der Desorptionszelle abgesehen.

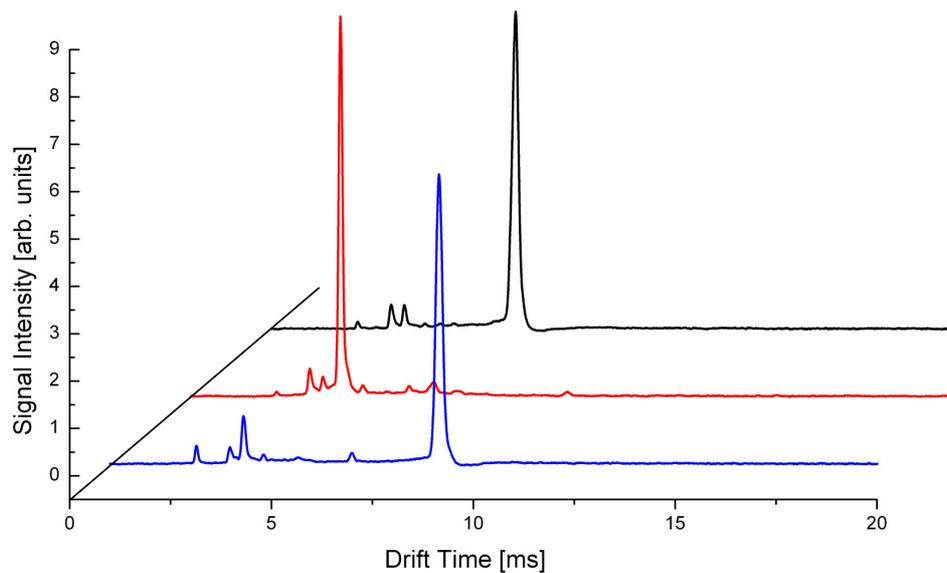


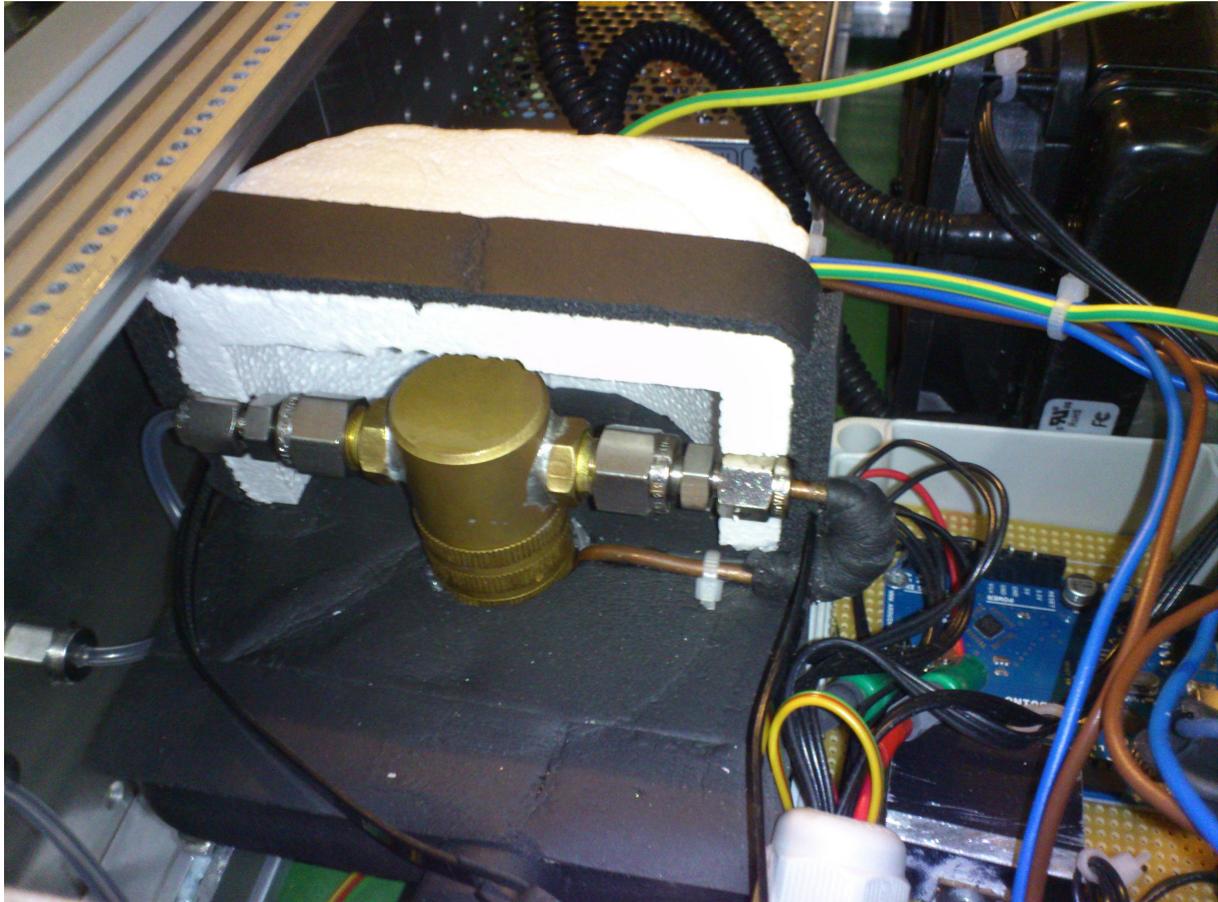
Abb. 7: Laserdesorptions-Ionenmobilitätsspektren dreier Pestizide erhalten in einem Laufzeitsystem mit Tritium-Ionenquelle: blau: Trifloxystrobin, rot: Nabam, schwarz: Cyprodinil.

#### III.4. Entwicklung eines quantitativen Kalibrationsverfahrens

Um quantitative Aussagen zur Pestizidbelastung des zu untersuchenden Lebensmittels machen zu können ist die Bereitstellung eines Kalibrationsverfahrens unerlässlich, das in der Lage ist sowohl Kurzzeitfluktuationen als auch Langdriften der relevanten Geräteparameter zu berücksichtigen. Für das zu entwickelnde Messverfahren wurde hierzu auf einen internen Standard zurückgegriffen, der dem Transportgas beigemischt wird. Dazu dient die in Abbildung 8 gezeigte thermalisierte Zelle in der dem durchströmenden Gas vor Durchlaufen der Desorptionszelle (halb-)flüchtige Substanzen in definierter und zeitlich konstanter Konzentration beigemischt werden können.

Auf ihre Eignung als Standards wurden folgende Substanzen getestet: Ethanol, Cyclohexan, Iod, Isopropanol. Es zeigte sich, dass durch alle diese Substanzen die Langzeitdrift der Geräteparameter erfasst und in der Quantifizierung berücksichtigt werden kann. Da aber die Signale der Analyten durch das Vorhandensein des internen Standards beeinflusst wurden, war eine Simultanmessung von Standard und Analyt nicht zielführend. Stattdessen erfolgte die Kalibrierung des Ionenmobilitätsspektrometers durch periodisches Zuschalten des Standards (z.B. in Messpausen). Auf diese Weise ließ sich die korrekte Funktion des

Spektrometers vor den eigentlichen Messungen testen und eine eventuelle Veränderung im Ansprechverhalten klar erkennen.



*Abb. 8: Einrichtung zum Beimischen eines internen Standard in das Transportgas mit definierten Konzentrationen.*

Der Reduzierung des Einflusses von Kurzzeitfluktuationen, insbesondere der Laserparameter, (Pulsenergie, Strahlprofil) diene eine Mittelwertbildung über die Messwerte, die innerhalb von 100 Einzelschüssen (entsprechend einer Messzeit von 10 Sekunden) erhalten wurden. In Testmessungen konnte gezeigt werden, dass die Auswirkungen der Puls-zu-Puls-Schwankungen dadurch in ausreichendem Maß reduziert werden können und die quantitativen Ergebnisse nicht mehr in relevantem Maß beeinflussen. Die Langzeitdrift von Laserparametern durch Alterung der Blitzlampe oder thermische Effekte wird durch Monitoring eines kleinen, durch eine Quarzglasscheibe im Strahlengang ausgekoppelten Anteils der Laserstrahlung mittels einer Quadranten-Photodiode erkannt. Ihre Signale werden gemeinsam mit den Messwerten des Spektrometers während der Messung aufgezeichnet und kann zur quantitativen Auswertung der Daten herangezogen werden.

### **III.5. Untersuchung und Charakterisierung der Zielsubstanzen**

Der gesamte Analyseprozess des hier beschriebenen Verfahrens umfasst mehrere miteinander gekoppelte Einzelschritte: Laserdesorption, Probentransfer, Ionisation, Separation und Detektion der Ionen. Ein tieferes Verständnis der einzelnen Vorgänge ermöglicht die gezielte Anpassung der Methode an konkrete Aufgaben, ihre Optimierung und die Abschätzung ihrer Leistungsfähigkeit. Aus diesem Grund wurde zum einen das Laserdesorptionsverhalten der Zielsubstanzen unabhängig vom anschließenden Gasphasentransport und dem Nachweis im Ionenmobilitätsspektrometer untersucht, um aufzuklären, ob sich die Verbindungen der Pestizidliste auf diese Weise in die Gasphase überführen lassen und ob dabei die intakten Moleküle verdampft oder Fragmente gebildet werden. Erst nach Klärung dieser Fragen wurde die Antwort des Gesamtsystems auf die einzelnen Zielverbindungen studiert. Auch bei diesem Schritt wurde darauf geachtet, zunächst möglichst gut definierte Rahmenbedingungen zu schaffen. Deshalb erfolgte die Desorption während der ersten Messreihen nicht von, in ihrer Beschaffenheit starken Schwankungen unterworfenen Fruchtoberflächen, sondern von Glasplättchen, wie sie bereits zur Untersuchung des Laserdesorptionsverhaltens eingesetzt wurden. Im letzten Schritt wurden dann die ausgewählten Zielverbindungen auf verschiedene Obst- und Gemüseoberflächen aufgetragen und dort nachgewiesen.

#### **III.5.1. Untersuchung des Laserdesorptionsverhaltens der Zielverbindungen**

Um das Verhalten der Zielverbindungen unter den Bedingungen der Laserdesorption möglichst isoliert studieren zu können, wurden die einzelnen Pflanzenschutzmittel auf einer definierten Oberfläche mit dem Laser bestrahlt und das desorbierte Material auf einer ca. ein Millimeter darüber liegenden Quarzglasplatte abgeschieden. Die Probenpräparation erfolgte durch Aufbringen der Pestizide in einer Lösung auf Glasplättchen und anschließendem Verdampfen des Lösungsmittels. Zwischen den Platten befand sich Raumluft.

Sowohl die Originalsubstanzen als auch das nach der Laserverdampfung abgeschiedene Material wurden anschließend einer massenspektrometrischen Analyse unterzogen. Dazu wurde das Material mit Methanol von den Glasplättchen gewaschen und die Lösung in einem Elektrospray-Massenspektrometer des Helmholtzzentrums für Umweltforschung untersucht.

Der Vergleich der Massenspektren des desorbierten Materials mit denen der Originalverbindungen zeigte in allen Fällen eine gute bis sehr gute Übereinstimmung, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Zielsubstanzen der Pestizidliste unter den

für die Laserdesorption gewählten Parametern weitgehend intakt verdampft werden und es zu keiner nennenswerten Bildung von Fragmenten kommt.

### III.5.2. Nachweis der Zielverbindungen auf definierten Oberflächen

Zur Aufzeichnung der Laserdesorptions-Ionenmobilitätsspektren der einzelnen Zielverbindungen wurden diese in fester Form verteilt über ca. 1 cm<sup>2</sup> auf Papier aufgetragen und von dort analysiert. Diese Auftragung erfolgte durch manuelles Verreiben einiger Kristalle des Pflanzenschutzmittels auf der Papierfläche. Durch diese einfache Art der Probenpräparation konnte eine standardisierte Oberfläche für die Laserdesorption eingesetzt werden, die in ihrer chemischen Zusammensetzung einer Fruchtoberfläche nicht vollkommen unähnlich war und es konnten Effekte durch Lösungsmittel ausgeschlossen werden. Zwar war mit dieser Methode nicht möglich eine definierte Oberflächenbelegung durch die Zielsubstanzen zu erzeugen, doch stellte dies bei den hier zunächst durchgeführten rein qualitativen Experimenten kein Problem dar.

Die bei diesen Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse ließen sich drei charakteristischen Gruppen von Spektren zuordnen: Die meisten Verbindungen lieferten unter den gegebenen Bedingungen Spektren mit lediglich einem einzigen größeren Signal evtl. begleitet von deutlich schwächeren Zusatzsignalen. Ein Beispiel für ein derartiges Ergebnis, das als Idealfall eines Spektrums in Bezug auf seine Interpretierbarkeit und das Trennvermögen des analytischen Verfahrens als Ganzes angesehen werden kann, ist in Abbildung 9a dargestellt. Eine weitere Gruppe von Substanzen erzeugte mehrere aber charakteristische und für eine Identifikation der Verbindung geeignete Peaks (vgl. Abbildung 9b). Für einige wenige Pestizide schließlich konnten nur stark verbreiterte und weitgehend strukturlose Signale in den Mobilitätsspektren erhalten werden, wie das Beispiel in Abbildung 9c zeigt. Eine Reduzierung der Bestrahlungsstärke des Desorptionslasers führte in diesen Fällen nicht zu einer Verbesserung der Spektrenqualität, was eine Übersteuerung des Spektrometers als Auslöser dieser Beobachtung unwahrscheinlich macht. In wie weit Dissoziationsprozesse im geheizten Spektrometer als Auslöser in Frage kommen, konnte nicht geklärt werden.

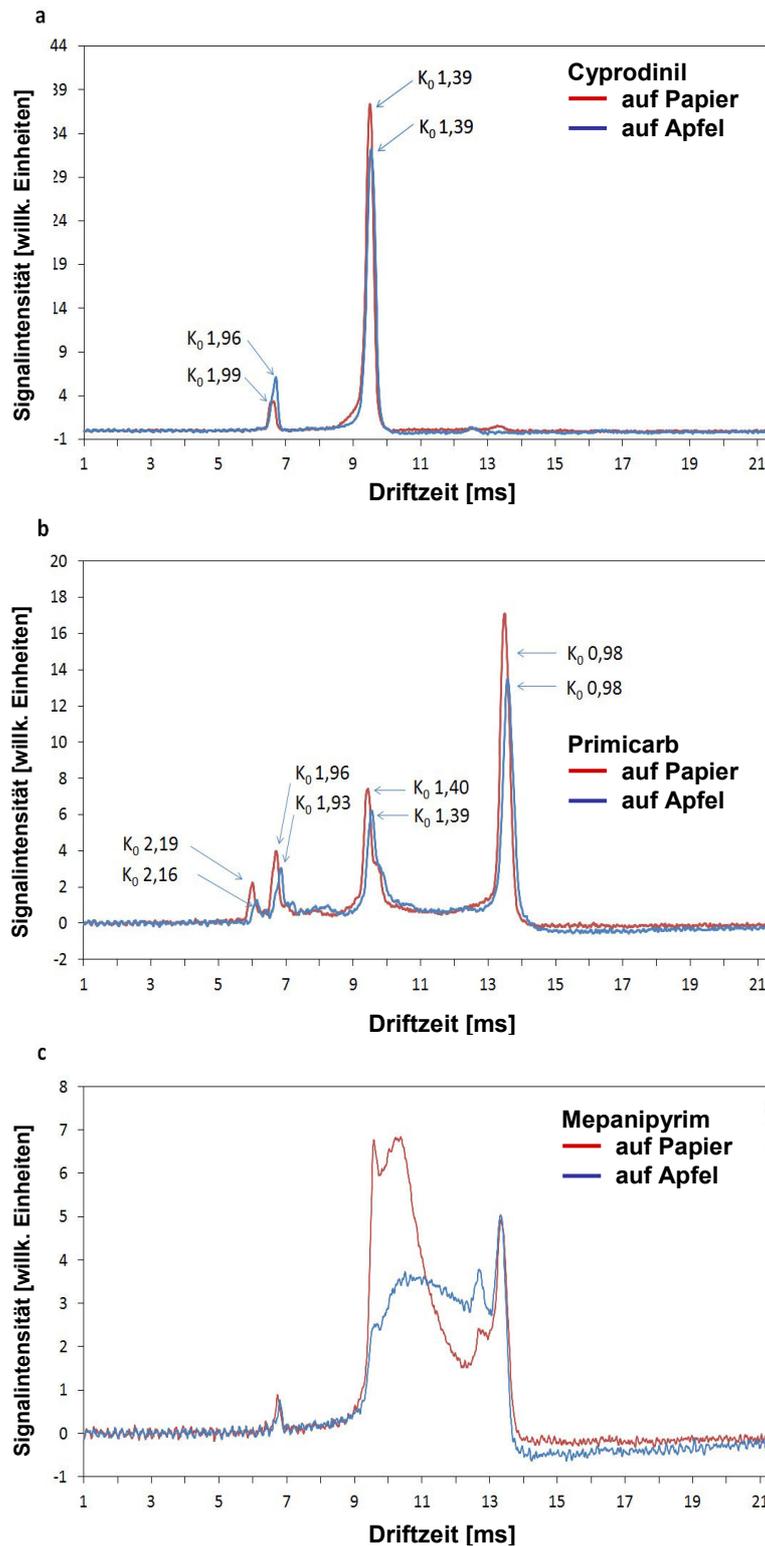


Abb. 9: Ionenmobilitätsspektren einzelner Pestizide, die von einer Papier- bzw. einer Apfeloberfläche laserdesorbiert wurden: a) Cyprodinil: Spektrum mit einem einzigen Signal, das der Zielsubstanz zugeordnet werden kann; b) Primicarb: Spektrum enthält mehrere, aber charakteristische Signale; c) Mepanipyrim: Beispiel für ein unstrukturiertes Spektrum.

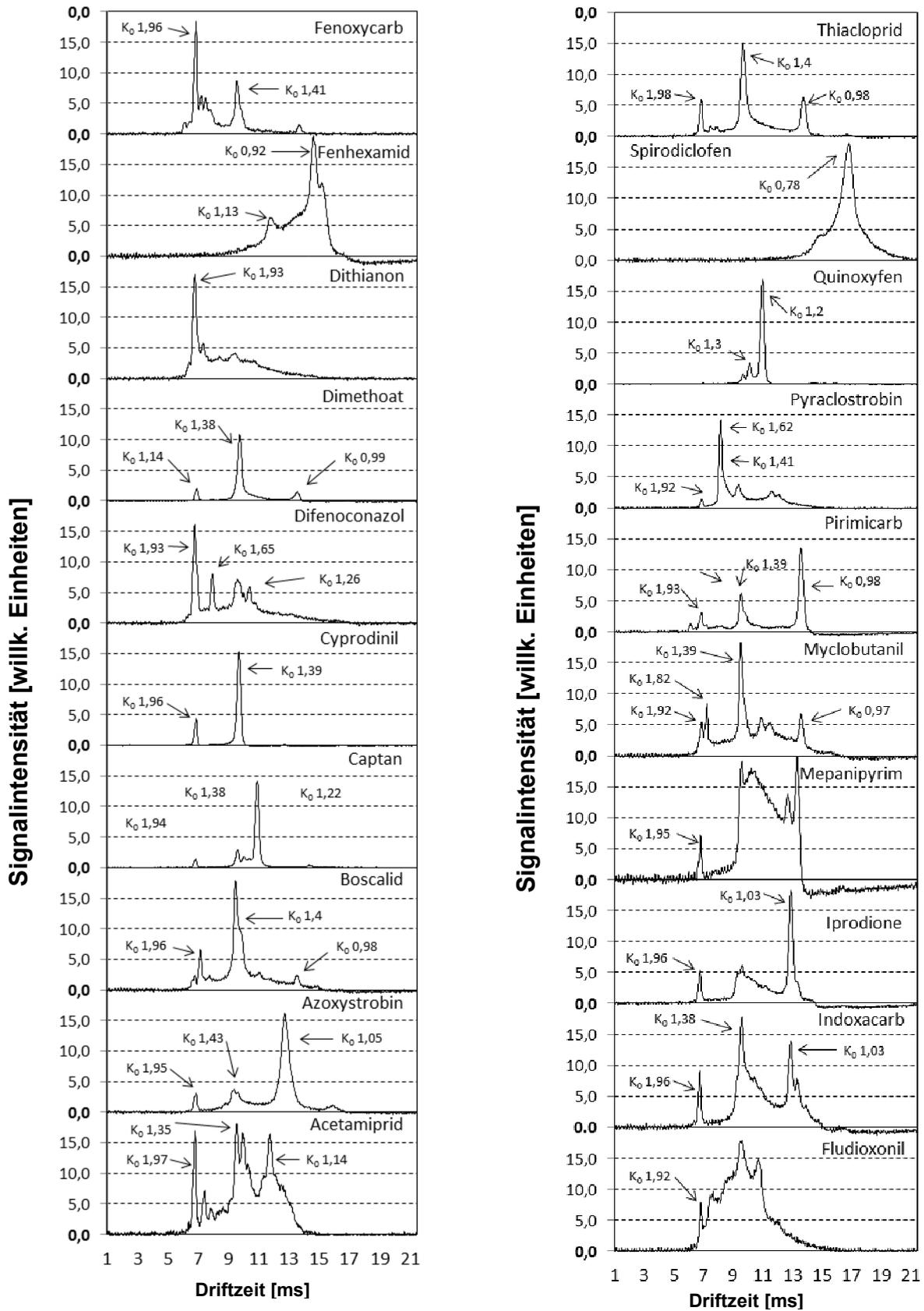


Abb. 10: Laserdesorptions-Ionenmobilitätspektren der im Rahmen dieser Arbeit entsprechend Tabelle 1 untersuchten Pflanzenschutzmittel.

### III.5.3. Nachweis der Zielverbindungen auf Fruchtoberflächen

Die Beschaffenheit sowie die chemische Zusammensetzung von Fruchtoberflächen ist stark von der jeweiligen Obst- oder Gemüsesorte abhängig, kann aber auch bereits innerhalb einer Charge oder sogar einer einzelnen Frucht stark variieren. Diese Tatsache machte es erforderlich, den möglichen Einfluss der Fruchtoberfläche auf das Ergebnis einer oberflächensensitiven Pestizidanalytik mittels Laserdesorptions-Ionenmobilitätsspektrometrie zu untersuchen. Zwei Fragen standen dabei im Vordergrund:

1. Werden durch den Laserbeschuss der Oberfläche bereits Signale durch die reine, also unkontaminierte Frucht erzeugt und
2. hat die Oberfläche einen Einfluss auf die Effizienz der Laserdesorption?

Bei analytischen Fragestellungen können Matrixeinflüsse nicht zu unterschätzende Schwierigkeiten bereiten, wenn zusammen mit den eigentlichen Analyten (hier Pestizide) auch Probenbestandteile (hier: sonstige organische Bestandteile der Fruchtschale) im Spektrometer detektiert werden und deren Signale die Messung der Zielsubstanzen stört oder gar unmöglich macht. Im Zusammenhang mit den hier eingesetzten Techniken ist das Problem darin zu sehen, dass für eine möglichst effektive Desorption der Pestizide von den Fruchtoberflächen eine hohe Bestrahlungsstärke des Lasers wünschenswert ist. Andererseits erhöht sich dadurch die Wahrscheinlichkeit der Desorption von Matrixbestandteilen. Daher war es notwendig, für die beschriebene Laserdesorptions-Ionenmobilitätsspektrometrie-Kopplung diejenige kritische Bestrahlungsstärke zu ermitteln, bei der gerade noch keine Bestandteile der Fruchtschalen detektiert werden. Im Einzelnen wurden die Oberflächen von Äpfeln, Birnen, Paprika und Tomaten untersucht. In Abbildung 11 ist die Veränderung der Ionenmobilitätsspektren mit zunehmender Laserintensität auf den Fruchtoberflächen dargestellt. Zur Erhöhung der maximalen Bestrahlungsstärke wurde der Durchmesser des Laserstrahls auf der Probenoberfläche für diese Messungen mittels einer Linse reduziert.

Tatsächlich tauchen bei höheren Bestrahlungsstärken zusätzliche Signale auf, die allerdings bei Driftzeiten detektiert werden, die deutlich unterhalb der der untersuchten Pflanzenschutzmittel liegen und somit nicht mit deren Nachweis interferieren. Um dennoch störende Wechselwirkungen zwischen den Analyten und Matrixbestandteilen auszuschließen wurde als maximale Bestrahlungsstärke für jede Fruchtart ein Wert ermittelt, bei dem die Intensität des Reaktandionensignals um 20 % gegenüber dem bei ausgeschaltetem Laser reduziert ist. Unter diesen Bedingungen werden im Spektrum keine Signale der sauberen Fruchtoberfläche beobachtet. Für die in Deutschland am häufigsten verzehrten Obstsorten, bei denen vor dem Verzehr in der Regel die Schale nicht entfernt wird, sind diese Werte in

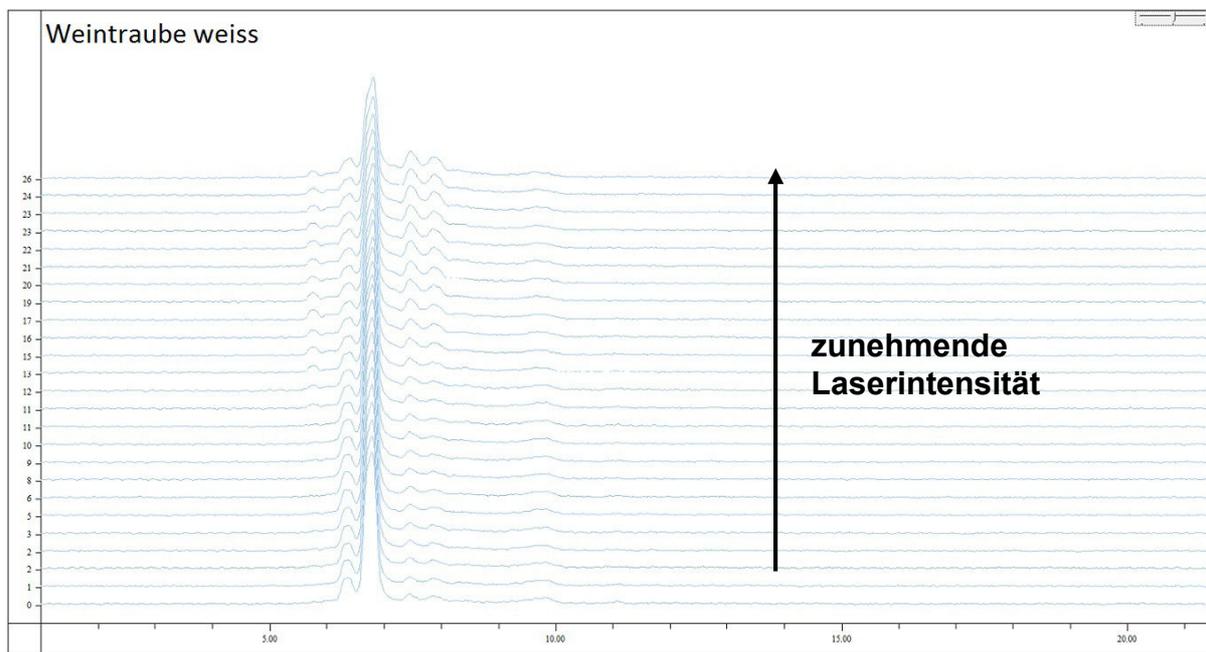
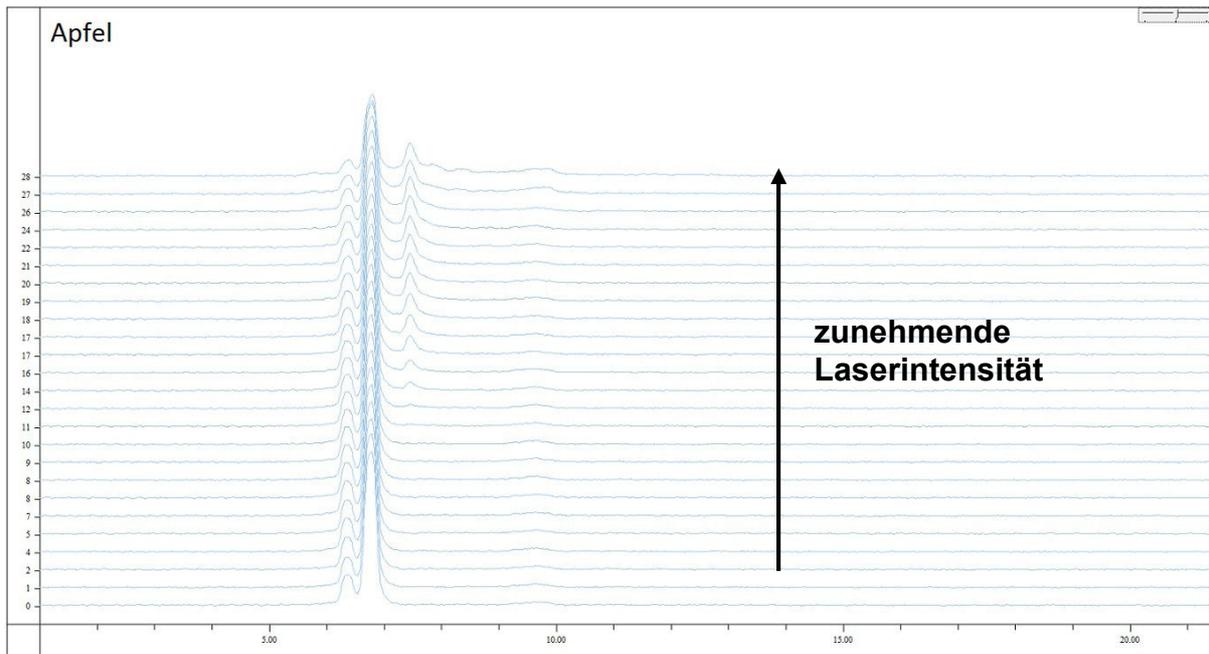


Abb. 11: Entwicklung der Laserdesorptions-Ionenmobilitätsspektren erhalten von unkontaminierten Fruchtoberflächen bei Erhöhung der Bestrahlungsstärke von null auf  $18,2 \text{ MW/cm}^2$  (von unten nach oben): oben: Apfel; unten: Weiße Trauben.

Tabelle 2 zusammengefasst. Im Umkehrschluss kann bei diesen Laserintensitäten somit eine untergrundfreie Messung erfolgen, in der das Auftauchen eines Signals als Hinweis auf eine Kontamination gewertet werden kann.

Frucht	Laserintensität [MW/cm <sup>2</sup> ]
<b>Pflaume</b>	0,33
<b>Pfirsich</b>	4,2
<b>Traube (hell)</b>	2,6
<b>Tomate</b>	2,0
<b>Apfel</b>	2,7

Tab. 2: Laserintensität, bei der bei unkontaminierter Fruchtoberfläche ein 20%-iger Rückgang des Reaktandionensignals zu beobachten war (Laserwellenlänge: 266 nm). Diese Intensität sollte zur Vermeidung von Matrixsignalen nicht deutlich überschritten werden.

Zur Untersuchung eines etwaigen Einflusses der Fruchtoberfläche auf die Effizienz der Laserdesorption wurden verschiedene Obstsorten mit diversen Pestiziden verunreinigt, wobei im Rahmen der präparativen Möglichkeiten die gleichen Oberflächenkonzentrationen eingestellt wurden. Diese Proben wurden dann unter identischen Bedingungen vermessen. Die erhaltenen Spektren eines Pestizids wiesen sowohl untereinander als auch gegenüber seiner Messung auf Papier keine signifikanten Unterschiede auf. Aus den Ergebnissen konnte somit keine Beeinflussung des Laserdesorptionsprozesses durch die Fruchtoberfläche abgeleitet werden. Dieser Sachverhalt ist bei der direkten Laserdesorption mit Ultraviolettstrahlung wenig erstaunlich, da bei diesem Prozess nicht von einer ursächlichen Wechselwirkung des adsorbierten Moleküls mit der Oberfläche ausgegangen werden muss.

Im Rahmen der Untersuchung von Pestiziden auf realen Fruchtoberflächen wurde abschließend untersucht, in wie weit eine Wasserschicht auf einer Frucht die Messergebnisse beeinflussen kann. Eine derartige Wasserschicht könnte sich z.B. bei der Anlieferung kalter Früchte in einem wärmeren Raum vor dem Pestizid-Screening auf den zu untersuchenden Früchten bilden. Für diese Studie wurden Äpfel gezielt mit einem polyzyklischen

aromatischen Kohlenwasserstoff verunreinigt und einerseits bei Zimmertemperatur vermessen, andererseits auf 8°C abgekühlt und anschließend nach einem dreiminütigen Aufenthalt in der (feuchten) Raumluft untersucht. In beiden Fällen wurde der Schadstoff mit vergleichbarer Empfindlichkeit detektiert. Dieses überraschende Ergebnis wurde dahingehend interpretiert, dass der Laserstrahl zunächst die Wassermoleküle an der Oberfläche verdampft und anschließend die Kontamination wie beim warmen Obst von einer trockenen Oberfläche desorbiert wird.

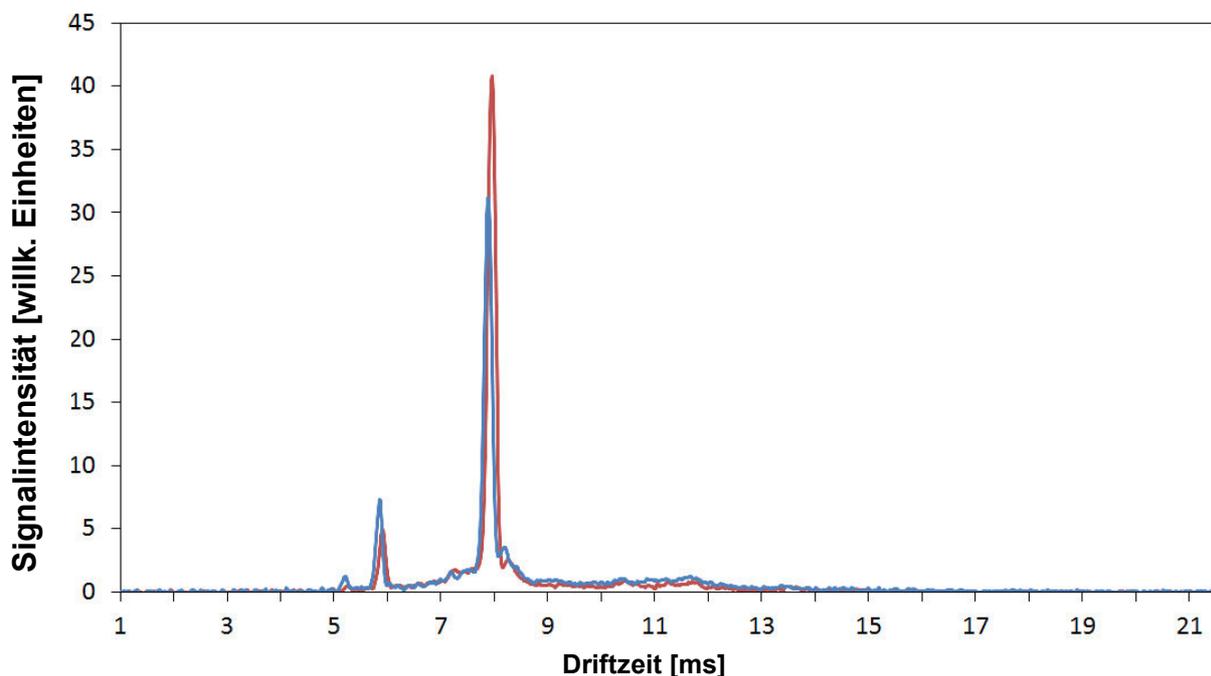


Abb. 12: Laserdesorptions-Ionenmobilitätsspektrum einer trockenen, mit Anthracen verunreinigten Apfelschale (rot) im Vergleich zu dem von einer gleich behandelten, aber mit Tau bedeckten Oberfläche erhaltenen (blau).

#### III.5.4. Nachweisgrenzen

Zur Bestimmung der Nachweisgrenzen des Ionenmobilitätsspektrometers wurden in Verdünnungsreihen leicht flüchtige Substanzen vermessen, die in ihren chemischen Eigenschaften mit den verschiedenen Gruppen der untersuchten Pestizide vergleichbar waren. Die Messungen erfolgten an einer kalibrierten Gasmischanlage zur Konzentrationsermittlung am Helmholtzzentrum für Umweltforschung. Als Proben dienten 3-Chlortoluol, 3-Methoxybenzylchlorid, 4-Chlorbenzylchlorid, 4-Methoxybenzylchlorid, Butylbenzol, Ethylbenzoat, Nitrotoluol, 2-Chloranilin, 1,2-Dichlorbenzol, Nitrobenzol. Bei

der Auswahl der Substanzen wurde darauf geachtet, dass sie ähnliche funktionelle Gruppen wie die ausgewählten Pestizide aufwiesen (z.B. Chlorsubstitutionen). Die für diese Verbindungen bestimmten Nachweisgrenzen liegen für die unchlorierten Substanzen im Bereich weniger Nanogramm pro Liter des Driftgases, für die chlorierten eine Größenordnung darüber. Unter den idealisierenden Annahmen, dass das nachzuweisende Pestizid homogen über die Oberfläche einer Frucht verteilt ist und das desorbierte Material vollständig in das Spektrometer überführt wird, ließen sich aus diesen Messungen für Früchte mit einem Durchmesser von 7 cm untere Schranken für die Nachweisgrenzen im Bereich von einigen ng/kg für unchlorierte und einigen zehn ng/kg für chlorierte Verbindungen abschätzen.

Die Angabe von Nachweisgrenzen für das Gesamtsystem bestehend aus Laserdesorptionsstufe und Ionenmobilitätsspektrometer wurde durch die Tatsache erschwert, dass mit den zur Verfügung stehenden Techniken keine Proben mit definierten und einstellbaren Oberflächenkonzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze hergestellt werden konnten. Um dennoch einen Anhaltspunkt dafür zu erhalten, wurde auf Apfeloberflächen von ca. 1 cm<sup>2</sup> jeweils ungefähr 1 ng eines Pflanzenschutzmittels aus der Liste der Zielsubstanzen aufgebracht und diese dann mit dem Labormuster des Laserdesorptions-Ionenmobilitätsspektrometers vermessen, wobei lediglich ein Bereich entsprechend des Querschnitts des Laserstrahls bestrahlt wurde. Für Äpfel mit einem Durchmesser von 7 cm entspricht die eingestellte Oberflächenkonzentration einer Gesamtmenge von 154 ng an Pestizid und bezogen auf die Masse der Frucht einer Konzentration von 855 ng/kg. Die Signale, die in diesen Messungen für unchlorierte Verbindungen erhalten wurden, liegen mindestens eine Größenordnung über dem Schwellenwert für eine Detektion. Daraus kann eine Nachweisgrenze von einigen zehn ng/kg abgeleitet werden, was wiederum mit den Ergebnissen der Verdünnungsreihen konsistent ist. Da dieser Wert mehr als eine Größenordnung über dem angestrebten lag, war die Notwendigkeit offensichtlich nicht nur einen Ort der Fruchtoberfläche zu beproben, sondern durch Scannen des Laserstrahls eine größere Fläche zu analysieren um so einerseits die Nachweisgrenze weiter zu senken und andererseits die statistische Qualität der Messdaten zu verbessern.

### **III.6. Entwicklung einer Scaneinrichtung für die Laserdesorption**

Damit eine gesicherte Aussage zu einer Pestizidbelastung auf einer Fruchtoberfläche getroffen werden kann, muss über einen gewissen Zeitraum ein ausreichend intensives Signal im Ionenmobilitätsspektrum zu finden sein. Die Laserdesorption erfolgt jedoch mit so

hoher Effizienz, dass bereits nach einem oder wenigen Laserschüssen ein Großteil der Pestizide am Ort der Bestrahlung verdampft ist. Das führt zwar zu dem gewünschten intensiven Signal im Spektrum, jedoch schwächt sich dieser Peak im Laufe der folgenden Spektren sehr schnell ab, da die nächsten Schüsse des Lasers nur eine sehr geringe Menge an Restmolekülen auf der Oberfläche vorfinden. Die Abbildung 13 zeigt den raschen Signalrückgang innerhalb weniger Laserschüsse. Man erkennt deutlich, dass der Laserstrahl bereits nach kurzer Zeit den größten Teil der desorbierbaren Stoffe vom Auftreffbereich entfernt hat. Eine Rasterung mehrerer Oberflächenorte erhöht damit die zur Analyse zur Verfügung stehende Menge an Zielsubstanz und reduziert damit die Nachweisgrenze. Darüber hinaus verbessert eine derartige Maßnahme die Aussagekraft der gewonnenen Daten, da im Allgemeinen nicht davon auszugehen ist, dass Pestizide an allen Stellen einer Obsterfläche in gleicher Konzentration vorliegen.

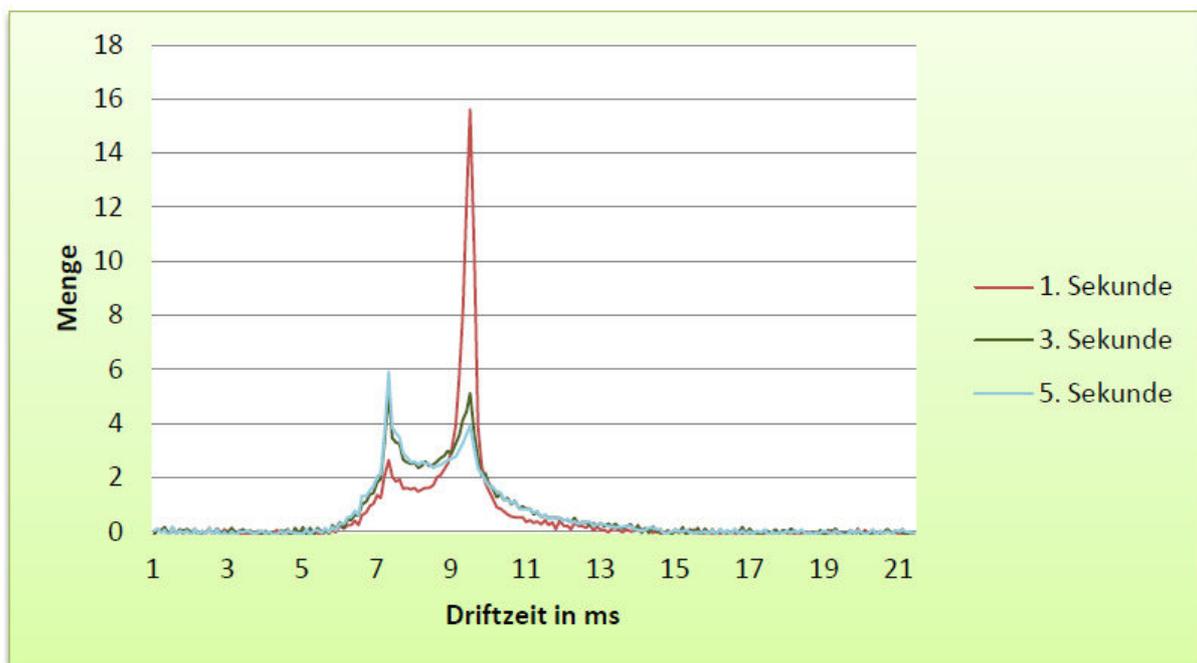
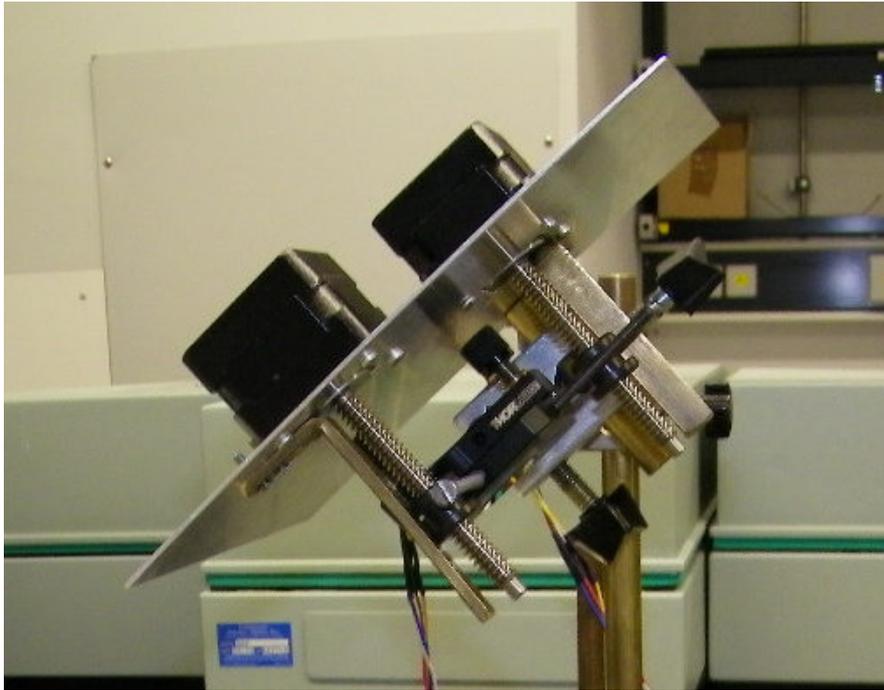


Abb. 13: Signal eines laserdesorbierten Pflanzenschutzmittels zu verschiedenen Zeiten nach Beginn des Laserbeschusses der Oberfläche. (1 Sekunde entspricht 10 Laserschüssen). Nach wenigen Laserschüssen ist an dieser Stelle der Großteil des Pestizids abgetragen.

Dieser Ansatz wurde realisiert, indem der Laserstrahl mittels eines um zwei Achsen drehbaren Spiegels in zwei Richtungen über die Probe geführt werden konnte. Hierzu wurde eine geeignete Aufhängung für den Spiegel gebaut, die dann von zwei Präzisionsservomotoren (Linearstellantrieb der Firma Nanotec mit einer hohen Auflösung

von unter 0,025mm/Schritt und einer Geschwindigkeit größer 20mm/sec) bewegt werden konnte, um den Laserstrahl auf die gewünschten Positionen zu lenken.

Da die Ansteuerung der Motoren über diverse Schnittstellen möglich war, konnte das Programm für die Führung des Laserstrahls unkompliziert in die Steuerung des Gesamtsystems integriert werden.



*Abb. 14: Einrichtung zum schnellen Drehen des Umlenkspiegels um zwei Achsen. Oberhalb der Metallplatte sind die beiden Schrittmotoren zu erkennen. Der Spiegel sitzt auf einer Halterung zwischen den Spindeln.*

Da es durch den beweglichen Laserstrahl möglich wurde, eine wesentlich größere Oberfläche zu untersuchen als mit dem starren, war eine umfangreiche Modifikation der gesamten Desorptionszelle erforderlich. Die Zelle wurde gegenüber der ursprünglichen stark verbreitert und mit einem großen Quarzglasfenster versehen. Durch das Fenster war nun die Bestrahlung von bis zu 4 cm<sup>2</sup> einer Fruchtoberfläche möglich. Die Form der Zelle wurde im Hinblick auf laminare Strömungsverhältnisse zur Minimierung von Wandkontakten des desorbierten Materials ausgelegt. Dazu dient auch ein Diffusor, den das Transportgas auf der Einströmseite der Zelle durchläuft.

Um unterschiedliche Fruchtsorten mit dieser Zelle untersuchen zu können, kann der Querschnitt der Öffnung für die Probe durch einen Satz von Dichtlippen dem Durchmesser der Proben angepasst werden.

### **III.7. Aufbau, Test und Optimierung eines Prototypen**

Basierend auf den am Labormuster gewonnen Erkenntnissen und entwickelten Techniken wurde ein Prototyp aufgebaut, anhand dem die Praxistauglichkeit des Verfahrens untersucht und Hinweise zu seiner weiteren Verbesserung gewonnen werden sollten. Dieser Prototyp sollte in einem mobilen Aufbau alle Komponenten des Labormusters sowie einen Computer zur Steuerung des Systems und zur Datenerfassung und -darstellung enthalten. Der Aufbau war so auszulegen, dass er Vibrationen und möglichen Erschütterungen bei einem Standortwechsel standhält und im gesamten für einen Wareneingang oder ein Lager typischen Temperaturbereich betrieben werden kann.

Die Abmessungen des Geräts waren einerseits durch die Bedingung limitiert, dass es die horizontale Sicht einer stehenden Person nicht behindern, andererseits der Bedienperson ein bequemes Platzieren und Entnehmen der Proben ermöglichen sollte.

Obwohl in dem Gerät ein Laser der Klasse 4 entsprechend DIN EN 60825-1 verbaut werden musste, wurden Maßnahmen getroffen, die ein Austreten von Laserstrahlung und einen Kontakt des Bedienpersonals mit dem Strahl ausschließen. Die Strahlführung ist so gewählt, dass sich eine Bedienperson oder einer ihrer Körperteile nie im Strahlengang befinden. Nach jeder Messung schließt der Abschwächer des Lasers den Strahlengang und beim Öffnen des Geräts wird das Lasersystem automatisch ausgeschaltet. Durch diese Maßnahmen kann das Gerät der Laserklasse 1 zugeordnet werden. Dies ist für den Praxisbetrieb ausgesprochen vorteilhaft, weil damit eine Laserschutzbelehrung des Personals und weitere betriebsseitige Lasersicherheitsvorkehrungen entfallen.

Um die Handhabung des Prototypen so einfach wie möglich zu gestalten, wurde die Anzahl an durchzuführenden Einzelaktionen für den Routinebetrieb minimiert. Sie beschränken sich auf das Einbringen der Probe in eine Messkammer, deren Verschließen und das Starten der Messung. Nach einer Messzeit von typischerweise 10 Sekunden wird die Probe entnommen und das Gerät steht für die nächste Messung zur Verfügung. Die Eingabe der Messparameter, die Steuerung des Messablaufs sowie die Archivierung der Ergebnisse erfolgen über ein und dieselbe Oberfläche auf einem in Sichthöhe einer sitzenden Person angeordneten Touchpanel. Lediglich für die Inbetriebnahme des Gerätes und die Stilllegung ist das Öffnen seines unteren Bereichs erforderlich.

Für die Steuerung der Messungen sowie zur Auswertung und Archivierung der Messdaten wurde Software entwickelt, die einerseits auf den Programmen des Spektrometerherstellers für die Fernbedienung seiner Geräte aufbaut und sich andererseits in bereits vorhandene Bedienprogramme des Projektpartners UP einfügt. Letztere gestatten die Darstellung und Archivierung der Messergebnisse unterschiedlicher Sensorsysteme, wie sie z.B. bei der Qualitätskontrolle im Großhandel zum Einsatz kommen, auf ein und derselben Oberfläche. Aus Gründen der Übersichtlichkeit und Benutzerfreundlichkeit lag es nahe, das im Rahmen dieses Vorhabens entwickelte Gerät dort ebenfalls einzubinden.

Im Ionenmobilitätsspektrum erscheinen die Signale von allen untersuchten Pflanzenschutzmitteln bei deutlich längeren Driftzeiten als die der Reaktandionen und möglicher Fruchtbestandteile. Somit wird als Kriterium für das Vorhandensein einer Kontamination auf einer Fruchtoberfläche das Auftauchen eines oder mehrerer überschwelliger Signale oberhalb einer bestimmten Driftzeit im Ionenmobilitätsspektrometer gewertet. Sowohl der Signalschwellwert als auch die Mindestdriftzeit sind frei wählbar und können bestimmten Fruchtarten und Schadstoffgruppen angepasst werden.

Der Messvorgang gliedert sich dann in drei Schritte: Zunächst legt die Bedienperson die Frucht auf die Desorptionszelle und verschließt anschließend die Klappe der Messkammer. Anschließend startet sie die Messung auf dem Bildschirm. Als Messergebnis wird die maximale Signalstärke bei Driftzeiten oberhalb des Mindestwertes angezeigt. Diese Zahl wird entsprechend der Einordnung in die Kategorien „unbedenklich“, „fragwürdig“ oder „belastet“ grün, gelb oder rot unterlegt. Auf diese Weise ist eine grobe Interpretation der Daten in kürzester Zeit möglich. Dennoch werden automatisch die vollständigen Spektren inklusive der verwendeten Messparameter für spätere genauere Untersuchungen archiviert.

Nach seiner Fertigstellung wurde der Prototyp zunächst an der HTWK Leipzig erprobt und dort auch von nur kurz angeleiteten Hilfskräften auf seine Benutzerfreundlichkeit getestet. Die dabei gewonnenen Erfahrungen flossen in eine Reihe von Detailverbesserungen ein. Für das optimierte Gerät wurde daraufhin ein Bedienhandbuch erstellt, mit dessen Hilfe auch eine Person ohne Vorinformationen in der Lage sein sollte, Routinemessungen mit dem Prototypen durchzuführen.

Damit waren alle Voraussetzungen für die Praxiserprobung bei einem potenziellen Kunden gegeben. Diese wurde bei der Obstland Dürreweitzschen AG im Wareneingang durchgeführt. Während bei diesen Tests die Einfachheit und Schnelligkeit des Messvorgangs als sehr positiv eingeschätzt wurde, ergaben sich zahlreiche Verbesserungsvorschläge betreffend der

Steuersoftware. Insbesondere eine Reduzierung der durchzuführenden Einzelschritte muss hier für die nächste Version angestrebt werden.

Das Gesamtsystem erwies sich beim Transport und der Erprobung vor Ort als mechanisch ausreichend stabil und unempfindlich gegenüber thermischen Schwankungen im relevanten Bereich. Lediglich im Hinblick auf das Lasersystem wäre im Seriengerät ein robusteres System wünschenswert, das darüber hinaus in einem gasdichten Gehäuse untergebracht sein sollte um unempfindlich gegen Staub und Luftfeuchtigkeit zu sein. Derartige Lasersysteme sind inzwischen verfügbar, würden aber die Kosten für eine Einheit deutlich erhöhen.



*Abb. 15: Gesamtansicht des Prototypen. Im Bild rechts ist in der geöffneten Messkammer oben die Desorptionszelle mit aufgelegtem Apfel und unten die Spiegelverstellung zu erkennen. Die Steuerung erfolgt wahlweise über das Touchscreen oder die Tastatur. Im geschlossenen unteren Bereich befinden sich Netzteile und Elektroverteiler.*

### **III.8. Veröffentlichung der wissenschaftlichen Projektergebnisse**

Die Ergebnisse der wissenschaftlichen Untersuchungen und die prinzipiellen technischen Entwicklungen, die im Rahmen des vorliegenden Projekts durchgeführt wurden, wurden auf mehreren Fachtagungen und in einem Zeitschriftenartikel publiziert.

Tagungen:    Anwendertreffen Ionenmobilitätsspektrometrie 2010 in Schwerin  
                  Frühjahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 2011 in Dresden  
                  Anwendertreffen Ionenmobilitätsspektrometrie 2012 in Berlin  
                  International Conference on Ion Mobility Spectrometry 2012 in Orlando

Artikel:        International Journal for Ion Mobility Spectrometry (2012) **15**, 55 – 62