

## Ziele

Seitdem die schwedische Behörde für Lebensmittelsicherheit einen erhöhten Gehalt an Acrylamid (AA) in hitzebehandelten Lebensmitteln entdeckt hat, wurden zahlreiche Lebensmittel wie Backwaren, Kaffee und Kartoffelchips untersucht und nicht unerhebliche Mengen an AA darin gefunden. Aber auch Trinkwasser kann AA enthalten, da Polyacrylamid als Flockungshilfsmittel bei der Aufbereitung verwendet wird. In der EU wurde der Grenzwert von AA in **Trinkwasser** durch die EU98/83 Trinkwasser-Richtlinie auf **0,1 µg/L** gesetzt. Für die Routineanalytik und Überwachung dieses Grenzwertes werden meist GC/MS- oder HPLC/MS-MS-Methoden eingesetzt. Jedoch soll die folgende Methode den Bedarf der Lebensmittelindustrie nach einer schnellen, kosteneffektiveren Analytik decken.

## Ergebnisse und Diskussion

Die neu erarbeitete, planar-chromatographische Methode basiert auf der prä-chromatographischen Derivatisierung von AA mit dem Fluoreszenzmarker Dansulfinsäure (Abb. 1) [1]. Dotierte Trinkwasser-Proben wurden mittels Festphasenextraktion (SPE) extrahiert, die Extrakte auf eine HPTLC-Platte Kieselgel 60 aufgetragen und mit einer methanolischen Lösung an Dansulfinsäure übersprüht. Nach Erhitzen der Platte wurde mit Ethylacetat chromatographiert und nach Fluoreszenzverstärkung mittels Fluoreszenzmessung (FLD) bei 366/>400 nm quantifiziert.

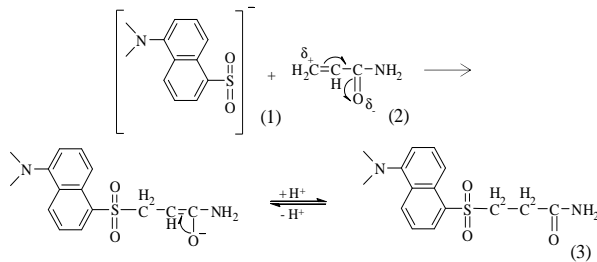


Abb. 1: Reaktion der deprotonierten Dansulfinsäure (1) mit Acrylamid (2) zu 3-Dansylpropanamid (3).

Das Derivatisierungsprodukt 3-Dansylpropanamid (DPA) wurde durch HPTLC/ESI-MS-Messungen identifiziert (Abb. 2). Dabei wurde ein verbessertes Extraktionsinterface genutzt [2], um den Analyten direkt von der HPTLC-Glasplatte zu eluieren. Zusätzlich erfolgten Messungen mittels DART-TOF/MS.

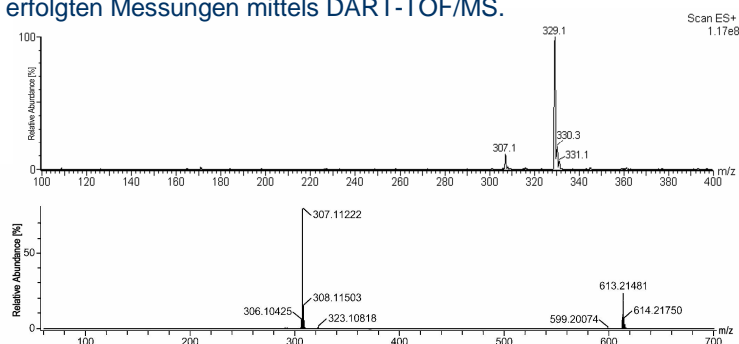


Abb. 2: Oben HPTLC/ESI-MS-Spektrum von 3-Dansylpropanamid mit  $m/z$  307  $[M+H]^+$  und 329  $[M+Na]^+$ . Unten DART-TOF/MS Spektrum mit  $m/z$  307  $[M+H]^+$  und 613  $[2M+H]^+$ .

Falls notwendig kann vor dem Extraktionsschritt N,N-Dimethylacrylamid als interner Standard hinzugefügt werden, um die Leistungsgüte der Probenvorbereitung sicherzustellen. Die Reaktionsprodukte von AA und N,N-Dimethylacrylamid sind deutlich voneinander getrennt ( $R_s = 1.3$ ). Zur Kalibrierung über die Wiederfindungsfunktion wurde ultrareines Wasser mit AA und internem Standard dotiert und analog aufgearbeitet. Die errechnete Nachweisgrenze lag bei 0,025 µg/L (S/N 3).

Die Wiederholbarkeit und die durchschnittliche Reproduzierbarkeit in Matrix (RSD,  $n = 3$  bei 3 verschiedenen Konzentrationsstufen) ergaben 4,8 % bzw. 11,0 %. Im Arbeitsbereich von 0,1 bis 0,4 µg/L ergab die lineare Regression einen Korrelationskoeffizienten von  $r > 0,9918$  (Abb. 3). Die mittlere Wiederfindung von 97 % (über I.S. korrigiert) war sehr gut.

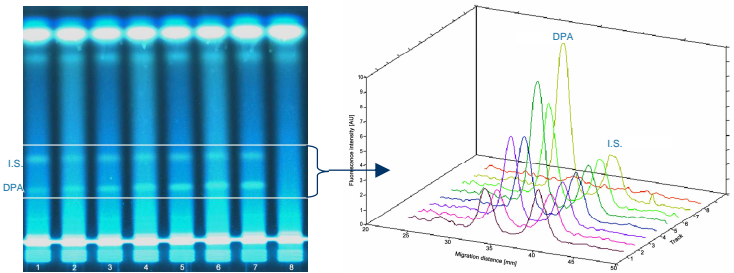


Abb. 3: Links Abbildung einer HPTLC-Platte mit Kalibrationsstandards von 0,1 bis 0,4 µg/L (Bahn 1, 3, 5, 7), Trinkwasserproben dotiert mit 0,1 bis 0,3 µg/L AA (2, 4, 6) und einer Blindprobe (8). Fluoreszierende Zonen von 3-Dansylpropanamid (DPA) und 3-Dansyl-N,N-dimethylpropanamid (I.S.) sind innerhalb des markierten Bereichs sichtbar. Rechts Fluoreszenzmessung bei 366/>400 nm der Bahnen innerhalb des markierten Bereichs.

Die Leistungsfähigkeit wurde anhand von unterschiedlich stark dotierten Grundwasserproben durch einen Methodenvergleich zwischen HPLC/MS-MS und der neu entwickelten HPTLC/FLD-Methode untersucht. Die ermittelten Ergebnisse zeigten eine gute Übereinstimmung im Ultra-Spurenbereich.

	Grundwasser mit AA [µg/L] dotiert	HPLC-MS/MS AA [µg/L]	HPTLC/FLD AA [µg/L]
Probe 1	-	< LOQ	< LOQ
Probe 2	0.05	0.07	0.09
Probe 3	0.15	0.18	0.24
Probe 4	0.50	0.59	0.60

## Zusammenfassung

Die HPTLC/FLD-Methode ist im Vergleich zu den bisherigen Methoden zur Bestimmung von AA in Trink- und Grundwasser eine kostengünstige, selektive und schnelle Alternative. Der Methodenvergleich mit der HPLC/MS-MS lieferte vergleichbare Ergebnisse und belegte die Genauigkeit der neuen Methode im Ultra-Spurenbereich.

### Danksagung

Dank an die Landesstiftung Baden-Württemberg (Projekt-Nr. P-LS-E2/25), an CAMAG, Berlin, und an Merck, Darmstadt für die gewährte Unterstützung.

### Literatur

- A. Alpmann, G. Morlock, in Einreichung
- A. Alpmann, G. Morlock, Anal Bioanal Chem 386 (2006) 1543-1551