



Lebensmittelsicherheit

PAK an „Frutti di Mare“

Die Ölkatastrophe im Golf von Mexiko hat Folgen – nicht nur für die Umwelt. Betroffen sind auch die Verbraucher, die sich mit der Frage konfrontiert sehen, ob sich Lebensmittel aus dem Meer noch bedenkenlos verzehren lassen. Eine pauschale Antwort fällt schwer. Da eine vermehrte Belastung und Gefährdung durch Schadstoffe nicht auszuschließen ist, bedarf es umfassender Untersuchungen sowie einer Analysetechnik, die einfach und schnell zu handhaben ist und eine hohe Produktivität gewährleistet, um die anstehende große Probenzahl effizient zu bewältigen.

Niemand, so viel scheint sicher, ist in der Lage vorherzusagen, wie die maritime Biosphäre auf eine Kontamination durch Rohöl und zu seiner Bekämpfung eingesetzte chemische Mittel reagiert. Sicher ist nur, sie ist zu sensibel, als dass eine Ölkatastrophe, wie sie sich kürzlich unter den Augen der Weltbevölkerung im Golf von Mexiko ereignet hat, spurlos an ihr vorüberginge. Einigkeit besteht zudem in der Prognose, dass sich die eingetragenen Schadstoffe, darunter polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), in der maritimen Nahrungskette anreichern und letztlich mit dem „Frutti di Mare“ auf unseren Tellern landen, wenn nicht geeignete Maßnahmen zum Schutz der Verbraucher ergriffen werden. Die Rede ist von einer umfangreichen und lückenlosen Qualitätskontrolle.

Auf der Suche nach einer effizienten und praktikablen Analysemethode zum quantitativen Nachweis von PAK in marinen Lebensmitteln wurden wir beauftragt, die Praktikabilität der seit Jahren bewährten StirBarSorbptiveExtraction (SBSE) zu prüfen. Die Aussichten erwiesen sich als gut, hatte sich die SBSE doch bereits für den Nachweis dieser und ähnlicher Schadstoffe in wässrigen Proben sowie zur Bestimmung von Schadstoffkonzentrationen in Lebensmitteln und anderen komplexen Matrices bewährt. Die Resultate ihrer Analyse präsentierte u.a. die United States Environmental Protection Agency (EPA), die Umweltbehörde der Vereinigten Staaten von Amerika, im Mai 2010 auf der 58th American Society for Mass Spectrometry (ASMS) Conference in Salt Lake City, USA.

Als Extraktionsmedium dient bei der SBSE der GERSTEL-Twister. Hierbei handelt es sich um ein spezielles Rührstäbchen für Magnetrührer, das mit Polydimethylsiloxan (PDMS) ummantelt ist und in dem sich die organischen, hydrophoben Bestandteile anreichern, während der Twister die Probe durchmischt.

Extraktionstechnik der Wahl

Der Twister wird nach einer von Fall zu Fall definierten Zeit der Probe entnommen, trockengetupft und in den passenden Thermodesorber (GERSTEL-TDU/TDS) überführt. Die thermische Desorption der Analyten aus dem PDMS erfolgt voll automatisiert. Das Funktionsprinzip

der SBSE beruht auf dem Verteilungskoeffizienten zwischen PDMS und Wasser. Der Logarithmus des PDMS-Wasser-Verteilungskoeffizienten ist angenähert äquivalent dem Logarithmus des Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\text{Log } K_{OW}$); K_{OW} ist ein physiko-chemischer Parameter, der verwendet wird, um die hydrophilen oder hydrophoben Eigenschaften einer Chemikalie zu beschreiben. Ein großer $\text{Log } K_{OW}$ steht für hohe Hydrophobizität, was bedeutet, dass die Substanz sehr gut im PDMS sorbiert und sich mit entsprechender hoher Wiederfindung mit dem GERSTEL-Twister extrahieren lässt.

Da sich die SBSE unter anderem bereits bei der oben erwähnten EPA-Methode zum effizienten Nachweis von PAK aus Wasser bewährt hatte, schaffte es der GERSTEL-Twister als aussichtsreicher Kandidat für die einfache und effiziente Extraktion von PAK aus marinen Lebensmitteln auf die Poleposition. Darüber hinaus bestachen die einfache Handhabung der SBSE und die Geschwindigkeit, mit der verwertbare Resultate vorliegen – insbesondere im Vergleich zu der in den USA üblicherweise angewendeten Standardmethode, der sogenannten „NOAA-NMFS NWFSC-59“, die eine aufwendige Probenvorbereitung unter Einsatz der Accelerated Solvent Extraction (ASE), zweimaliges Einengen der Extrakte und eine flüssigchromatographische Aufreinigung des resultierenden Probenextraktes vor der eigentlichen GC/MS-Analyse vorsieht.

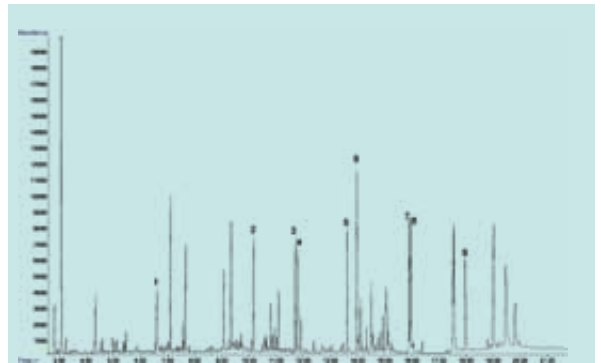
Die Handhabung der SBSE mit dem GERSTEL-Twister erweist sich demgegenüber als Intermezzo: Marine Lebensmittelproben wie Fisch, Austern oder Schrimps wurden im Vorfeld der SBSE homogenisiert und mit Acetonitril extrahiert. Der resultierende Extrakt wurde mit Puffer verdünnt und mit dem Twister wie oben beschrieben extrahiert. Der Twister-Rührfisch wurde sodann der Probe entnommen, mit klarem Wasser von Matrixbestandteilen befreit, trockengetupft und in die ThermalDesorptionUnit (TDU) überführt. Es folgt die temperaturprogrammierte Desorption der angereicherten Analyten und deren Überführung auf das GC/MS-System; die Analyten werden vor der Aufgabe auf die Säule im KaltAufgabeSystem (KAS) cryofokussiert, um eine saubere Trennung der Substanzpeaks und bestmögliche Nachweisgrenzen zu erhalten. Zum Einsatz kam eine Systemlösung auf Basis des GERSTEL-MultiPurposeSamplers (MPS) und der GERSTEL-ThermalDesorptionUnit (TDU) in Verbindung mit einem GC/MS-System von Agilent Technologies (GC 7890/MSD 5975).

Mit dem GERSTEL-Twister polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) schnell und sicher bestimmen

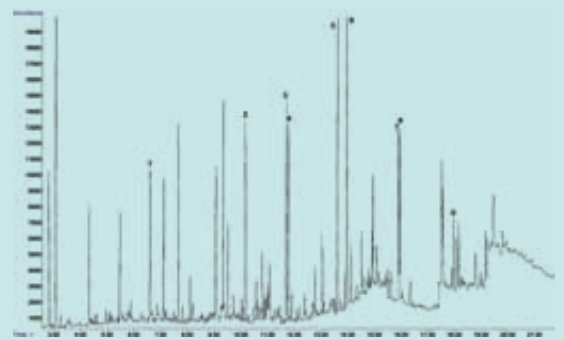
Es zeigt sich, dass die SBSE bei der Bestimmung von PAK in marinen Proben aufgrund einer Vielzahl von Mehrwerten eine hervorragende Alternative zur komplexen Aufarbeitung nach NOAA-NMFS NWFSC-59 ist.

Wie die aktuellen Ergebnisse belegen, überzeugte die SBSE mit dem GERSTEL-Twister als effektive, leicht und komfortabel zu automatisierende Extraktionslösung für die quantitative Bestimmung von PAK im Gewebe einer Vielzahl maritimer Lebensformen. Dabei wurde nicht nur die Dauer einer Analyse gegenüber der Standardmethode NOAA-NMFS NWFSC-59 deutlich verkürzt. Ebenso ließ sich die Sensitivität der GC/MS-Messung signifikant verbessern: Mit der SBSE wurden Nachweisgrenzen erreicht, die um den Faktor 10 bis 50 niedriger lagen; die gesamte Analyse inklusive Probenvorbereitung verlief schnell und einfach, sicher und effizient, was sich beim Screening als wertvoll herausstellte. Der Einsatz gefährlicher Lösungsmittel wurde minimiert, und es bedurfte keiner aufwendigen, langwierigen manuellen Schritte, was zu einer Einsparung von Aufwand und Kosten führte.

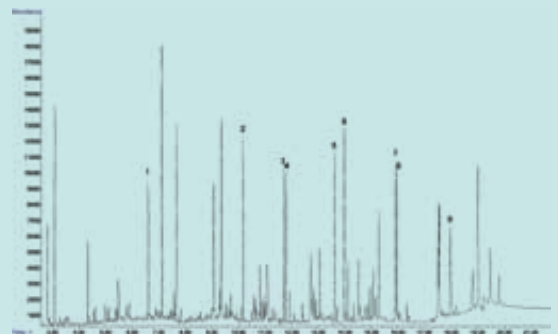
Fazit: In Anbetracht des zukünftig zu erwartenden Aufkommens von Lebensmittelproben aus der marinen Umwelt stellt die schnelle, robuste und effiziente SBSE eine wertvolle Bereicherung der analytischen Möglichkeiten des Lebensmittel Labors dar.



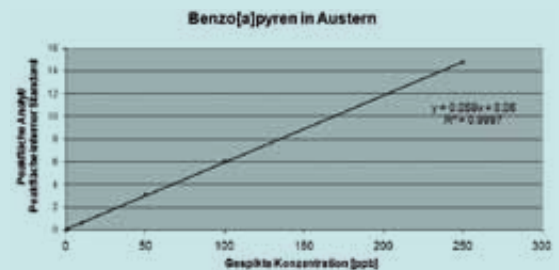
Extrakt einer Schrimps-Probe (3 g), versetzt mit einer Mischung (2,5 ppb) von Naphthalin (1), Fluoren (2), Phenanthren (3), Anthracen (4), Fluoranthen (5), Pyren (6), Benz[a]anthracen (7), Chrysen (8) und Benzo[a]pyren (9).



Extrakt einer Austernprobe (3 g), versetzt mit einer Mischung (2,5 ppb) von Naphthalin (1), Fluoren (2), Phenanthren (3), Anthracen (4), Fluoranthen (5), Pyren (6), Benz[a]anthracen (7), Chrysen (8) und Benzo[a]pyren (9).



Extrakt einer Fischprobe (3 g), versetzt mit einer Mischung (2,5 ppb) von Naphthalin (1), Fluoren (2), Phenanthren (3), Anthracen (4), Fluoranthen (5), Pyren (6), Benz[a]anthracen (7), Chrysen (8) und Benzo[a]pyren (9).



Kalibrationsgerade von Benzo[a]pyren als Beispiel, gemessen in gespickten Austern. Der Probe wurde als interner Standard (IS) u. a. d12-Perylen zugesetzt, sodass letztlich eine Konzentration von 25 ppb IS in der Probe resultierte. Weiterhin wurden folgende deuterierte interne Standards verwendet: für die Analyten Naphthalin und Fluoren: d8-Naphthalin, für Anthracen und Phenanthren: d10-Phenanthren sowie für Fluoranthen, Pyren, Benz[a]anthracen und Chrysen: d12-Chrysen.

Autoren / Weitere Informationen

Jackie Whitecavage, Jack R. Stuff und Edward A. Pfannkoch, GERSTEL Inc., 701 Digital Drive, Suite J Linthicum, MD 21090, USA.
Dr. Oliver Lerch, GERSTEL GmbH & Co. KG, Eberhard-Gerstel-Platz 1, 45473 Mülheim an der Ruhr, E-Mail: oliver_lerch@gerstel.de