



PCB in Fischgewebe mittels GC-MS/MS

Polychlorierte Biphenyle (PCB) sind giftige und krebserregende Chlorverbindungen, welche bis vor kurzem noch in Transformatoren, in Kondensatoren sowie in Dichtungsmassen Verwendung fanden. Ebenso wie das Pestizid DDT haben sich die PCB überall auf der Erde ausgebreitet, so dass diese Substanzen selbst an den entferntesten Orten der Erde, z.B. der Antarktis nachgewiesen werden können. In Fischen reichern sich die PCB millionenfach an. Aufgrund der gefundenen großen Mengen von PCB und auch Dioxinen, speziell in

fettreichen Fischen (Aal, Dorsch) hat die Bundesanstalt für Risikobewertung (BfR) zahlreiche Empfehlungen für den Konsum von Fischen ausgesprochen: Für fettarme Seefische wird eine toxikologisch annehmbare tägliche Aufnahme von 80-150 g empfohlen, für fettreiche Seefische eine toxikologisch annehmbare tägliche Aufnahme von 70 g. Für Fischleber (Dorschleber in Öl-Konserven) hat die BfR hingegen keine Verzehrempfehlung ausgesprochen, da aufgrund der derzeitigen Exposition mit Dioxinen und dioxinähnlichen PCB ein gesundheitlicher

Verbraucherschutz nicht gesichert werden kann. Bedingt durch die Tatsache der beschriebenen Anreicherung von Kontaminanten eignen sich Fische hervorragend als Indikatoren für Gewässerverschmutzung. Selbst kleinste Mengen von PCB-Kontaminationen können durch die Analytik von Fischgewebe (Leber, Milz) fettreicher Fischarten (Aal, Dorsch) überwacht werden. Kongener-spezifische Analytik von PCB in Fischgewebe wird häufig mittels GC-ECD oder auch GC-MS durchgeführt.

Beide diese Techniken haben mit der oft großen Menge an Matrixbestandteilen zu kämpfen, welche in den Probenextrakten mit den PCB-Zielverbindungen koeleuieren. Trotz der Anwendung zeitraubender und teurer Clean-up-Prozeduren, welche viele dieser Störkomponenten aus der Matrix entfernen, verbleiben dennoch zahlreiche störende Bestandteile der Matrix in den Probenextrakten. Diese

matrix-bedingten Störpeaks erlauben keine eindeutige und sichere Quantifizierung der Zielkomponenten. Um diese Matrix-Probleme zu umgehen, hat sich die Analytik mittels Triple Quadrupol GC-MS/MS Technik als Goldstandard erwiesen. Durch die Selektivität der GC-MS/MS Technik können die Quantifizierung störende Matrixeffekte nahezu komplett eliminiert werden. Somit wird die

Empfindlichkeit in großem Maße gesteigert und gleichzeitig das Risiko der falsch-positiven bzw. falsch-negativen Befunde minimiert. Diese Applikation beschreibt die erfolgreiche Anwendung des CHROMTECH EVOLUTION Triple Quadrupol GC-MS/MS Systems für die Analytik von PCB-Kongeneren in Fischgewebe.

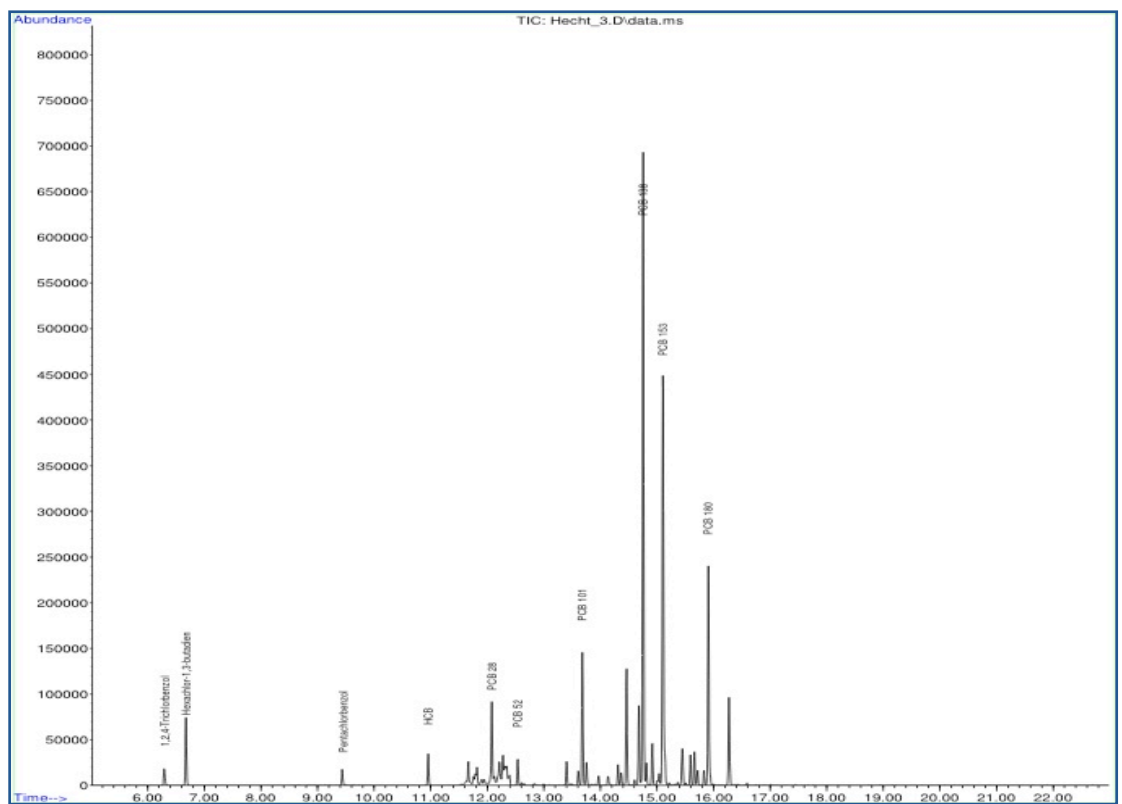


Fig. I: SRM-TIC, Hechtleber, Isotopenverdünnung, ^{13}C -markierte interne Standards, 1 μL injiziert

GC-QqQ Geräteparameter:

GC Säule:	Agilent 19091S-433, HP-5ms, 30 m \times 250 μm \times 0.25 μm
	Constant Flow 1.0 mL/min, 36 cm/sec
Inlet:	Splitlos Injektion, 280 $^{\circ}\text{C}$, Purge time 1 min, Helium
Ofenprogramm:	50 $^{\circ}\text{C}$, 1.1 min, 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 70 $^{\circ}\text{C}$, 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 320 $^{\circ}\text{C}$, 9 min
Transfer Line:	300 $^{\circ}\text{C}$
CID Gas:	Argon
MRM Scan time:	0.33 s/Gruppe
Q1+Q3 resolution:	1.0
MS Ionenquelle Temp:	230 $^{\circ}\text{C}$
MS Quadrupol Temp:	150 $^{\circ}\text{C}$

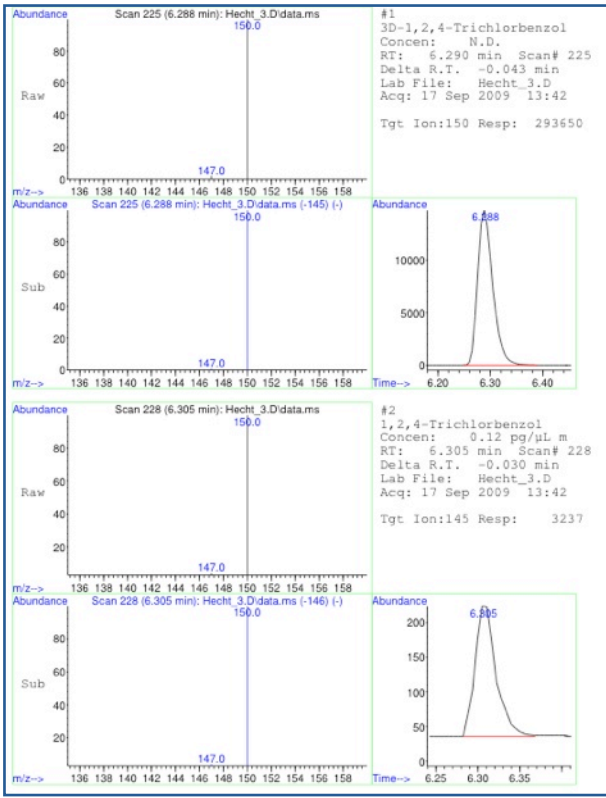


Fig.2: 1,2,4-Trichlorobenzol, in Hechtleber;
berechnete Menge: 0.12 pg/μL
m/z 180 > m/z 145 @ -15 V CE,
m/z 182 > m/z 147 @ -15 V CE

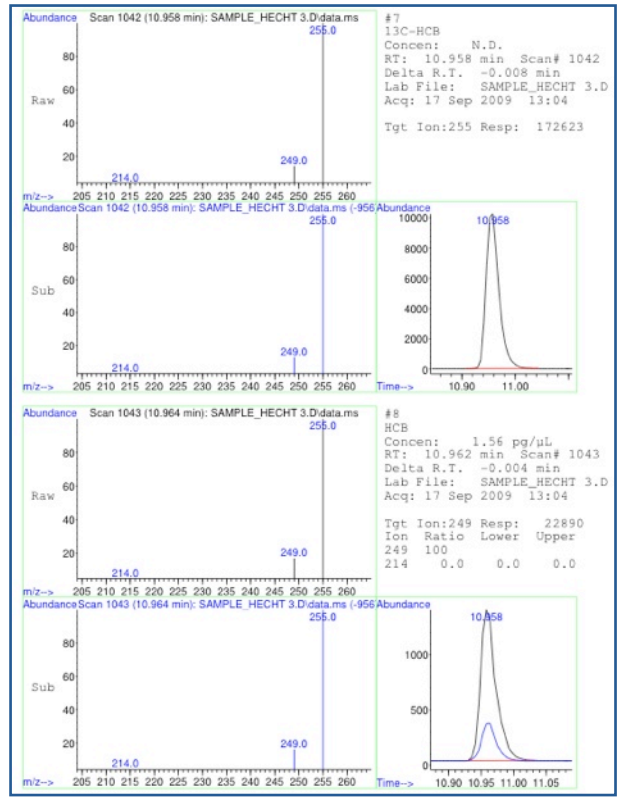


Fig.3: Hexachlorobenzol in Hechtleber
berechnete Menge: 2.41 pg/μL
m/z 284 > m/z 249 @ -18 V CE,
m/z 249 > m/z 214 @ -13 V CE

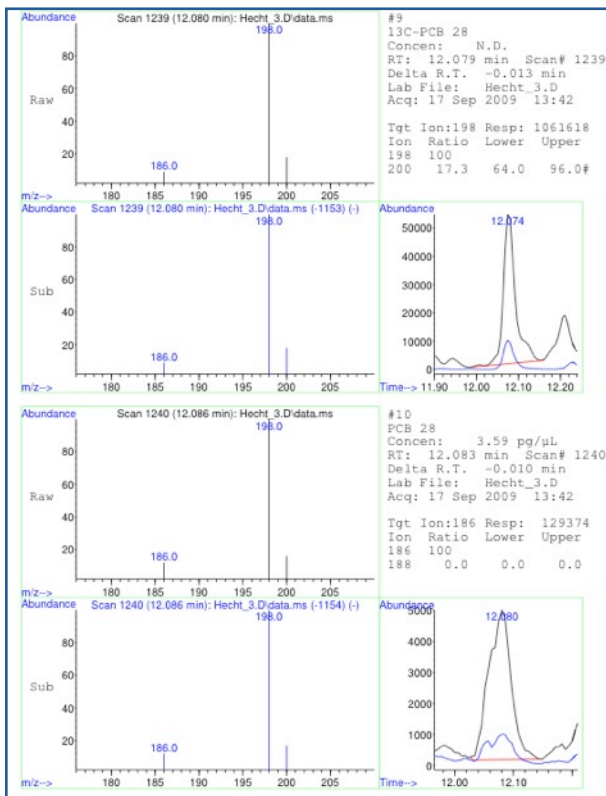


Fig.4: 2,4,4'-Trichlorobiphenyl (PCB 28) in Hechtleber;
berechnete Menge: 3.59 pg/μL
m/z 258 > m/z 188 @ -17 V CE,
m/z 256 > m/z 186 @ -17 V CE

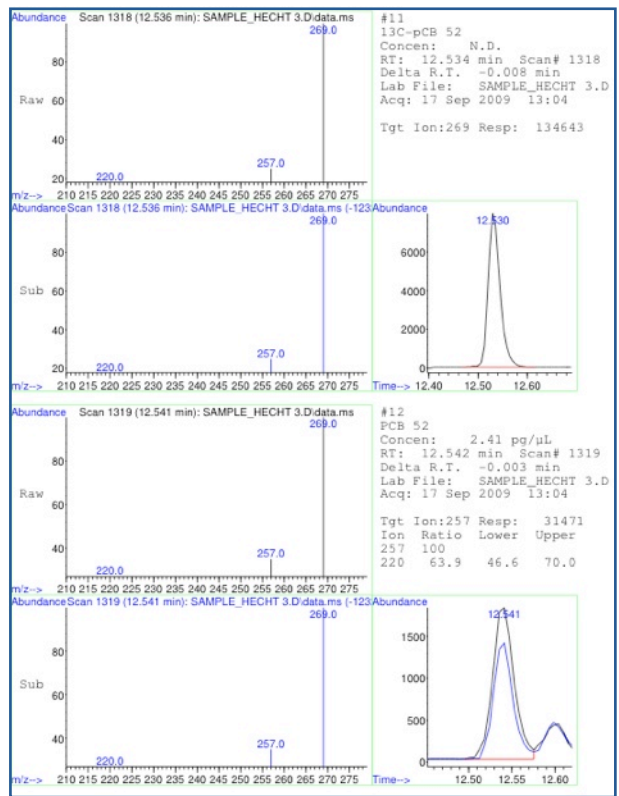


Fig.5: 2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl (PCB 52) in Hechtleber;
berechnete Menge: 2.41 pg/μL
m/z 292 > m/z 257 @ -14 V CE,
m/z 292 > m/z 220 @ -17 V CE

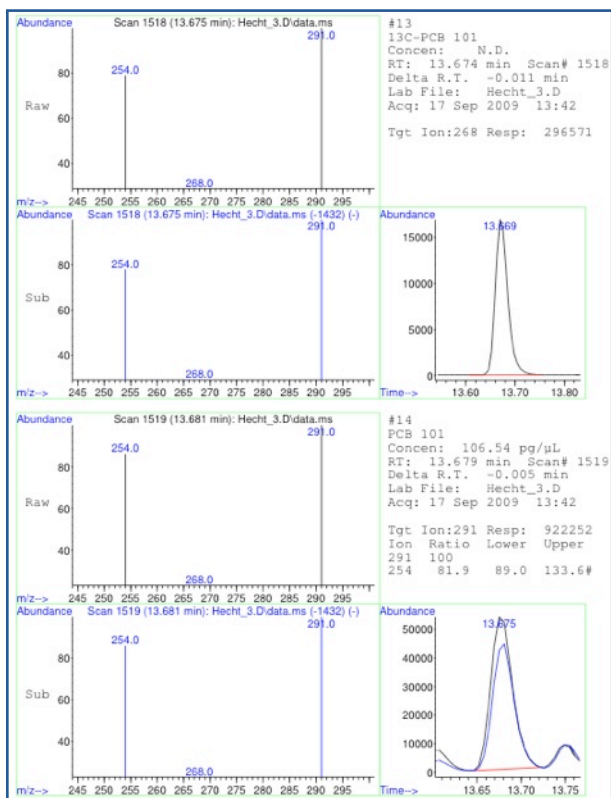


Fig.6: 2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl (PCB 101) in Hechtleber, berechnete Menge: 106.54 pg/μL
m/z 326 > m/z 291 @ -13V CE,
m/z 326 > m/z 254 @ -18V CE

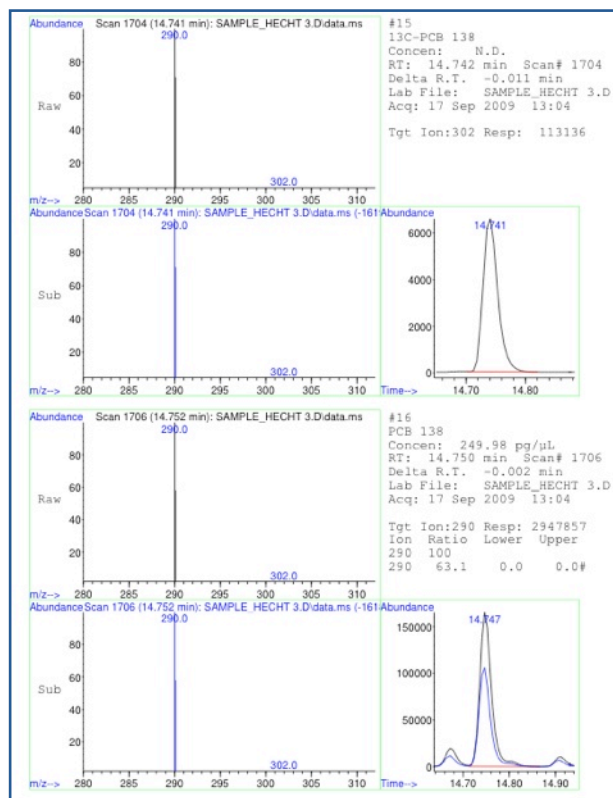


Fig.7: 2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl (PCB 138) in Hechtleber, berechnete Menge: 249.98 pg/μL
m/z 360 > m/z 290 @ -17V CE,
m/z 262 > m/z 290 @ -17V CE

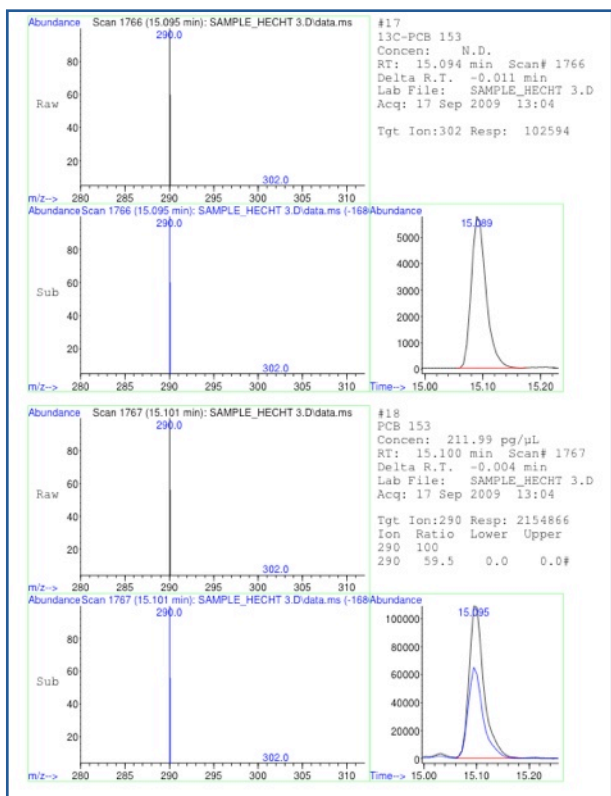


Fig.8: 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl (PCB 153) in Hechtleber, berechnete Menge: 211.99 pg/μL
m/z 360 > m/z 290 @ -17V CE,
m/z 262 > m/z 290 @ -17V CE

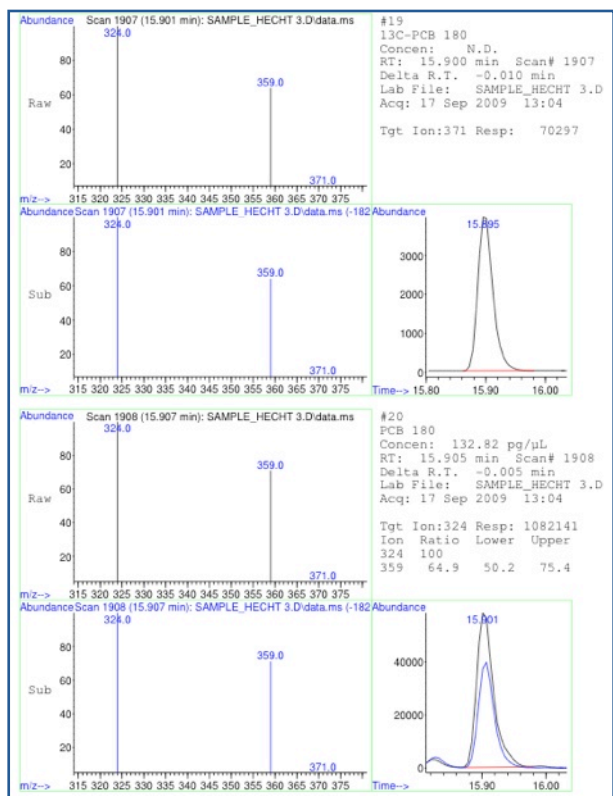


Fig.8: 2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl (PCB 180) in Hechtleber, berechnete Menge: 132.82 pg/μL
m/z 394 > m/z 324 @ -14V CE,
m/z 394 > m/z 359 @ -20V CE

Für die Bestimmung eines jeden PCB-Kongener wurden 2 unterschiedliche SRM-Übergänge, entweder mit unterschiedlichem Precursor- oder unterschiedlichem Produkt-Ion aus dem Chlor-Isotopencluster benutzt. Aufgrund der sehr kurzen Dwellzeiten die das CHROMTECH EVOLUTION Triple Quadrupol GC-MS/MS ermöglicht, sind im Mittel 6 bis 8 Datenpunkte über einen chromatographischen Peak verfügbar, was die zuverlässige Integration und Quantifizierung gestattet. Durch die einzigartige Selektivität und Empfindlichkeit des CHROMTECH EVOLUTION GC-MS/MS Systems werden matrixbedingte Störungen nahezu vollständig eliminiert. Dadurch ist eine genaue und eindeutige Identifizierung und Quantifizierung der PCB Kongenere in niedrigen Konzentrationsbereichen (pg) erst möglich. Die robuste und zuverlässige Ionenquelle in Kombination mit der patentierten CHROMTECH IonRail Kollisionszelle garantieren durch Ihre Wartungsarmut exzellente Analysenergebnisse auch bei langen Probensequenzen.

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\
 Data File : Hecht_3.D
 Acq on : 17 Sep 2009 13:42
 Operator :
 Sample : Hecht µL
 Misc : Hecht leber 2 µL
 ALS vial : 1 Sample Multiplier: 1

Quant Time: Nov 29 08:53:39 2010
 Quant Method : C:\msdchem\1\METHODS\CT_PCB_Q10_ext.M
 Quant Title : PCB
 QLast Update : Thu Sep 17 08:41:08 2009
 Response via : Initial Calibration

Compound	R.T.	QIon	Response	Conc	Units	Dev(Min)	

Target Compounds							Qvalue
1) 13C-1,2,4-Trichlorbenzol	6.290	150	293650	1			
2) 1,2,4-Trichlorbenzol	0.000		0		N.D.		
3) 13C-Hexachlor-1,3-buta...	6.673	194	1074180	1			
4) Hexachlor-1,3-butadien	0.000		0		N.D.		
5) 13C-Pentachlorbenzol	9.435	221	231479	1			
6) Pentachlorbenzol	0.000		0		N.D.		
7) 13C-HCB	10.955	255	400091	1			
8) HCB	10.959	249	48786		3.33 pg/µL#		80
9) 13C-PCB 28	12.079	198	1061618	1			
10) PCB 28	12.083	186	129374		3.59 pg/µL#		9
11) 13C-PCB 52	12.535	269	289337	1			
12) PCB 52	12.541	257	75340		5.78 pg/µL#		68
13) 13C-PCB 101	13.674	268	296571	1			
14) PCB 101	13.679	291	922252		106.54 pg/µL#		66
15) 13C-PCB 138	14.745	302	241803	1			
16) PCB 138	14.754	290	6057482		513.68 pg/µL#		67
17) 13C-PCB 153	15.098	302	218997	1			
18) PCB 153	15.104	290	4411206		374.84 pg/µL#		73
19) 13C-PCB 180	15.902	371	128957	1			
20) PCB 180	15.906	324	1998423		245.28 pg/µL		95

Fig.9: Quantitation Report, PCB in Hechtleber



Fig.10: Das CHROMTECH EVOLUTION Triple Quadrupol GC-MS/MS bietet einzigartige Selektivität und Empfindlichkeit für die Analytik in schwierigster Matrix.