

# Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen in Lebensmitteln – Etablierung einer online-SPE-LC-MS/MS-Methode für ausgewählte Matrices

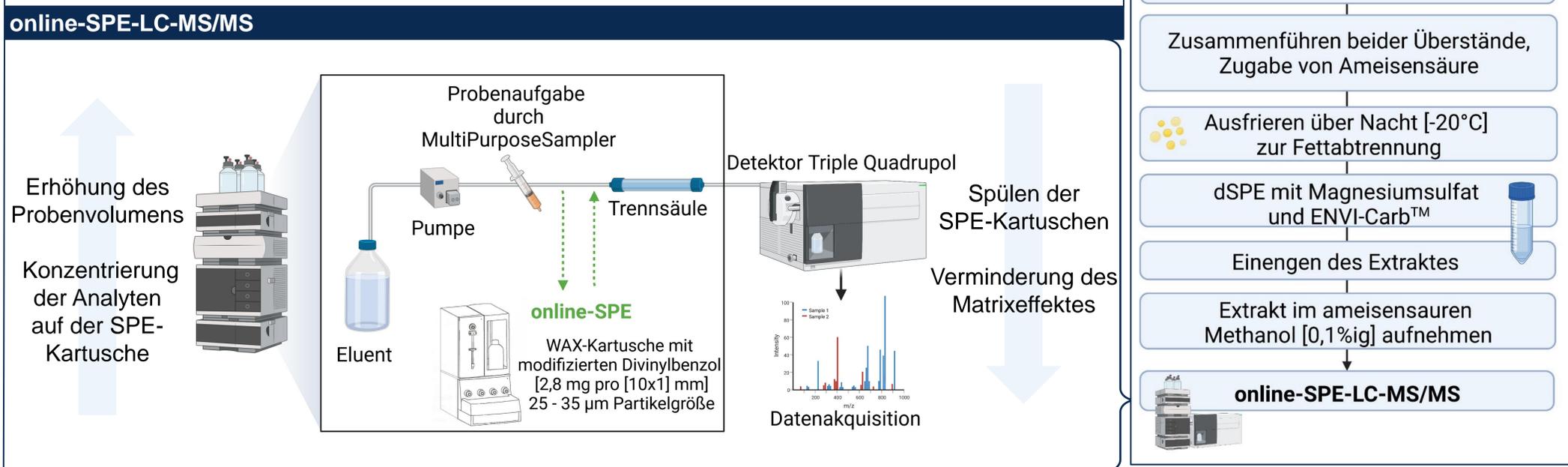
C. Pleger<sup>a</sup>, T. Frenzel<sup>b</sup>, C. Sauer<sup>b</sup>, T. J. Simat<sup>a</sup>

Professur für Lebensmittelkunde und Bedarfsgegenstände, Technische Universität Dresden<sup>a</sup>, Bergstr. 66, 01069 Dresden

in Kooperation mit der Landesuntersuchungsanstalt für das Veterinär- und Gesundheitswesen Sachsen<sup>b</sup>, Standort Reichenbachstr. 71/72, 01069 Dresden

<p><b>Einführung</b></p> <p><b>Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen</b>, abgekürzt mit dem Akronym PFAS, sind organische Verbindungen anthropogenen Ursprungs, bei denen die am Kohlenstoff gebundenen Kohlenwasserstoffe vollständig, d.h. perfluoriert, oder teilweise, d.h. polyfluoriert, durch Fluoratome ersetzt sind, mit Ausnahme der Wasserstoffatome funktioneller Gruppen. PFAS stellen eine ubiquitäre Umweltbelastung dar. Der Hauptexpositionsweg erfolgt über die Nahrungsaufnahme, wobei die Gruppen „Fisch und Fischerzeugnisse“, „Fleisch und Fleischerzeugnisse“ sowie „Eier und Eiprodukte“ die höchsten Gehalte aufweisen. [1]</p>	<p><b>Zusammenfassung</b></p> <p>Mithilfe der online-SPE können Proben auf einer SPE-Kartusche gleichzeitig angereichert und gereinigt werden, wodurch niedrige Nachweisgrenzen möglich sind. Die Konzentrierung der Analyten wird über einen Anreicherungsfaktor von 12,5 auf der Kartusche, sowie durch eine erhöhte Probeneinwaage von 5 g statt vorherigen 2 g realisiert. Durch den Spülschritt der Kartuschen kann störende Probenmatrix erfolgreich abgetrennt werden, wodurch der Matrixeffekt minimiert wird. Es werden mittels online-SPE-LC-MS/MS <b>Bestimmungsgrenzen im Bereich von 0,01 - 0,05 µg/kg für tierische Matrices</b> erreicht.</p>
--	--

<p><b>Motivation und Zielstellung</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>EFSA September 2020 Neubewertung der gesundheitlichen Risiken durch PFAS in Lebensmitteln</li> <li>TWI von 4,4 ng/kg KG als Summe von PFOS, PFOA, PFNA und PFHxS, beruhend auf Ergebnissen epidemiologischer Studien bei Kindern (Abraham et al, 2020) [2]</li> <li>Empfehlung der Entwicklung sensitiverer Methoden zur quantitativen Analyse</li> <li>Etablierung einer Methodik mittels <b>online-SPE-LC-MS/MS</b> für tierische Matrices Ei, Fisch und Fleisch für 13 Perfluoralkylcarbonsäuren (C<sub>4</sub>–C<sub>18</sub>) und 8 Perfluorsulfonsäuren (C<sub>4</sub>–C<sub>12</sub>)</li> <li>Herabsetzen der Bestimmungsgrenzen mittels online-SPE</li> </ul>	<p><b>Probenaufarbeitung</b></p>
---	----------------------------------



<p><b>Ergebnisse</b></p> <p>➤ automatisierte <b>Anreicherung der Analyten</b> durch erhöhtes Probenaufgabevolumen am Bsp. von PFOS</p> <p>➤ <b>Anreicherungsfaktor</b> von etwa <b>12,5</b> mit online-SPE in den Matrixkalibrierungen</p> <p>Direktinjektion <b>ohne</b> online - SPE [2 µL] (oben) und <b>mit</b> online - SPE [25 µL] (unten) für das Kalibrierlevel 0,05 µg/kg bei 5 g Einwaage</p> <p>Matrixkalibrierung von PFOS in Matrix Fleisch ohne online-SPE und mit online-SPE, mit/ohne Spülschritt</p>	<p>➤ <b>Minimierung des Matrixeintrages</b> mithilfe des Spülschrittes der SPE-Kartusche am Bsp. der tierischen Matrices Fisch und Ei</p> <p>Totalionen chromatogramme der Matrices Fisch (links) und Ei (rechts) im Retentionszeitfenster von 4 - 16 min, jeweils <b>mit</b> und <b>ohne Spülschritt</b></p>
---	---

<p>➤ Vergleichbarkeit von Lösungsmittel- und <b>Matrixkalibrierung</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>hinreichende Abbildung von PFOA mit <sup>13</sup>PFOA</li> <li>Überbefunde von PFHxDA durch unzureichende Abbildung mit matrixbeeinflussten <sup>13</sup>PFTDA in Matrices im Vergleich zu Lösungsmittel</li> </ul> <p>✓ mittels <b>Spülschritt</b> erfolgreiche Matrixabtrennung, wodurch Analyt <b>PFHxDA</b> <b>hinreichend abgebildet</b> werden kann</p>	
---	--

**Quellen**  
 [1] BfR, PFAS in Lebensmitteln: BfR bestätigt kritische Exposition gegenüber Industriechemikalien - Stellungnahme Nr. 020/2021 des BfR vom 28. Juni 2021. 2021  
 [2] Schrenk, D. et al, Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food. EFSA Journal, 18(9). 2020  
 [3] Brandsch, T., & Lerch, O. Determination of PFAS in Water according to EU 2020 / 2184 and DIN 38407-42 using online-SPE-LC-MS / MS. 2020