

Entwicklung und Anwendung einer SBSE-TD/GC/MS- Methode zur Bestimmung von Weichmachern und Antioxidantien in Getränken

Der Fakultät für Naturwissenschaften
Department Chemie
der Universität Paderborn

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Chemie
Dr. rer. nat.

vorgelegte Dissertation

von
Dipl.-Chem. Manuel Ewe
aus Paderborn

Paderborn 2012

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2007 bis September 2010 an der Universität Paderborn im Fach Anorganische und Analytische Chemie (Department Chemie, Fakultät für Naturwissenschaften) in Kooperation mit der Faethe Labor GmbH Paderborn unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Grote angefertigt.

Veröffentlichung im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit

M. Ewe, C. Sprenger, M. Grote; Entwicklung und Anwendung einer SBSE-TD-GC/MS-Methode zum Nachweis von Kontaminationen mit Weichmachern und Antioxidantien in Getränken; 39. Deutscher Lebensmittelchemikertag 2010, Stuttgart-Hohenheim, 20.-22. September 2010; Posterpräsentation; Tagungsband S. 74

M. Ewe; Entwicklung und Anwendung einer SBSE-TD-GC/MS-Methode zum Nachweis von Kontaminationen mit Weichmachern und Antioxidantien in Getränken; GDCh-Fortbildung: Fruchtsäfte, fruchtsafthaltige Getränke: Technologie, Untersuchung und Beurteilung; 21. – 23. September 2011; Paderborn; Vortrag

1. Referent: Herr Prof. Dr. M. Grote

(Department Chemie; Anorganische und Analytische Chemie)

2. Referent: Herr Prof. Dr. W. Bremser

(Department Chemie; Technische Chemie)

Eingereicht am: 21.05.2012

Tag der mündlichen Prüfung: 06.07.2012

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. Grote für die interessante Themenstellung, die stete Diskussionsbereitschaft und die engagierte Betreuung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. W. Bremser danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferates.

Herrn Dr. C. Sprenger, Geschäftsführer der Faethe Labor GmbH, danke ich für die firmeninterne Betreuung im Rahmen dieses Forschungsprojektes.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises, insbesondere Dr. Mareike Busse, Dr. Reinhard Michel, Dr. Didem Hanim Meriç sowie Farzana Chowdhury und Rodica Knaup möchte ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die stete Hilfsbereitschaft meinen Dank aussprechen.

Meinen Eltern danke ich, dass sie mich während meiner Studienzeit geduldig und nach Kräften unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Formelzeichen	III
Abkürzungen und Einheiten :	VI
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Primärverpackungen für Getränke	6
2.1 Getränkeflaschen aus PET	6
2.1.1 Eigenschaften von PET	9
2.1.2 Herstellung von PET	9
2.1.3 PET-Recycling	11
2.2 Vergleich Glasflasche / PET-Flasche	12
2.3 Kartonverpackungen für Getränke	13
3 Migration von Substanzen aus der Verpackung in das Lebensmittel	14
3.1 Weichmacher	15
3.1.1 Produktion und Verwendung von Weichmachern	17
3.1.2 Phthalat-Weichmacher („Phthalate“).....	19
3.1.3 Weitere Weichmacher	27
3.2 Antioxidantien	30
3.3 Weitere migrationsfähige Substanzen in Kunststoffen	32
3.4 Gesetzliche Regelungen zur Migration	33
3.5 Fazit.....	34
4 Methoden zur Bestimmung von migrierten Substanzen in Lebensmitteln	35
4.1 Migrationsuntersuchungen	35
4.2 Analytik von Getränken auf bestimmte Substanzen	36
4.3 Fazit.....	40
5 Ergebnisse und Diskussion	42
5.1 Untersuchungsmethodik der SBSE-GC/MS.....	42
5.1.1 Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE).....	42
5.1.2 Gaschromatographie	49
5.1.3 Massenspektrometrie.....	51
5.2 Methodenentwicklung.....	58
5.2.1 Auswahl der Analyten.....	58
5.2.2 Auswahl der Analytischen Säule	58

5.2.3	Geräteparameter (Thermodesorption-Injektionssystem und GC)	60
5.2.4	Kontaminationsproblematik	62
5.2.5	Reinigung des Arbeitsmaterials	66
5.2.6	Optimierung der Twister®-Extraktion wässriger Proben.....	68
5.2.7	Quantifizierung der Analyten	70
5.2.8	Zusammenfassung der Probenvorbereitung für wässrige Proben	72
5.2.9	Validierung der Extraktionsmethode für Mineralwasser	73
5.3	Untersuchung von Mineralwässern.....	79
5.3.1	Mineralwässer aus Glasflaschen.....	80
5.3.2	Mineralwasser aus PET-Flaschen.....	82
5.3.3	Mineralwasser aus Tetra Pak.....	86
5.3.4	Fazit.....	86
5.4	Untersuchung von Fruchtsaftgetränken.....	87
5.4.1	Analysenergebnisse der Fruchtsaftuntersuchungen	92
5.4.2	Fazit.....	96
5.5	Untersuchung der Flaschendeckel.....	96
5.5.1	Analyse von PE-Deckeln für Einweg-PET-Flaschen	96
5.5.2	Analyse von Dichtscheiben aus Deckeln für Mehrweg-Flaschen	98
5.5.3	Analyse der Dichtmasse aus Metalldeckeln für Mehrweg-Flaschen	99
5.5.4	Fazit.....	100
5.6	Untersuchung von Verbundstoffverpackungen (ELOPAK / Tetra Pak).....	100
5.7	Untersuchung von PET-Material.....	102
5.7.1	Thermische Desorption von PET – Probenvorbereitung und Geräteparameter	102
5.7.2	Weichmacherbefunde in PET-Flaschen	104
5.7.3	Klassifizierung der PET-Materialien	106
5.7.4	Chemometrische Auswertung der Analysendaten.....	116
6	Zusammenfassung	119
7	Literaturverzeichnis	122
A	Anhang.....	143
A.1	Eigenschaften von Weichmachern	144
A.2	Produktions- und Verbrauchsmengen von Weichmachern	151
A.3	TDI- und SML-Werte	155
A.4	Medienreaktionen zu Weichmacherfunden in Alltagsgegenständen	158
A.5	Validierung	160
A.6	Experimentelles	176

Formelzeichen

a	Ordinatenabschnitt der linearen Kalibrierfunktion bzw. der Kalibrierfunktion 2. Grades
α	Signifikanzniveau
b	Steigung der linearen Kalibrierfunktion bzw. Regressionskoeffizient des linearen Gliedes der Kalibrierfunktion 2. Grades
β	Phasenverhältnis der wässrigen Phase zur PDMS-Phase
c	Regressionskoeffizient des quadratischen Gliedes der Kalibrierfunktion 2. Grades bzw. Achsenabschnitt im Ausdruck für die Reststandardabweichung (Erfassungsgrenze und -vermögen, DIN 11843-2)
c_{PDMS}	Konzentration des Analyten in der PDMS-Phase
c_W	Konzentration des Analyten in der wässrigen Phase
d	Steigungsfaktor im Ausdruck für die Reststandardabweichung (Erfassungsgrenze und -vermögen, DIN 11843-2)
d_i	Residuum
DS^2	Differenz der Abweichungsquadratsummen (Varianzen)
δ	Nichtzentralitäts-Parameter der nicht zentralen t-Verteilung
Δ_{oi}	Differenz zur Durchführung des Kolmogorov-Smirnov-Tests
Δ_{ui}	Differenz zur Durchführung des Kolmogorov-Smirnov-Tests
ε_{ij}	Durch Probennahme-, Vorbereitungs- und Messabweichungen der i-ten Kalibrierstufe und der j-ten Vorbereitung zu berücksichtigende Zufallskomponente
f_1, f_2	Freiheitsgrade
i	Laufende Nummer der Konzentrationsstufen (1, 2, ..., N) bzw. Messwert einer Reihe (Kolmogorov-Smirnov-Test)
j	Laufende Nummer der Analysen je Konzentrationsstufe x_i (1, 2, ..., J)
J	Anzahl der Analysen je Konzentrationsstufe x_i
K	Anzahl der Aufarbeitungen je Analysenprobe (Erfassungsgrenze und -vermögen, DIN 11843-2)
$K_{O/W}$	Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient
$K_{PDMS/W}$	Verteilungskoeffizient zwischen PDMS-Phase und wässriger Phase
m_{PDMS}	Masse des von der PDMS-Phase extrahierten Analyten
m_W	Masse des in der wässrigen Phase verbliebenen Analyten
$m_{W,0}$	Ausgangsmasse des Analyten in der wässrigen Phase
N	Anzahl der Konzentrationsstufen bzw. Anzahl der Werte bei der Berechnung von r_M (Grubbs-Test) bzw. Anzahl der Werte einer Messreihe (Kolmogorov-Smirnov-Test)
N_{A1}	Anzahl der Kalibrierpunkte inkl. ausreißerverdächtigem Wert (Ausreißer-F-Test)

N_{A2}	Anzahl der Kalibrierpunkte ohne ausreißerverdächtigem Wert (Ausreißer-F-Test)
P	Signifikanzniveau
PW	Prüfwert zur Durchführung des F- bzw. Grubbs-Tests
q	Anzahl der Iterationsschritte (0, 1, 2, ...)
Q	Quadratsumme zur Berechnung der Koeffizienten für die Regressionskurve 2. Grades
R	Wiederfindung
s	Standardabweichung einer Messreihe
s_1^2	Varianz der Messwerte bei kleinster Kalibrierkonzentration (Test auf Varianzenhomogenität)
s_i	Standardabweichung für Messwerte der i-ten Konzentrationsstufe
s_i^2	Varianz der Messwerte für Analysen der Konzentrationsstufe x_i
s_N^2	Varianz der Messwerte bei größter Kalibrierkonzentration (Test auf Varianzenhomogenität)
S_{xxw}	Gewichtete Summe der Abweichungsquadrate
s_{y1}	Reststandardabweichung der linearen Kalibrierfunktion
s_{y2}	Reststandardabweichung der quadratischen Kalibrierfunktion
s_{yA1}	Reststandardabweichung mit ausreißerverdächtigem Wert (Ausreißer-F-Test)
s_{yA2}	Reststandardabweichung ohne ausreißerverdächtigem Wert (Ausreißer-F-Test)
$\hat{\sigma}_{qi}$	Standardabweichung zu x_i im q -ten Iterationsschritt
T	Hilfswert für die gewichtete lineare Regressionsanalyse
V_{PDMS}	Volumen der PDMS-Phase
V_W	Volumen der wässrigen Phase
w_i	Gewichtsfaktor zu x_i
\hat{w}_{qi}	Gewichtsfaktor zu x_i im q -ten Iterationsschritt
x_1	Konzentration der niedrigsten Kalibrierstufe bzw. Messwerte aus einer Messreihe (Kolmogorov-Smirnov-Test)
x_c	Wert der Erfassungsgrenze
x_d	Wert des Erfassungsvermögens
x_i	Konzentration der i-ten Kalibrierstufe
x_N	Konzentration der höchsten Kalibrierstufe
\bar{x}	Arithmetischer Mittelwert aller x_i
y_c	Wert der Erkennungsgrenze
y_i	Messwert der Konzentrationsstufe x_i
y_i^*	Ausreißerverdächtigem Wert mit der größten Abweichung zu \bar{y}_i (Grubbs-Test)
y_{ij}	j-ter Messwert der i-ten Kalibrierstufe

\bar{y}	Arithmetischer Mittelwert aller y_i
\bar{y}_i	Arithmetischer Mittelwert der Messwerte y_{ij} der Konzentrationsstufe x_i
\hat{y}_i	Über die Kalibrierfunktion berechneter Messwert zur Standard-Konzentration x_i
z_i	z-Transformierter Wert x_i einer Messreihe (Kolmorov-Smirnov-Test)

Abkürzungen und Einheiten

°C	SI-Einheit „Grad Celsius“
μ	SI-Präfix „Mikro“ (10 ⁻⁶)
2,4-DTBP	2,4-Di- <i>tert</i> -butylphenol
a	Jahr
allg.	allgemein
AS	Apfelsaft
ASNT	Apfelsaft, naturtrüb
ATBC	Acetyltributylcitrat
BBzP	Butylbenzylphthalat
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
BG	Bestimmungsgrenze
BHA	Butylhydroxyanisol
BHET	Bis(hydroxyethyl)terephthalat
BHT	Butylhydroxytoluol
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CID	Collision Induced Dissociation
CVUA	Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt
d. h.	das heißt
DAIP	Diallylphthalat
DBP	Dibutylphthalat
DBzP	Dibenzylphthalat
DCHP	Dicyclohexylphthalat
DEHP	Di-(2-ethylhexyl)phthalat
DEP	Diethylphthalat
DHP	Dihexylphthalat
DHpP	Diheptylphthalat
DiDcP	Di- <i>iso</i> -decylphthalat
DINCH	Di- <i>iso</i> -nonyl-1,2-cyclohexandicarbonsäure
DiNP	Di- <i>iso</i> -nonylphthalat
DMP	Dimethylphthalat
DMPP	Di-(2-methylpropyl)phthalat
DMT	Dimethylterephthalat
DOP	Di- <i>n</i> -octylphthalat
DPeP	Dipentylphthalat

DPhP	Diphenylphthalat
DPP	Dipropylphthalat
ECD	Electron Capture Detector
EG	Erfassungsgrenze / Europäische Gemeinschaft
EFG	Erfrischungsgetränk
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESBO	Epoxydiertes Sojabohnenöl
EU	Europäische Union
EVOH	Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer
FID	Flammenionisationsdetektor
g	Gramm
gsc	gas solid chromatography
glc	gas liquid chromatography
GC	Gaschromatographie
h	Stunde
HDMSO	Hexamethyldisiloxan
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
HS	Headspace (Probenaufgabe)
inkl.	inklusive
IS	Interner Standard
k	SI-Präfix „Kilo“ (10^3)
k. A.	Keine Angabe
KAS	Kaltaufgabesystem
KG	Körpergewicht
kg	SI-Basiseinheit „Kilogramm“
L	Liter
m	SI-Basiseinheit „Meter“
m	SI-Präfix „Milli“ (10^{-3})
m/V	Masse/Volumen-Verhältnis
m/z	Masse/Ladungs-Verhältnis
Mrd.	Milliarden
MS	Massenspektrometrie
n	SI-Präfix „Nano“ (10^{-9})
NMR	nuclear magnetic resonance
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NWG	Nachweisgrenze

ODS	Orangendirektsaft
ON	Orangennektar
OS	Orangensaft
OTT	Open Tubular Trap
p	SI-Präfix „Piko“ (10^{-12})
Pa	SI-Einheit „Pascal“
PDMS	Polydimethylsiloxan
PET	Polyethylenterephthalat
PVC	Polyvinylchlorid
PVdC	Polyvinylidenchlorid
SBP	Monobutylphthalat
SBSE	Stir Bar Sorptive Extraction
SBzP	Monobenzylphthalat
SIM	Single Ion Monitoring
SPE	Solid Phase Extraction
SPME	Solid Phase Micro Extraction
SSP	solid state polymerization
t	Tonne (10^3 kg)
TD	Thermodesorption
TDI	Tolerable Daily Intake
TDU	Thermal Desorption Unit
TIC	Total Ion Current
UPM	Umdrehungen pro Minute
usw.	und so weiter
UV	Ultraviolett bzw. Ultraviolett-detektor (in Kombination mit HPLC)
v. u. Z.	vor unserer Zeitrechnung
V/V	Volumen/Volumen-Verhältnis
VE	vollentmineralisiert
vgl.	vergleiche
VOC	Volatile Organic Compound
z. B.	zum Beispiel

1 Einleitung und Zielsetzung

Der Mensch benötigt pro Tag etwa 2,5 L Flüssigkeit, welche er durch Getränke und Nahrung zu sich nimmt. Geschieht das nicht in einem ausreichenden Maß, so kann dies zu körperlichen Beeinträchtigungen, wie Schwindelgefühl, Durchblutungsstörungen, Erbrechen oder Muskelkrämpfen führen. Schon ab 3 % Wasserdefizit der Gesamtkörperflüssigkeit kommt es zu einem Rückgang der Speichelsekretion und Harnproduktion. Das Defizit kann zu einer Beeinträchtigung der physischen Leistungsfähigkeit führen. Ab 20 % Wasserdefizit besteht Lebensgefahr [1]. Getränke, besonders Wasser, sollten daher von hoher Qualität und frei von Kontaminationen sein.

Im Jahr 2008 wurden in Deutschland 31,78 Mrd. L Getränke verbraucht. Mineralwasser stellt mit einem Verbrauch von 13,13 Mrd. L das größte Getränke-segment dar, gefolgt von Erfrischungsgetränken mit 11,43 Mrd. L. Von Bier, Biermischgetränken und anderen alkoholischen Mischgetränken wurden 7,22 Mrd. L konsumiert. Abbildung 1-1 zeigt die Entwicklung von 2004 bis 2008 des Getränkeverbrauchs in Deutschland [2].

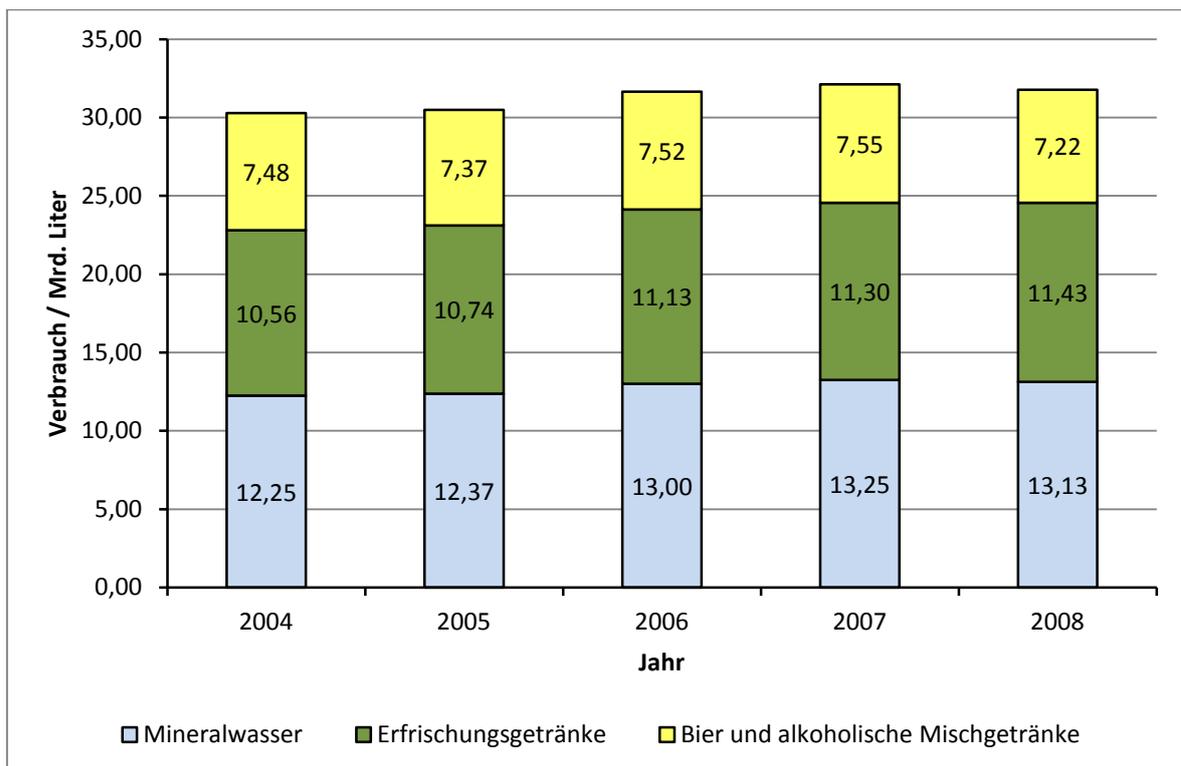


Abbildung 1-1: Entwicklung des Getränkeverbrauchs in Deutschland (2004-2008) [2].

Von den im Jahr 2008 verbrauchten 11,43 Mrd. L Erfrischungsgetränke entfallen 63 % (7,24 Mrd. L) auf Limonaden und Bittergetränke, 25 % (2,85 Mrd. L) auf Fruchtsaftgetränke sowie 12 % (1,34 Mrd. L) auf Eistee, Sport- und sonstige Getränke (Abbildung 1-2) [2].

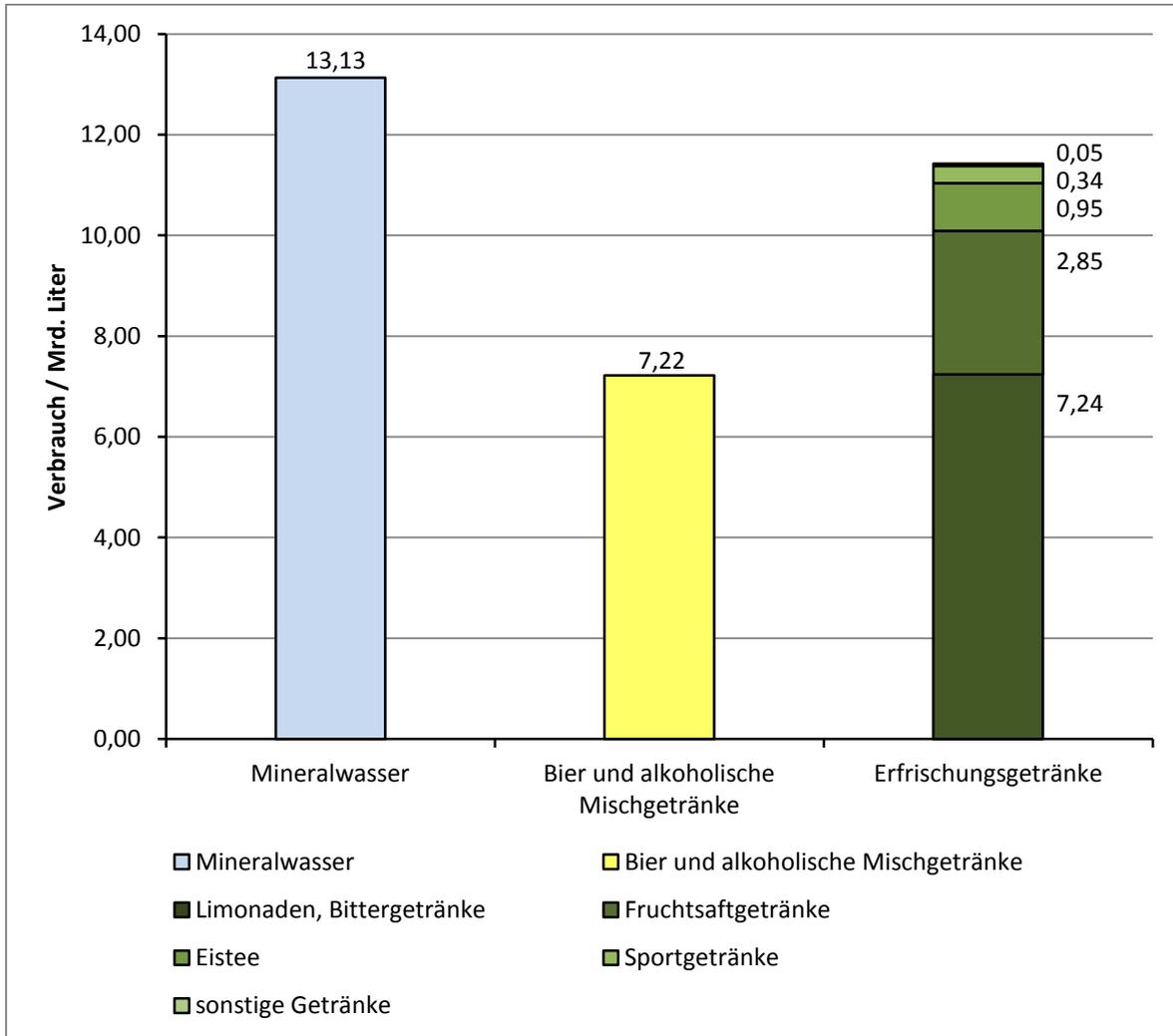


Abbildung 1-2: Getränkeverbrauch 2008, mit Aufschlüsselung Erfrischungsgetränke (in Mrd. Litern) [2].

Während der Getränkeverbrauch in den letzten Jahren mengenmäßig annähernd konstant geblieben ist, hat sich im Bereich der Getränkeverpackungen ein Wandel vollzogen (vgl. Abbildung 1-3). Der Trend geht heute eindeutig zu Einweg-Kunststoffflaschen. In den fünf Jahren von 2004 bis 2008 nahm der Anteil an dieser Art der Getränkeverpackung um ca. 20 % zu (2004: 25,5 %, 2008: 45,6 %). Am stärksten abgenommen, um ca. 15 %, hat der Anteil an Mehrweg-Glasflaschen (2004: 48,4 %, 2008: 33,7 %). Auch die Mehrweg-Kunststoffflasche ist in ihrem Anteil um ca. 3 % gesunken (2004: 17,8 %, 2008: 15,0 %), ebenso wie der Getränkekarton (2004: 4,6 %, 2008: 1,8 %).

2008: 2,8 %). Der Anteil an Getränkedosen liegt relativ stabil bei etwa 2 %. Nahezu unbedeutend sind Einweg-Glas und sonstige Einwegverpackungen mit einem Anteil von zusammen 1 % [2].

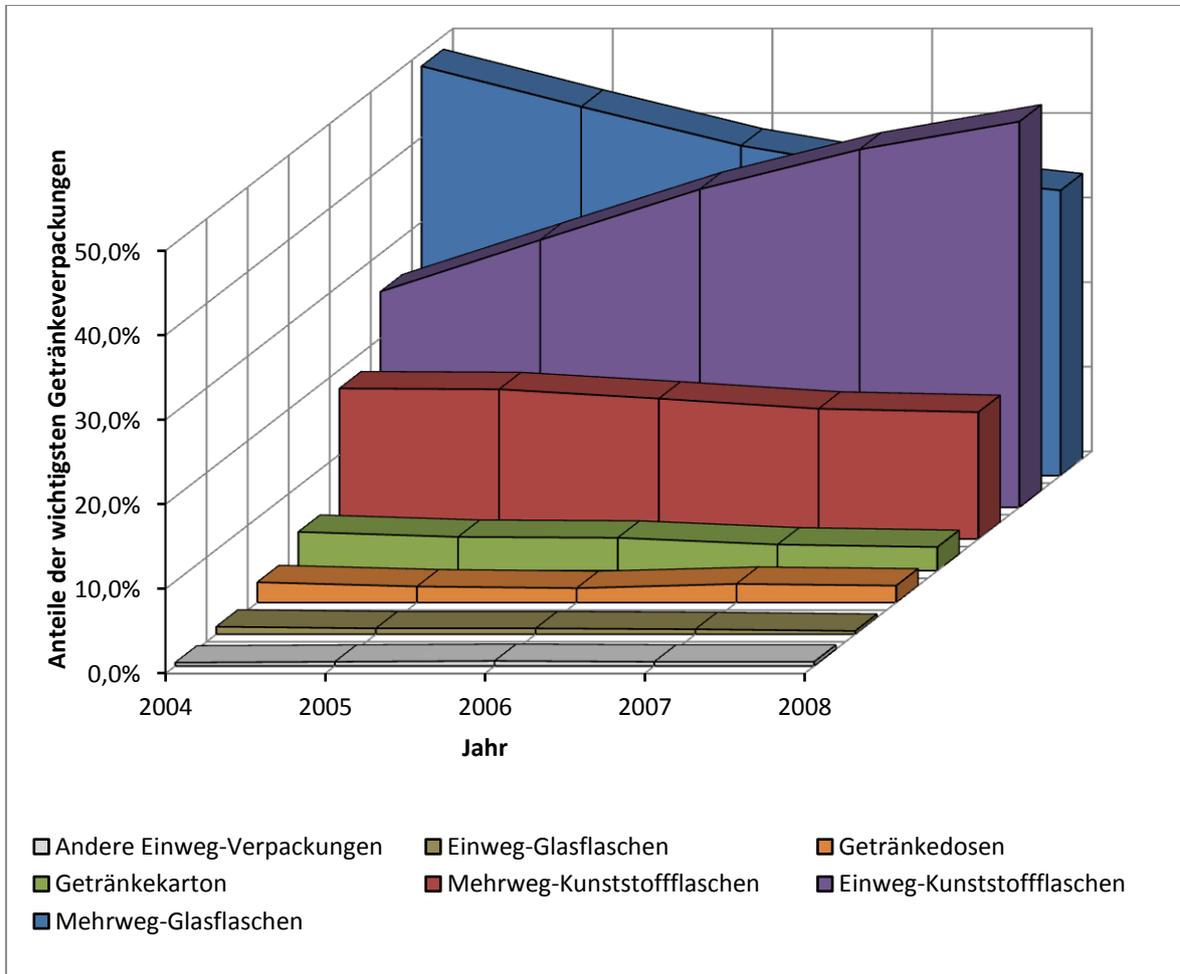


Abbildung 1-3: Anteile der wichtigsten Verpackungen am Getränkeverbrauch in Deutschland für die Jahre 2004-2008 [2].

Den Vorteilen von PET-Flaschen, wie Leichtigkeit und Bruchfestigkeit, gegenüber den deutlich schwereren und bruchgefährdeteren Glasflaschen, stehen durch Migration verursachte Befunde von möglicherweise hormonell wirksamen Substanzen [3], Antimon [4] oder Acetaldehyd [5–8] in dem abgefüllten Getränk, gegenüber. Allerdings können auch aus Glasflaschen Substanzen in das abgefüllte Getränk übergehen, z. B. Blei aus dem Glas [9], oder Antioxidantien oder Weichmacher aus Deckeldichtungen [10, 11].

Migration von Substanzen aus Verpackungen in Lebensmittel, kann zu gesundheitlichen Risiken für die Verbraucher führen. In Deutschland informiert das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) über mögliche, identifizierte und bewertete Risiken [12]. Mehrfach wurden bereits Bewer-

tungen, Informationen und Stellungnahmen über die Migration von Phthalat-Weichmachern in verschiedene Lebensmittel vom BfR publiziert [10, 13–17], denn Phthalate stehen im Verdacht bzw. gelten erwiesenermaßen als gesundheitsschädlich für den Menschen [14, 18]. Ihre akute Toxizität wird zwar als gering eingestuft [14, 19], eine Exposition über einen längeren Zeitraum kann aber, zumindest im Tierversuch, zu Schädigungen von inneren Organen und zu Fertilitäts- und Reproduktionsstörungen führen [14, 20, 21].

Daher werden zur Identifizierung von Substanzen, die aus der Verpackung in das Lebensmittel übergegangen sind, empfindliche analytische Methoden benötigt. Besonders für den Nachweis von Kontaminationen mit den ubiquitär vorkommenden Phthalat-Weichmachern, sind einfache und effektive Methoden der Probenvorbereitung, bestehend aus möglichst wenigen Arbeitsschritten (Minimierung des Risikos der Verunreinigung der Probe) notwendig.

Das Ziel dieser Arbeit war deshalb die Entwicklung einer einfachen und leistungsstarken Analyse-methode, um die Kontamination von Mineralwasser mit Weichmachern, insbesondere Phthalaten, und Antioxidantien nachzuweisen und deren Gehalt, auch im Spurenbereich $> 0,01 \mu\text{g/L}$, sicher zu quantifizieren. Desweiteren sollte die entwickelte Methode auch auf andere Getränke (Fruchtsäfte) übertragen und bei Bedarf um weitere Analyten erweitert werden.

Bisher übliche extraktive Methoden der Probenvorbereitung benötigen erhebliche Mengen Lösemittel (Flüssig-Flüssig-Extraktion) oder Lösemittel zur Desorption der Analyten von einem festen Sorbens (Festphasenextraktion). Hinzu kommen der teilweise beträchtliche Zeitaufwand sowie der Kontakt der Probe mit zahlreichen Laborgefäßen und Apparaturen, wodurch die Gefahr einer Kontamination (der Probe) erhöht wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher zur Extraktion der Analyten aus Mineralwässern und Fruchtsäften eine Methode entwickelt, die auf der relativ neuen Technik der Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) basiert. Durch die Kopplung eines GC/MS-Systems mit einer speziellen Thermo-Desorptions-Injektoreinheit (SBSE-TD-GC/MS) werden die Analyten ohne die Verwendung eines Lösemittels (potentielle Kontaminationsquelle) in das GC/MS-System überführt. Dies ermöglicht prinzipiell eine hohe Nachweisempfindlichkeit bei einer einfachen und schnellen Probenvorbereitung. Es ist zu prüfen, ob die entwickelte SBSE-TD-GC/MS-Methode routinemäßig zur sicheren Identifizierung und Quantifizierung von Kontaminanten, insbesondere Weichmachern, anwendbar ist.

Um eine Belastung von PET-Flaschenmaterial mit Weichmachern zu erkennen, sollte PET mit dem TD-GC/MS-System direkt thermisch desorbiert und analysiert werden. Die chromatographischen und massenspektrometrischen Daten können außerdem für die chemometrische Auswertung

verwendet werden, wodurch theoretisch eine Klassifizierung unterschiedlicher PET-Materialien ermöglicht wird.

2 Primärverpackungen für Getränke

2.1 Getränkeflaschen aus PET

Polyethylenterephthalat (PET) ist ein vielseitig einsetzbares Material. Neben seiner Verwendung als Flaschenmaterial von der Getränkeindustrie, wird es auch in elektrischen Geräten, Haushaltswaren, Automobilprodukten, im Sportbedarf und von der Textilindustrie eingesetzt [22, 23]. Wie in Kapitel 1 bereits erwähnt, nimmt die Bedeutung von PET als Material zur Herstellung von Getränkeflaschen in den letzten Jahren stetig zu. Aktuellen Zahlen von 2010 zufolge [24], wurden 41,8 % der Deutschen Mineralwässer in PET-Einweg-Flaschen und 21,6 % in PET-Mehrweg-Flaschen abgefüllt. Weitere 10,2 % entfallen auf PET-Cycle-Flaschen. Das sind PET-Einweg-Flaschen in einem eigenen Recyclingkreislauf zur Wiedergewinnung des PET-Rohstoffs, welcher in die Produktion neuer PET-Flaschen einfließt [25].

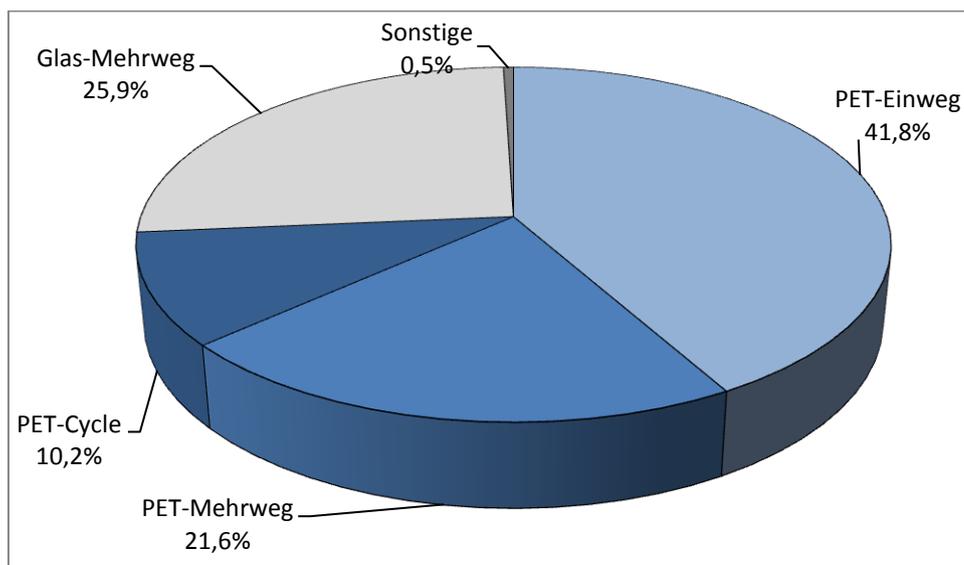


Abbildung 2-1: Anteile der Primärverpackungen für Mineralwasser (2010) [24].

Als Vorteile der PET-Flasche gegenüber einer Glasflasche sind das deutlich geringere Gewicht und die Bruchsicherheit zu nennen. Nachteilig ist die Gasdurchlässigkeit, sowohl aus, als auch in die Flasche, wodurch das Mindesthaltbarkeitsdatum von in PET-Flaschen abgefüllten Getränken geringer ist, als in Glasflaschen [26, 27]. Im Bereich der Mineralwässer stellt auch das Acetaldehyd, welches als Nebenprodukt der PET-Polymerisation anfällt, ein Problem dar, da es in sehr geringen Konzentrationen zu Geschmacksbeeinträchtigungen führen kann [8, 28].

Um diesen Nachteilen entgegen zu wirken, gibt es verschiedene Ansätze:

Multilayer-PET-Flaschen

Eine Multilayer-PET-Flasche besteht aus zwei oder mehr Schichten PET-Material, die auch eine Zwischenschicht aus einem anderen Kunststoff umschließen können. Ein Beispiel ist die Verwendung von Nylon 6 (Polyamid 6) als Zwischenschicht, das als passive Barriere dient und den Sauerstofftransport in, und den Kohlendioxidtransport (bei karbonisierten Getränken) aus der Flasche, verlangsamt. Allerdings reichen die Barriereeigenschaften einer solchen passiven Sperrschicht für sehr sauerstoffempfindliche Getränke, wie z. B. Bier, nicht aus [26, 27, 29].

PET-Additive

Dem PET-Material können Sauerstofffänger (Oxygen-Scavenger) zugesetzt werden, die dafür sorgen, dass in das PET-Material eindringender Sauerstoff chemisch gebunden wird. Diese aktive Barriere verliert aber nach einer gewissen Zeit, seine Wirkung, da das Additiv verbraucht wird. Auch ein mehrschichtiger Aufbau mit einer aktiven und einer passiven Sperrschicht ist möglich [26, 29, 30].

Ein bekannter Sauerstoffblocker ist Amosorb®. Er wurde ursprünglich von der Firma BP entwickelt. Über die Zusammensetzung ist nicht viel bekannt. Es soll einen auf Kobalt basierenden Katalysator enthalten [29]. In einem von BP angemeldeten Patent „Zero oxygen permeation plastic bottle for beer and other applications“ [31] wird ein Sauerstofffängersystem aus Blockcopolykondensaten, welches überwiegend aus Polykondensatsegmenten und einem gewissen Anteil sauerstoffbindenden Polyolefinoligomersegmenten besteht, beschrieben. Als bevorzugtes Polyolefinoligomer wird Polybutadien genannt, welches schnell mit Sauerstoff reagieren soll, besonders in der Anwesenheit eines Übergangsmetallkatalysators, wie zum Beispiel Kobalt. Kobalt wird bei der Herstellung als Kobaltoktanoat eingesetzt.

Andere Additive, z. B. Anthranilamid (2-Aminobenzamid) [32], verhindern, dass Acetaldehyd aus dem PET-Material in das Getränk übergeht. Das Anthranilamid reagiert chemisch mit dem Acetaldehyd und bindet es [33]. Durch ¹H NMR-Spektrometrie und massenspektrometrische Untersuchungen konnte MROZINSKI [34] zeigen, dass folgende Reaktion zwischen Anthranilamid und Acetaldehyd stattfindet (Abbildung 2-2):

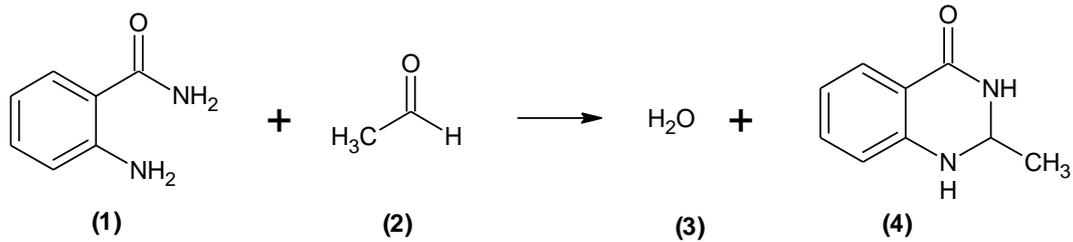


Abbildung 2-2: Reaktion von Anthranilamid (1) mit Acetaldehyd (2) zu Wasser (3) und 2-Methyl-2,3-dihydro-1H-chinolin-4-on (4) [34].

Außerdem fanden sich Hinweise, dass eine Folgereaktion (Abbildung 2-3) stattfinden kann. MROZINSKI vermutet, dass für diese Reaktion eine erhöhte Temperatur und die Anwesenheit eines Katalysators erforderlich sind, also Bedingungen, die während der PET-Herstellung vorliegen könnten.

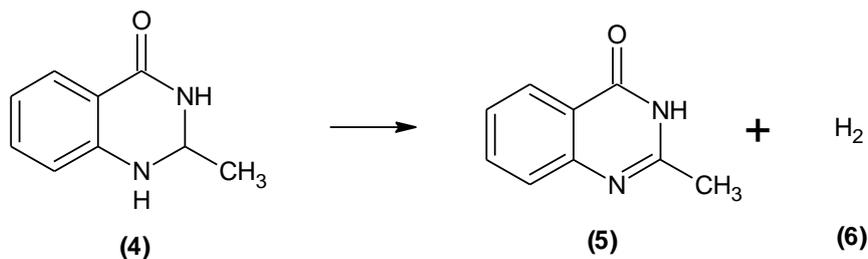
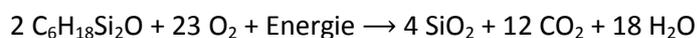


Abbildung 2-3: Mögliche Folgereaktion des Reaktionsproduktes (4) von Anthranilamid mit Acetaldehyd zu 2-Methyl-3H-chinazolin-4-on (5), die während der PET-Herstellung stattfinden kann [34].

Beschichtung der PET-Flaschen

Man kann die Innenseite von PET-Flaschen mit einer dünnen Barrierschicht aus Siliziumdioxid belegen. Erzeugt wird diese 50-100 nm dünne Schicht durch ein sogenanntes Plasmabeschichtungsverfahren. Dazu wird unter Vakuum in der Flasche durch pulsierende Mikrowellen ein kaltes Plasma erzeugt. Die Temperatur des Plasmas liegt bei nur ca. 50 °C, gleichzeitig beträgt die Temperatur der freien Elektronen mehrere 10.000 K. Als Reaktantgas verdampftes Hexamethyldisiloxan (HDMSO) dient als Siliziumquelle für den Prozess. Durch Zündung des Plasmas wird aus HDMSO Silizium frei und reagiert mit Sauerstoff zu Siliziumdioxid (SiO₂), welches sich auf der Oberfläche der Flascheninnenseite ablagert, vereinfacht dargestellt:



Durch diese Beschichtung sinkt die Sauerstoffpermeabilität der Flasche und auch der Verlust von Kohlendioxid durch die Flaschenwand wird reduziert. Ein weiterer Vorteil dieser Beschichtung ist die Verringerung der Migration von Substanzen aus dem PET-Material in das Getränk [26, 27, 35, 36].

2.1.1 Eigenschaften von PET

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von PET machen dieses Material für den Einsatz als Getränkeflasche interessant. Es ist ein hydrophobes Polymer. Die Wasserabsorption bei 20 °C und 25 % relativer Luftfeuchtigkeit beträgt weniger als 0,5 %, wodurch seine mechanischen Eigenschaften durch Wasser nahezu unbeeinflusst bleiben. Es ist sehr widerstandsfähig gegenüber den meisten organischen Lösungsmitteln und Chemikalien, besonders Säuren, sowie gegenüber biologischem Abbau. Auch gegenüber Licht und Umwelteinflüssen ist es stabiler als die meisten anderen Polymere. PET-Fasern sind sehr elastisch und formstabil. Bis zu 150 °C verschlechtern sich die Eigenschaften der Fasern kaum. Aufgrund seines hohen spezifischen elektrischen Widerstandes, seiner Spannungsfestigkeit, seiner thermischen Stabilität sowie der geringen Feuchtigkeitsaufnahme von PET, eignet es sich auch sehr gut als elektrisches Isolationsmaterial [23].

2.1.2 Herstellung von PET

Der erste Schritt zur Herstellung von PET ist die Umesterung von Dimethylterephthalat (DMT, 7) mit Ethylenglycol (8). Die Reaktion wird bei etwa 200 °C durchgeführt. Es entsteht das Zwischenprodukt Bis(hydroxyethyl)terephthalat (BHET, 9) sowie Methanol (10), welches kontinuierlich durch Destillation entfernt wird (Abbildung 2-4). Dies ist wichtig, da im nächsten Schritt, der Vorpolymerisation von BHET, das Methanol als monofunktionaler Alkohol stabile Kettenenden bilden und dadurch das Kettenwachstum dauerhaft unterbrechen würde. Während der Vorpolymerisation wird BHET bis zu einem Polymerisationsgrad von etwa 30 polymerisiert. Die Reaktion wird bei 250-280 °C und einem Druck von 2 – 3 kPa durchgeführt (Abbildung 2-5).

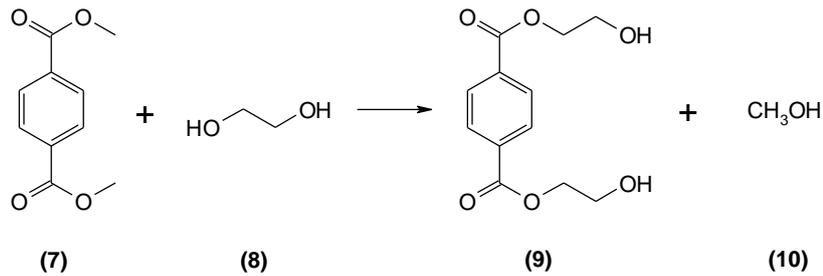


Abbildung 2-4: Umesterungsreaktion von DMP (7) mit Ethylenglycol (8), es entstehen BHET (9) und Methanol (10).

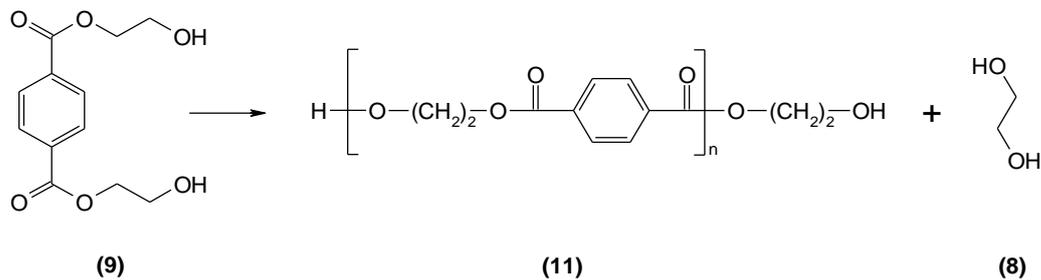


Abbildung 2-5: Kondensationsreaktion von BHET zum Oligomer (11) mit einem Polymerisationsgrad von 30 und Ethylenglykol.

Im dritten Schritt findet der Polykondensationsprozess statt, bei dem der Polymerisationsgrad weiter bis 100 erhöht wird. Um die Reaktion zu katalysieren, gibt man meist Antimon(III)-Oxid hinzu. Die Reaktion findet unter Vakuum bei 50 – 100 Pa und etwa 280 °C statt. Das entstehende Ethylenglykol wird permanent entfernt. Die Konzentration des Katalysators sowie die Kontrolle der Reaktionstemperatur sind wichtige Faktoren, die die Stabilität des entstehenden Polyesters bestimmen [4, 22, 23]. Um den Polymerisationsgrad weiter zu erhöhen (bis 150), wird die sogenannte Festphasenpolykondensation (solid state polymerization, SSP) angewendet. Dies geschieht bei einem Druck von 100 kPa und einer Temperatur von 210 °C in 15 – 20 h [22]. Während das PET in einem geschmolzenen Zustand vorliegt, bilden sich verschiedene Abbauprodukte. Unter den gasförmigen Degenerationsprodukten hat Acetaldehyd den größten Anteil [23].

Am Ende der Polykondensation wird das als zähflüssige Schmelze vorliegende PET zu dünnen Stangen extrudiert und nach dem Abkühlen zu Granulat zerschnitten. Das Granulat wird als Rohstoff für die Herstellung von PET-Flaschen eingesetzt. Dazu wird zuerst ein Vorformling (Preform) durch Einfüllen geschmolzenen PETs in eine kalte Form hergestellt. Dieser Vorformling, als Vorläufer der späteren Flasche, hat bereits ein Flaschengewinde. Um die endgültige Flasche herzustellen, werden die Vorformlinge erhitzt, mit Druckluft gestreckt und in eine Flaschenform aufgeblasen [22, 37].

2.1.3 PET-Recycling

Seit 2003 gilt in Deutschland ein Pflichtpfand für Einweggetränkeverpackungen. Ein solches Pflichtpfand wird erhoben, wenn bestimmte Getränke (Wässer, Erfrischungsgetränke, Bier und Biermischgetränke sowie alkoholische Mischgetränke) in eine Verpackung mit einem Füllvolumen zwischen 0,1 und 3,0 L abgefüllt werden. Ausgenommen von der Regelung sind sogenannte ökologisch vorteilhafte Verpackungen, wozu auch die Verbundstoff-Kartonverpackungen (z. B. ELOPAK oder Tetra Pak) zählen [38]. Die durch die Pfandpflicht bedingte Rückgabe und getrennte Sammlung von PET-Flaschen führte zu einer höheren Verwertungsquote, also einem höheren Anteil der Gesamtmenge an PET-Flaschen, die der Aufarbeitung zugeführt werden. Die Qualität dieser sortenreinen Wertstofffraktion, mit nur einem geringen Anteil an Störstoffen, ist hochwertig und damit der entsprechenden Fraktion aus dem dualen System überlegen. Dennoch ist eine Nachsortierung vor dem Recycling notwendig [39].

PET kann auf verschiedene Arten recycelt werden. Beim chemischen Recycling wird PET vollständig in seine Monomere depolymerisiert oder aber nur zum Teil in die größeren Oligomere. Diese Substanzen können wieder in die Produktion von PET zurück fließen. Nachteil dieses Verfahrens sind die hohen Kosten [22, 37].

Dem gegenüber steht das mechanische Recycling. Hierbei werden als erstes die PET-Abfälle nach Farbe getrennt und anschließend zu PET-Flakes geschreddert. In einem zweiten Schritt werden leichte Partikel abgetrennt, z. B. von Etiketten, und aus dem Stoffstrom entfernt. Danach wird das Granulat mit heißem Reinigungsmittel gewaschen, um Verunreinigungen oder Klebstoffreste zu entfernen. Nach dem Spülen wird eine Dichtentrennung der gereinigten Flakes durchgeführt. Dabei wird PET, welches eine höhere Dichte als Wasser hat, von weniger dichten Hydrocarbonen, wie Polyethylen, welche meist aus den Verschlusskappen von Flaschen stammt, abgetrennt. Die PET-Flakes werden abschließend getrocknet und in einem letzten Prozess von möglichen Metallresten im Stoffstrom befreit. Die gereinigten Flakes können nun in normalen Extrudern verarbeitet und zu Granulat geschnitten werden [22, 40].

Durch die Vielzahl von Anwendungen für PET, kann das Recycling schwierig sein. Problematisch sind Kontaminationen des PET-Materials durch Farbstoffe aus eingefärbten PET oder aus bedruckten Etiketten, durch sortenfremde Kunststoffe, speziell PVC, oder durch migrierte Substanzen, besonders solche, die durch die Verwendung von PET-Flaschen zur Aufbewahrung von z. B. Reinigungsmitteln, Benzin, Pflanzenschutzmitteln usw., in das Material eingedrungen sind. Sie können zu einer Verschlechterung der physikalischen und chemischen Eigenschaften von PET während der Wiederaufarbeitung führen. Eine Minimierung dieser Kontaminationen führt zu qualitativ höherwertigem recycelten PET [22].

2.2 Vergleich Glasflasche / PET-Flasche

Mit der Erfindung der Glasmacherpfeife vor 2000 Jahren konnten dünnwandige Gläser hergestellt und nach Belieben geformt werden. Anfang des 20. Jahrhunderts begann in Amerika die Automatisierung des Flaschenblasens. Kurze Zeit später kam die Technik auch nach Europa und es wurden eigene Blasmaschinen konstruiert [41].

Ein Vorteil von Glasflaschen im Vergleich zu Kunststoffflaschen ist die Inertheit des Glases gegenüber dem Inhalt, d. h. es nimmt keine Inhaltsstoffe aus dem abgefüllten Produkt auf, seien es Aromastoffe aus Getränken oder Chemikalien, falls Verbraucher die Flaschen zweckentfremdet eingesetzt haben sollten. Auch bei hohen Temperaturen ist Glas formstabil, daher kann Glas für viele Abfüllverfahren eingesetzt werden und bei hohen Spültemperaturen hygienisch einwandfrei gereinigt werden. Ein weiterer Vorteil ist die Gasundurchlässigkeit von Glas. Es kommt also zu keinem Sauerstoffeintrag durch das Glas in das Produkt sowie zu keinem Verlust von CO₂ aus abgefüllten kohlenensäurehaltigen Getränken. Dadurch besitzen Produkte in Glasflaschen im Allgemeinen eine längere Mindesthaltbarkeit, als Produkte in PET-Flaschen [26, 27, 41]. Auch im Mehrwegbereich ist die Glasflasche mit 45 Umläufen gegenüber der PET-Flasche mit nur 10 Umläufen im Vorteil [42]. Nachteile der Glasflasche sind ihr hohes Gewicht und das höhere Bruchrisiko.

In einer Ökoeffizienz-Analyse für Mineralwasserflaschen lag die Glasmehrwegflasche, aufgrund ihres hohen Gewichtes, des höheren Energieverbrauchs im gesamten Lebensweg der Flasche und der aufwendigen Reinigung des Leergutes, auf Platz drei, hinter der PET-Mehrwegflasche und der PET-Einwegpfandflasche. Verlierer der Studie waren unbepfandete PET-Einwegflaschen [42]. Eine andere Analyse kommt zu dem Schluss, dass die Glasmehrwegflasche, nach der PET-Mehrwegflasche und vor PET-Einwegflaschen, die umweltfreundlichste Verpackung für alkoholfreie Getränke ist [43].

Trotz der genannten Vorteile verlor die Glasflasche als Mehrweg-Getränkeverpackung in den letzten Jahren in Deutschland an Bedeutung (vgl. Abbildung 1-3).

2.3 Kartonverpackungen für Getränke

Der Getränkekarton ist eine aus Verbundstoffen hergestellte Einwegverpackung für Getränke und flüssige Lebensmittel. Seine Wurzeln liegen im Amerika des beginnenden 20. Jahrhunderts, als ein Papier-Milchbehälter, welcher in Paraffinwachs getaucht wurde, erfunden worden ist. In den 1950er Jahren wurden die schwedische Firma Tetra Pak, die norwegische Firma ELOPAK und die deutsche Firma PKL, Papier- und Klebstoffwerke Linnich GmbH, die heute unter dem Namen SIG Combibloc firmiert, gegründet. Diese drei Unternehmen produzieren heute ca. 97 % aller in Deutschland verwendeten Getränkekartons [44].

Hauptsächlich (zu etwa 80 %) besteht eine solche Verpackung aus Karton, der für die nötige Stabilität sorgt. Je nach Anforderung wird Karton mit unterschiedlicher Grammatik und unterschiedlicher Beschichtung verwendet. Bei Getränkekartons für Frischprodukte mit kurzer Haltbarkeit in der Kühlkette wird der Karton von außen und innen mit Polyethylen beschichtet. Polyethylen dient als Barriere für Wasser und Bakterien. Für Produkte mit langer Haltbarkeit sowohl bei Raumtemperatur, als auch in der Kühlkette, wird der Karton von außen mit Polyethylen und von innen mit Aluminiumfolie und Polyethylen beschichtet. Durch das Aluminium werden die Barriereeigenschaften gegen Sauerstoff und Licht maximiert. Als Alternative zum Aluminium kann auch eine Barriere aus Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (EVOH) eingesetzt werden [45].

Der Getränkekarton hat im Bereich der haltbaren Milch einen Marktanteil von 99 % [46]. Im Bereich der Frischmilch lag sein Anteil 2009 bei ca. 97 %. Bei der Fruchtsaftabfüllung (Fruchtsäfte ohne CO₂) sank der Anteil des Getränkekartons, zu Gunsten der PET-Flasche, von 72 % (2005) auf 47 % (2009). Eistee (ohne CO₂) wurde 2009 zu 64 % in Kartonverpackungen abgefüllt. Vereinzelt (2 % Marktanteil) findet man auch kohlenstofffreies Mineralwasser in Getränkekartons [44].

Der Getränkekarton wird in Deutschland über den Gelben Sack oder die Gelbe Tonne dem Sammelsystemen des Dualen Systems zugeführt. Die Zellstofffasern lassen sich im Recycelprozess abtrennen und zu neuen Papierprodukten (55 % Faltschachteln, 25 % Wellpappe, 20 % Hülsenkartons) verarbeiten. Das enthaltene Aluminium wird zu etwa 85 % als neuwertiger Rohstoff zurückgeführt. Übrige Reststoffe können energetisch verwertet (verbrannt) werden [47, 48].

3 Migration von Substanzen aus der Verpackung in das Lebensmittel

Unter Migration versteht man einen Diffusionsprozess, bei dem Substanzen aus dem Verpackungsmaterial in das abgefüllte Lebensmittel oder vom Lebensmittel in das Verpackungsmaterial übergehen. Diese Substanzen können zu geschmacklichen Beeinträchtigungen des Lebensmittels führen, oder sogar gesundheitlich bedenklich sein. Migration ist ein unerwünschter Prozess, der so weit wie möglich verhindert werden muss.

Typische Substanzen, die aus dem Kunststoff-Verpackungsmaterial in das Lebensmittel migrieren, sind Kunststoffadditive (Weichmacher, Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Gleitmittel, Antistatika), Monomere, Oligomere und Verunreinigungen (vgl. Abbildung 3-1) [49]. Aber auch aus Nichtkunststoffverpackungen können Substanzen übergehen, z. B. Aluminium aus Folien [49], Blei aus Glas [9] oder Mineralölbestandteile aus recyceltem Karton [50].

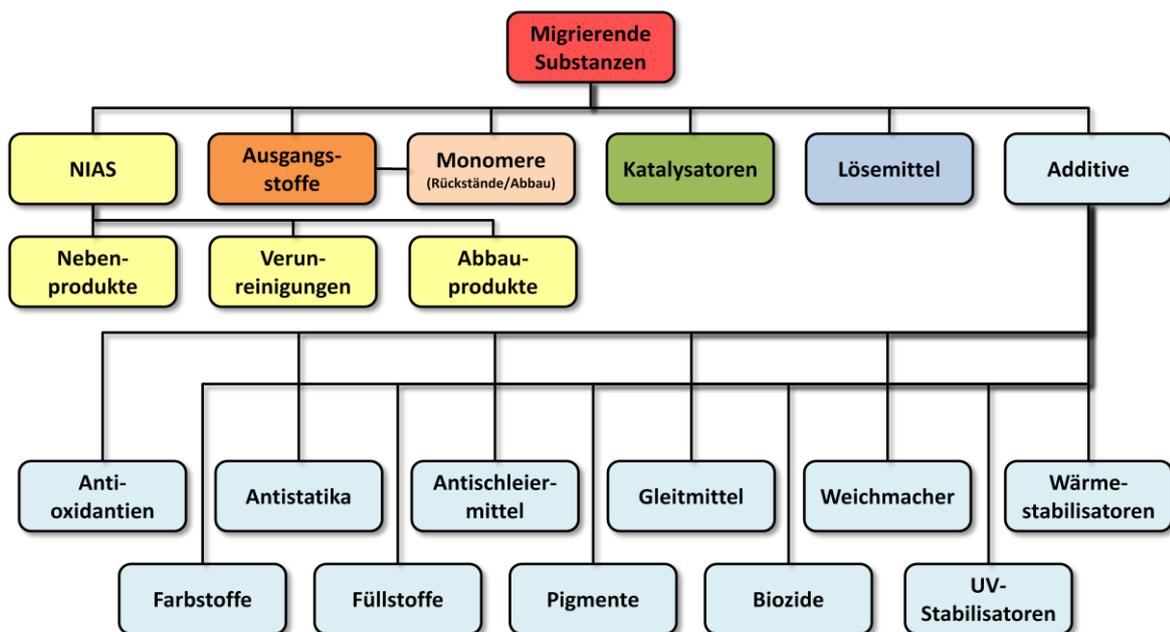


Abbildung 3-1: Übersicht von potentiellen Migranten aus Verpackungsmaterial (geändert, nach [51]). NIAS (Non Intentionally Added Substances) sind Nebenprodukte der Polymerisation, Verunreinigungen oder sonstigen eingesetzten Hilfsstoffe, inkl. Additiven, und Abbauprodukte des Polymers.

Die Migration (vgl. Abbildung 3-2) von Substanzen aus dem Polymer der Verpackung in das Lebensmittel lässt sich folgendermaßen darstellen: Im Polymer vorhandene Substanzen diffundieren in Richtung Polymeroberfläche. Der Vorgang lässt sich in den meisten Fällen mit Fick's Diffusionsgesetzen beschreiben. Es folgt der Übergang der Substanzen von der Kontaktfläche zwischen

Polymer und Lebensmittel, in das Lebensmittel. Die letzte Migrationsphase ist die Diffusion der Substanzen von der Kontaktfläche in das Lebensmittel [52].

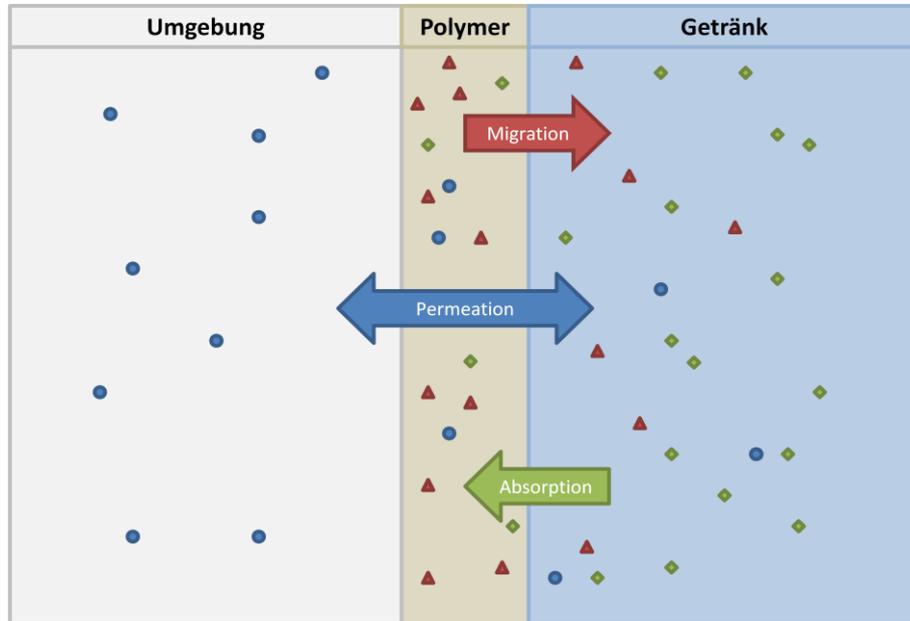


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung von Stofftransport durch die Kunststoffverpackung in das Getränk. Rote Dreiecke: Migration (z. B. Weichmacher oder andere Additive). Grüne Rauten: Absorption (z. B. Aromastoffkomponenten aus dem Getränk). Blaue Kreise: Permeation (z. B. Sauerstoff aus der Umgebung oder CO₂ aus dem Getränk).

Von Stiftung Warentest und von Öko-Test wurden bereits mehrfach Weichmacher in Lebensmittel nachgewiesen. Vor allem fettige bzw. ölige Lebensmittel, wie Würzsoßen (DEHP 1070 mg/kg, DiNP 1490 mg/kg, ESBO 965 mg/kg) [53], Speiseöle (DEHP 39 mg/kg; DINP 11 mg/kg) [54] oder Pesto (ESBO > 60 mg/kg; Summe Phthalate > 12 mg/kg) [55] waren belastet.

Nachfolgend werden potentiell migrationsfähige Substanzen bzw. Substanzklassen beschrieben, die für diese Arbeit relevant sind.

3.1 Weichmacher

Weichmacher sind Substanzen, die eingesetzt werden, um bestimmte Eigenschaften von Kunststoffen zu erreichen oder zu verbessern. Zu den wichtigsten zählen die Verringerung der Glasübergangstemperatur, die Veränderung der Flexibilität, Dehnbarkeit, Zugfestigkeit, Härte, Dichte

und Zähigkeit eines Polymers. Außerdem sollen die Materialeigenschaften bei tiefen Temperaturen verbessert werden, die Schmelzviskosität soll herabgesetzt werden, es sollen rheologische Eigenschaften und chemische Reaktivität sowie elektrostatische Aufladbarkeit verändert werden. Desweiteren sollen Weichmacher zu einer besseren Feuerfestigkeit des Materials, einer besseren Stabilität gegenüber biologischen Abbauprozessen oder auch zu einer beschleunigten biologischen Abbaubarkeit führen. Auch die schallabsorbierenden oder vibrationsdämpfenden Eigenschaften von Polymeren, ihre optische Klarheit, ihre Lichtbrechungseigenschaften, ihre Kompatibilität zwischen Additiven und anderen Polymeren, ihr Migrationsverhalten gegenüber niedermolekularen Substanzen sowie ihre Gasdurchlässigkeit können durch Weichmacher beeinflusst werden [56].

Weichmacher haben gewisse Kriterien zu erfüllen, dazu zählen hohe Kompatibilität mit den Polymeren, Stabilität bei hohen und niedrigen Temperaturen, Unempfindlichkeit gegenüber Sonnenlicht und UV-Strahlung, Migrationsbeständigkeit, ein geringer Preis und sie müssen bestehenden Gesundheits- und Sicherheitsvorschriften gerecht werden [57].

Man unterscheidet zwei Arten von Weichmachern. Zum Einen die externen Weichmacher, welche nicht chemisch an das Polymer gebunden sind und daher aus dem Material durch Verdampfen, Migration oder Extraktion austreten können. Zum Anderen die internen Weichmacher, die chemisch an den Kunststoff gebunden sind und in dem Material verbleiben [57].

Eine weitere Unterscheidung macht man zwischen primären und sekundären Weichmachern. Primäre Weichmacher werden entweder als Einzelsubstanzen, oder als Hauptbestandteil von Weichmachergemischen eingesetzt, während sekundäre Weichmacher mit primären gemischt werden, um bestimmte Eigenschaften des Materials zu verbessern oder Kosten zu senken [57]. Sekundäre Weichmacher sind weniger kompatibel mit dem verwendeten Harz als primäre Weichmacher. Sie können aus dem Material abgesondert werden und führen zu einer gewissen Klebrigkeit der Materialoberfläche, wenn sie im Übermaß eingesetzt werden [56].

Über 300 verschiedene Arten von Weichmachern sind bekannt. Kommerziell werden zwischen 50 und 100 von ihnen genutzt [58]. Neben den bekanntesten und weitverbreitetsten Weichmachern, den Phthalaten (Ester der Phthalsäure, siehe Kapitel 3.1.2), gibt es auch andere Typen, z. B. Adipate (Ester der 1,4-Butandicarbonsäure), Azelate (Ester der 1,7-Heptandicarbonsäure), Sebacate (Ester der 1,8-Octandicarbonsäure), Phosphate, Citrate oder epoxidierte Fettsäureester (z. B. ESBO).

3.1.1 Produktion und Verwendung von Weichmachern

Weichmacher sind die gebräuchlichsten Kunststoffadditive. Der Verbrauch von Weichmachern steigt stetig an. So wurden 1980 weltweit ca. 2,8 Mio. t Phthalat-Weichmacher produziert [59], 1996 waren es bereits 3,5 Mio. t [60], etwa 1 % der gesamten weltweiten Chemikalienproduktion [61]. Der Deutsche Anteil an der Weltjahresproduktion von Phthalat-Weichmachern lag Ende der 1990er Jahre bei ca. 12 %, dies entsprach etwa 40 % der gesamten europäischen Phthalat-Produktion. Besonders in Asien stieg der Bedarf an Weichmachern innerhalb der letzten zehn Jahre stark an. Der Verbrauch von Weichmachern hat sich dort seit 1999 von 1,4 Mio. t, bis 2010 mit einem geschätzten Bedarf von 2,6 Mio. t, fast verdoppelt. Weltweit stieg der Verbrauch seit 1999 von 4,6 Mio. t, auf 6,5 Mio. t in 2010 an [62]. Die Produktions- und Verbrauchsdaten für die wichtigsten Weichmacher sind in Tabelle 3-1 (Deutschland), Tabelle 3-2 (Europa) und Tabelle 3-3 (weltweit) zusammengefasst. Eine umfangreichere Auflistung findet sich im Anhang A.2, Tabelle A-1 bis Tabelle A-6.

Tabelle 3-1: Entwicklung der Produktionsmengen und des Verbrauchs von Phthalaten in Deutschland von 1960 – 1995 (Angaben vor 1990 beziehen sich auf Westdeutschland).

Zeitraum	Produktion [t/a]	Verbrauch [t/a]	Literatur
1960-1970	150.000	-	[59]
1980-1990	350.000	-	[59]
1994-1995	408.376	264.970	[18]

- keine Daten vorhanden

Tabelle 3-2: Entwicklung der Produktionsmengen und des Verbrauchs von Phthalaten in Europa von 1960 – 2010.

Zeitraum	Produktion [t/a]	Verbrauch [t/a]	Literatur
1960-1970 (West)	410.000	-	[59]
1980-1990 (West)	1.000.000	-	[59]
1999 (West)	-	1.100.000	[62]
1999 (Ost)	-	300.000	[62]
2010 (West)	-	1.200.000 ⁺	[62]
2010 (Ost)	-	500.000 ⁺	[62]

⁺ geschätzter Bedarf; - keine Daten vorhanden

Tabelle 3-3: Entwicklung der Produktionsmengen und des Verbrauchs von Phthalaten weltweit von 1980 – 2010.

Zeitraum	Produktion [t/a]	Verbrauch [t/a]	Literatur
1970-1980	1.720.000	-	[59]
1980-1990	2.700.000	-	[59]
1996	3.500.000	-	[60]
1999	-	4.600.000	[62]
2010	-	6.500.000 ⁺	[62]

⁺ geschätzter Bedarf, - keine Daten vorhanden

Der Großteil (80 %) aller verbrauchten Weichmacher wird in Europa für die Herstellung von PVC-Produkten, wie Kabelummantelungen, Folien, Planen, Bodenbelägen, Kunstleder, Rohren und Profilen sowie Verpackungsfolien benötigt. Die restlichen 20 % fließen in die Herstellung von Farben und Druckertinten, Klebstoffen und sonstigen Produkten, wie z. B. Schmiermittel, Andruckrollen oder Verbundglas (Abbildung 3-3) [56].

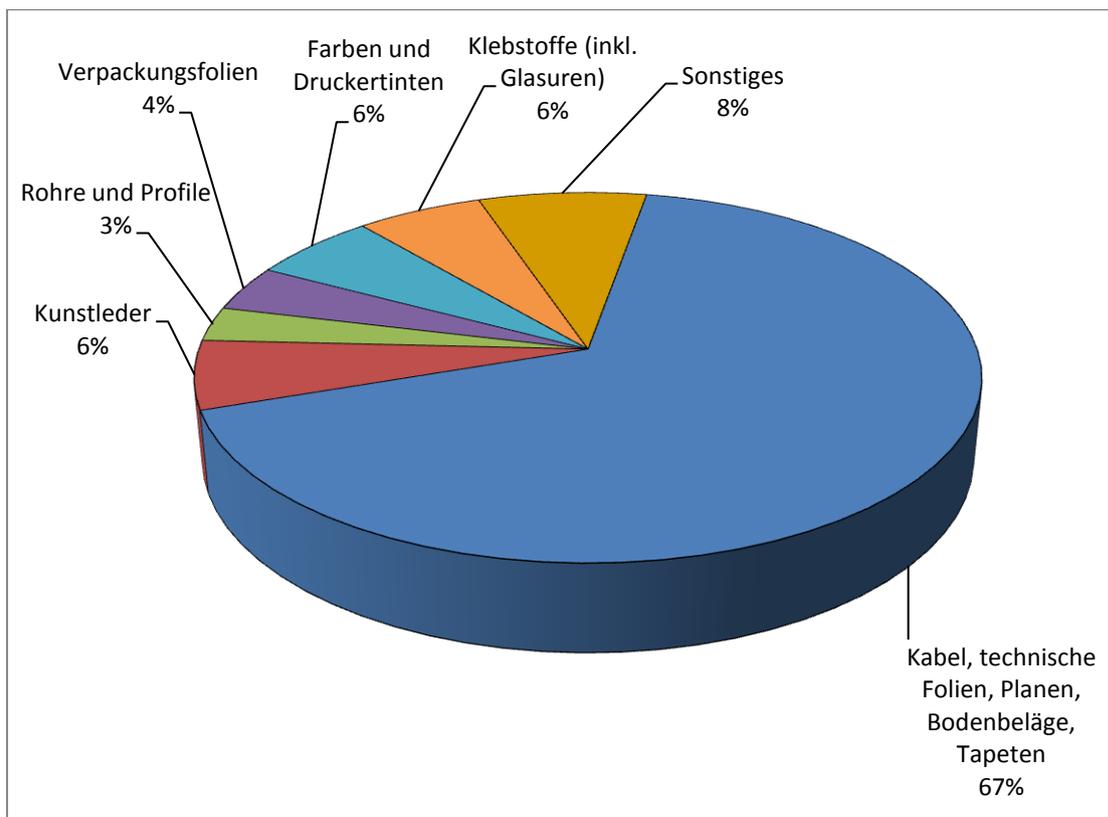


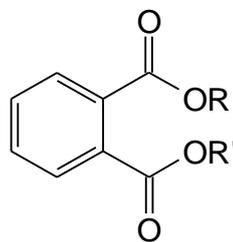
Abbildung 3-3: Anteile des Weichmacherverbrauchs der europäischen Industrie in 1994, für die Herstellung verschiedener Produkte [56].

Von den gesamten gebrauchten Weichmachern in Europa haben die Phthalate, deren speziellen Anwendungen in Kapitel 3.1.2.3 noch näher erläutert werden, mit über 90 % den größten Anteil [56].

3.1.2 Phthalat-Weichmacher („Phthalate“)

Ester der Phthalsäuren wurden zum ersten Mal in den 1920er Jahren als Weichmacher eingesetzt. In der Zeit erreichte das Dibutylphthalat (DBP) eine führende Position. 1930 wurde das Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP) eingeführt [57]. In den 1940er Jahren begann in Deutschland die Produktion von Phthalaten. Der massive Einsatz von Phthalaten als Weichmacher und in anderen Produkten führte dazu, dass sie in der Umwelt heute ubiquitär vorkommen [61].

Abbildung 3-4 zeigt die allgemeine Struktur von Phthalaten. Dabei handelt es sich um Ester der 1,2-Benzoldicarbonsäure (*ortho*-Phthalsäure). Die Seitenketten R und R' sind meist gleiche, lineare oder verzweigte Alkylketten mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen. Butylbenzylphthalat ist das einzige Phthalat von Bedeutung, das unterschiedliche Seitenketten besitzt. Nur eine untergeordnete Rolle spielen Phthalate mit Allyl-, Benzyl-, Phenyl-, Cycloalkyl- sowie Alkoxy-Seitengruppen [59].



(12)

Abbildung 3-4: Grundstruktur der Phthalate. R und R' sind Seitenketten (vgl. Kapitel 3.1.2.1).

Die Substanzen Di-*iso*-nonylphthalat (DiNP), ein Gemisch aus Phthalsäureestern mit verzweigten C8-C10-Seitenketten (C9-reich), und Di-*iso*-decylphthalat (DiDcP), ein Gemisch aus Phthalsäureestern mit verzweigten C9-C11-Seitenketten (C10-reich), besitzen jeweils zwei CAS-Nummern [14]. Grund sind die unterschiedlichen Herstellungsverfahren der isomeren Alkoholgemische, die für deren Herstellung verwendet werden und daher zu unterschiedlichen Isomerenverteilungen führen. Die genaue Zusammensetzung der Isomergemische ist nicht bekannt [63]. Die isomeren Alkohole werden entweder durch Dimerisierung von Buten oder durch Oligomerisierung von Propylen/Buten hergestellt [64].

3.1.2.1 Nomenklatur der Phthalate

Phthalate werden in der Literatur durch Akronyme abgekürzt. Teilweise findet man aber für die gleiche Substanz mehrere Abkürzungen, z. B. wird Butylbenzylphthalat mit BBP [65–73] oder mit BBzP [59, 60, 64, 74–78], Di(2-ethylhexyl)phthalat mit DEHP [18, 60, 64, 66, 67, 74, 79–82], manchmal auch mit DOP abgekürzt [83], wie es ebenfalls in der DIN EN ISO 1043-3 zur Benennung von Weichmachern durch Kurzzeichen der Fall ist [84]. Dieses kann aber zu Verwechslungen mit dem Weichmacher Di-*n*-octylphthalat führen, der in der Literatur sowohl mit DnOP [71, 72, 85–88] als auch mit DOP [67, 75, 89–91] abgekürzt wird. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit die Phthalate nach dem weiter unten aufgeführten Nomenklaturvorschlag abgekürzt, der aus [59] (Punkt 1 – 7) übernommen worden ist.

Die Phthalate werden nach folgenden Regeln benannt:

- 1) Eine Abkürzung besteht aus maximal sechs Buchstaben.
- 2) Die Buchstaben S, D und T stehen für „Mono-“ (engl. single), „Di-“ und „Tri-“
- 3) Die Seitenketten der Phthalate werden entsprechend Tabelle 3-4 abgekürzt.
- 4) Der letzte Buchstabe einer Abkürzung ist immer P für „Phthalat“.
- 5) Beispiele für Phthalate mit zwei gleichen Seitenketten sind DBP (Dibutylphthalat), DEP (Diethylphthalat) oder DEHP (Di-(2-ethylhexyl)phthalat).
- 6) Bei Phthalaten mit unterschiedlichen Seitenketten wird diejenige mit der geringeren Kohlenstoffanzahl zuerst genannt, z. B. BOP (Butyloctylphthalat) oder BBzP (Butylbenzylphthalat).
- 7) Die Buchstaben *n* für „*n*-Alkylketten“ und *i* für „iso“ werden nicht mehr verwendet, z. B. wird DiBP (Di-*iso*-butylphthalat) zu DMPP (Di(2-methylpropyl)phthalat).
- 8) Da einige Phthalate aus Isomergemischen bestehen und demnach keine einheitliche Struktur besitzen, werden sie weiterhin mit dem Kürzel *i* gekennzeichnet, z. B. DiNP für Di-*iso*-nonylphthalat, oder DiDcP für Di-*iso*-decylphthalat.

Tabelle 3-4: Kürzel zur Benennung der Phthalat-Seitenketten.

M	methyl	O	octyl
E	ethyl	N	nonyl
P	propyl	Dc	decyl
B	butyl	Ph	phenyl
Pe	pentyl	Bz	benzyl
H	hexyl	C	cyclo
Hp	heptyl	Al	allyl

3.1.2.2 Übersicht der Phthalate und physikalischer Kenngrößen

In nachfolgender Tabelle 3-5 sind die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Phthalate mit entsprechenden Abkürzungen und CAS-Nummern aufgelistet. Die chemischen Strukturen finden sich in Anhang A.1.

Tabelle 3-5: Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Phthalate.

Abkürzung	Name	CAS-Nr.
DMP	Dimethylphthalat	131-11-3
DEP	Diethylphthalat	84-66-2
DAIP	Diallylphthalat	131-17-9
DPP	Dipropylphthalat	131-16-8
DBP	Dibutylphthalat	84-74-2
DMPP	Di(2-methylpropyl)phthalat	84-69-5
DPeP	Dipentylphthalat	131-18-0
BBzP	Butylbenzylphthalat	85-68-7
DHP	Dihexylphthalat	84-75-3
DCHP	Dicyclohexylphthalat	84-61-7
DHpP	Diheptylphthalat	3648-21-3
DEHP	Di(2-ethylhexyl)phthalat	117-81-7
DOP	Diöctylphthalat	117-84-0
DiNP	Diisononylphthalat	68515-48-0; 28553-12-0
DiDcP	Diisodecylphthalat	68515-49-1; 26761-40-0
DBzP	Dibenzylphthalat	523-31-9
DPhP	Diphenylphthalat	84-62-8

Die physikalischen Daten (Molmasse, Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dichte, $\log K_{O/W}$, Wasserlöslichkeit und Dampfdruck) der in dieser Arbeit verwendeten Phthalat-Weichmacher sind in Tabelle 3-6 zusammengefasst. Eine detaillierte Liste ist in Anhang A.1 zu finden. Besonders die $\log K_{O/W}$ -Werte spielen für die Extrahierbarkeit mit der Stir Bar-Technik (Kapitel 5.1.1.2) eine entscheidende Rolle.

Tabelle 3-6: Physikalische Daten der Phthalate (angegeben sind jeweils die Bereiche der in der Literatur verfügbaren Daten, für Einzelwerte und Literaturangaben vgl. Anhang A.1).

Phthalat	Molmasse [g/mol]	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C]	Dichte [g/cm ³]	log K _{0/W}	Wasserlöslichkeit [mg/L]	Dampfdruck bei 25 °C [Pa]
DMP	194,19	2 – 6	282-284	1,191 – 1,192	1,47 – 1,61	< 100 – 5220	0,263 – 0,267
DEP	222,24	-40,5 – 3	295-302	1,11 – 1,232	2,38 – 2,54	210 – 1500	0,065 – 0,133
DAIP	246,27	-70	290 – 320	1,12	3,23	180 – 6000	0,021
DPP	250,29	k. A.	317,5	1,078	3,27 – 3,66	77 – 108	0,012 – 0,139
DBP	278,35	-35	340	1,042 – 1,05	4,27 – 4,72	9,9 – 11,5	3,60·10 ⁻³ – 4,73·10 ⁻³
DMPP	278,35	-64 – -37	296,5 – 327	1,039	4,11 – 4,27	9,9 – 20	0,24·10 ⁻³ – 77,3·10 ⁻³
DPeP	306,41	-55	343	1,02	5,55	1,50	k. A.
BBzP	312,37	<-35 – -35	370	1,111-1,119	4,59 – 4,91	2,7 – 3,8	0,67·10 ⁻³ – 2,49·10 ⁻³
DHP	334,46	-27,4	350	1,011	6,00 – 6,30	0,05 – 0,159	3,45·10 ⁻⁴ – 6,67·10 ⁻⁴
DCHP	330,43	62-66	222-228 (0,5 kPa)	1,15 – 1,383	3 – 4	0,2 – 4,0	0,39·10 ⁻³ (50 °C)
DHpP	362,51	k. A.	194-196	0,99	7,26	0,14	k. A.
DEHP	390,56	-50 – -47	384 – 385	0,985 – 0,986	7,5 – 7,88	0,002 – 0,003	1,33·10 ⁻⁵ – 2,52·10 ⁻⁵
DOP	390,56	-49 – -25	385 – 390	0,978 – 0,985	7,73 – 8,07	0,0005 – 0,0025	1,33·10 ⁻⁵ – 2,52·10 ⁻⁵
DiNP	418,62	-50 – -48	253-267 (0,7 kP)	0,972	>8,0 – 8,6	0,0003 – <0,1	0,68·10 ⁻⁵ – 6,67·10 ⁻⁵
DiDcP	446,66	-50 – -46	250-267 (0,7 kPa)	0,960 – 0,968	>8,0 – 9,46	3,81·10 ⁻⁵ – 0,28	0,18·10 ⁻⁵ – 6,67·10 ⁻⁵
DBzP	346,38	40 – 42	276 – 278 (2 kPa)	k. A.	4,63	0,72	k. A.
DPhP	318,32	74 – 76	400 – 405	1,28	4,28	1,35	k. A.

3.1.2.3 Anwendungsgebiete ausgewählter Phthalate

Wie bereits in Kapitel 3.1.1 erwähnt, handelt es sich bei dem Großteil der produzierten Weichmacher um Phthalate, die wiederum zum größten Teil in die Produktion von PVC fließen. Daneben werden sie aber auch in anderen Kunststoffen, wie Polystyrol, Kautschuk, Polyvinylacetat, Polyvinylidenchlorid, Ethylcellulose, Cellulosenitrat, Schellack, Acrylharz, Polyamiden, Polyestern, Polyurethan, Neopren und Chlorethylenharzen verarbeitet [59].

Dimethylphthalat (DMP) und Diethylphthalat (DEP)

DMP ist das Phthalat mit den kürzesten Seitenketten. Es wird verwendet in Körperpflegemitteln, Parfums, Deodorants sowie in pharmazeutischen Produkten [92].

DEP findet Anwendung als Lösemittel und Fixiermittel in einer breiten Palette von Kosmetikprodukten. Ebenso wird es in Lebensmittelverpackungen sowie in pharmazeutischen Produkten eingesetzt [93].

Dibutylphthalat (DBP) und Di-(2-methylpropyl)phthalat (DMPP)

DBP wird zu ca. 65 % in der Polymerverarbeitung eingesetzt, 90 % davon für PVC (z. B. Bodenbeläge, Autoteile, Gartenschläuche). Des Weiteren wird es für die Herstellung von Gummi, Farben, Dispersionen, Lacken und Klebstoffen verwendet [63, 94]. Auch für pharmazeutische Produkte („time-release“ Medikamente, Magensaft-resistente Verkapselungen) sowie für kosmetische Artikel (Nagellack, Körperpflegemittel, Parfums, Deodorants und Haarsprays) wird es gebraucht [92].

Di-(2-methylpropyl)phthalat (auch: Di-*iso*-butylphthalat) wird als Weichmacher in Dispersionsklebern für Papiere und Verpackungen eingesetzt [13]. Weitere Anwendung findet es als Weichmacher für PVC (häufig in Kombination mit anderen Weichmachern), Cellulosenitrat, Celluloseether und Polyacrylaten sowie in Farben und Druckertinten. Es kann aufgrund seiner Ähnlichkeit zu DBP als Ersatzstoff für dieses dienen [94, 95].

Dipentylphthalat (DPeP)

Dipentylphthalat wird auch als Diamylphthalat bezeichnet. Es wird nicht in dem Umfang, wie andere Weichmacher verwendet [96]. Eine spezielle Anwendung ist als Gelator (Weichmacher) in nitrocellulosehaltigen Treibmitteln (Schießpulver, Explosivstoffe) [97].

Butylbenzylphthalat (BBzP)

Zu etwa zwei Dritteln (fast 60 % [63], über 70 % [65]) wird BBzP in der PVC-Produktion eingesetzt. Vor allem wird es bei der Herstellung von Bodenbelägen verwendet (41 % des gesamten Verbrauchs) [63]. Durch BBzP werden die Oberflächeneigenschaften von PVC-Bodenbelägen verbes-

sert, so wird ihr Instandhaltungsaufwand minimiert und ihre Lebensdauer erhöht [65]. Andere Anwendungsgebiete für BBzP sind die Herstellung von Dichtmassen auf Basis von Polysulfid, Polyurethan und Acryl sowie in Farben und Lacken (Autoindustrie), Klebstoffen, Verpackungsfolien, Wandverkleidungen und Druckertinten [63, 65].

Di-(2-ethylhexyl)phthalt (DEHP)

DEHP war lange Zeit der am meisten produzierte und eingesetzte Weichmacher in Westeuropa mit einem Verbrauchsvolumen zwischen 400.000 und 500.000 t/a in den 1980er und 1990er Jahren [63] (vgl. Tabelle 3-2). Seit Ende der 1990er sinkt der Verbrauch zu Gunsten von DiNP und DiDcP kontinuierlich. Bis 2008 war der Anteil an DEHP der verbrauchten Weichmacher in Westeuropa auf 18 % gesunken, der Anteil von DiNP/DiDcP war auf 67 % gestiegen (Abbildung 3-5).

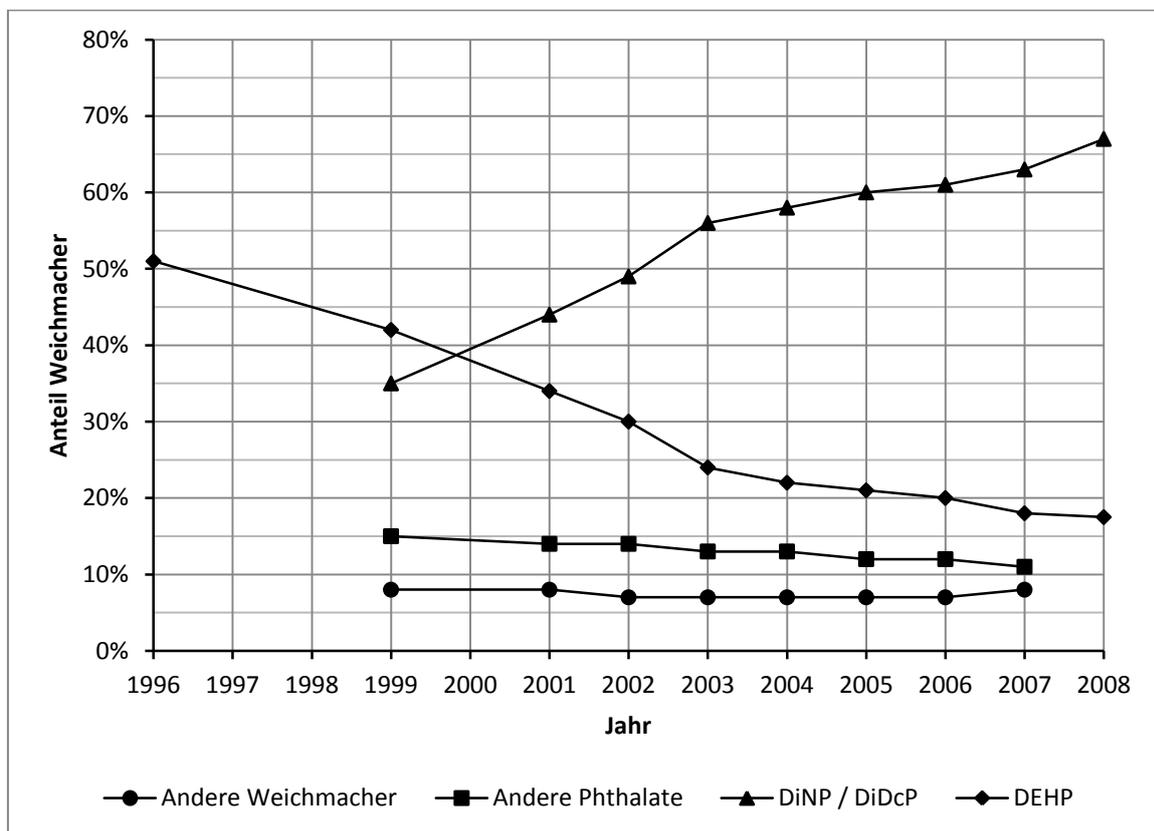


Abbildung 3-5: Anteil der verbrauchten Weichmacher von 1996 bis 2008 in Westeuropa. Das Gesamtvolumen der Weichmacher lag konstant bei etwa 1.000.000 t/a (für einige Jahre lagen teilweise keine Daten vor) [76, 86, 98–103].

DEHP wird eingesetzt vor allem in PVC für Bodenbeläge, Rohre, Kabel, Teppichböden, Wandbeläge, Schuhsohlen, Vinylhandschuhe, KFZ-Bauteile und medizinische Produkte, wie Blutbeutel, Infu-

sionsbeutel, Dialysebeutel, Urinbeutel oder Katheder. Aber auch zur Herstellung von Dispersio-
nen, Farben, Lacken, Emulgatoren und Verpackungen wird es verwendet [92].

Anwendungsgebiete weiterer Phthalate

Der Weichmacher Di-*n*-octylphthalt (DOP) wird verwendet in Baumaterialien, Vinylhandschuhen,
Schläuchen und Zement [72].

Di-*iso*-nonylphthalat (DiNP) wird hauptsächlich (95 %) in PVC-Materialien eingesetzt. Die übrigen
5 % finden Verwendung in Gummi, Farben, Pigmenten, Klebstoffen, Lacken und Dichtungsmi-
teln [63].

Di-*iso*-decylphthalat (DiDcP) wird ebenfalls überwiegend von der PVC-Industrie verwendet. Vor
allem bei der Herstellung von Folien und Kabeln wird es eingesetzt [63]. DiDcP findet aber auch
Anwendung in Vinylhandschuhen, Schläuchen, Kunstleder, Drähten, Spielzeug (selten) und Ze-
ment [72].

3.1.2.4 Gesundheitsrisiken durch Phthalate

In den Medien wird regelmäßig von Gefahren und Gesundheitsrisiken durch Weichmacher berich-
tet. Dies zeigt das öffentliche Interesse an der „Phthalat-Problematik“. Im Folgenden einige Zitate
aus Medienberichten zu Weichmacherbefunden in Alltagsgegenständen (weitere Zitate finden
sich in Anhang A.4):

25.06.2009 Focus Online – Weichmacher: Gefahr für Babys

„Bisher standen Weichmacher vor allem im Verdacht, die Fruchtbarkeit einzuschränken. Jetzt
zeichnet sich ab, dass sie ein wichtiger Risikofaktor für Untergewicht von Neugeborenen
sind.“ [104]

04.05.2010 NDR Fernsehen. 45 Min – Gefahr Weichmacher

„Die gefährlichen Stoffe sind in vielen Gebrauchsgegenständen aus Plastik und Gummi enthal-
ten. Wissenschaftler schlagen Alarm: Weichmacher stehen in Verdacht, die Zeugungsfähigkeit
des Mannes zu stören.“ [105]

21.10.2010 ZDF. heute.de – Schadstoffe im Spielzeug: Tester schlagen Alarm: Zwei Drittel der getesteten Produkte stark belastet

„Die Stiftung Warentest stellt der Spielwarenindustrie ein schlechtes Zeugnis. Ob Plüschtier,
Puppe oder Holzeisenbahn: Mehr als 80 Prozent der 50 geprüften Spielzeuge sind mit Schadstof-
fen belastet, zwei Drittel davon sogar stark bis sehr stark.“

„Zu den am häufigsten gefundenen Schadstoffen gehören [...] Weichmacher (Phthala-
te)[...]“ [106]

Zu Phthalaten wurden zahlreiche toxikologische Untersuchungen durchgeführt. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurden Grenzwerte für die lebenslange tägliche Aufnahme dieser Substanzen festgelegt, die sogenannten TDI-Werte (tolerable daily intake).

DEHP ist eins der am besten untersuchten Phthalate. Bei oraler Aufnahme, zeigt es nur eine geringe akute Toxizität. Zwei erwachsenen Männern wurden einmalig 5 g bzw. 10 g DEHP oral verabreicht. Die einzigen Wirkungen waren leichte Magenbeschwerden und mäßiger Durchfall bei einer Gabe von 10 g [107]. Auch im Tier ist die akute Toxizität gering. Der orale LD₅₀-Wert liegt für Ratten, Mäuse, Kaninchen und Meerschweinchen zwischen 25 und 33,9 g/kg KG [108]. Die Gabe von DEHP an Ratten führte, je nach Dosis, zu Erkrankungen im Hoden (Schädigung der Sertoli-Zellen bei Dosen > 37 mg/kg KG/Tag [109], Verringerung von Hoden-, Samenbläschen- und Prostatagewicht sowie zu eine Abnahme der Spermienzahl und Veränderungen der Samenkanäle [110]), an den Nieren (krankhafte Gewebsveränderungen bei Dosen > 147 mg/kg KG/Tag [14]) und an der Leber (Vergrößerung, Peroxisomenproliferation, Lebertumore bei Dosen > 147 mg/kg KG/Tag [14]). Eine epidemiologische Studie an 168 Männern zeigte einen Zusammenhang zwischen Phthalatmetaboliten im Urin und DNA-Schäden in Spermien [111]. Epidemiologische Studien an Frauen zeigten Zusammenhänge zwischen Phthalatexposition und verkürzter Schwangerschaftsdauer [112], Ausprägung einer Endometriose (Erkrankung der Gebärmutter) [113] und frühzeitiger Brustentwicklung bei jungen Frauen [114]. In einer Literaturstudie [110] kommen die Autoren zu dem Schluss, dass DEHP zwar reproduktionstoxisch ist, aber es keine Anhaltspunkte für einen östrogenen Wirkungsmechanismus gibt. Für DEHP wurde ein TDI-Wert von 0,05 mg/kg KG/Tag festgelegt [109] (vgl Anhang A.3).

DBP sowie sein Metabolit Monobutylphthalat (SBP), wirken in Säugetieren reproduktionstoxisch. Sie beeinflussen hauptsächlich das männliche Fortpflanzungssystem [70, 115, 116]. Hinweise auf einen östrogenen Wirkungsmechanismus fanden sich in in-vivo-Experimenten nicht [110]. Für DBP wurde ein TDI-Wert von 0,01 mg/kg KG/Tag festgelegt [117] (vgl. Anhang A.3).

DMPP besitzt eine geringe akute Toxizität. Es scheint leicht über die Haut resorbiert zu werden. Bevor es wieder ausgeschieden wird, metabolisiert es zum Monoester. Bei Ratten wurde nur eine geringe Anreicherung im Gewebe festgestellt [118]. Im Tierversuch wirkt es fruchtbarkeits- und entwicklungsschädigend [13]. Es beeinflusst bei Säugetieren das männliche Fortpflanzungssystem [70, 115, 116]. Da für DMPP noch weitere Untersuchungen notwendig sind, um dosisabhängige Wirkungen zu beurteilen und daraus einen ein NOAEL (No Observed Adverse Effect Level) abzuleiten, wurde auch noch kein TDI-Wert für diese Substanz festgelegt [119] (vgl. Anhang A.3).

BBzP und seine Monoester Monobenzylphthalat (SBzP) und SBP wirken im Tier teratogen, also reproduktionstoxisch [120]. BBzP kann an den Östrogenrezeptor binden und war in Tests gegenüber östrogensensitiven Brustkrebszellen endokrin wirksam [121]. Für BBzP wurde ein TDI-Wert von 0,5 mg/kg KG/Tag festgelegt [68] (vgl. Anhang A.3).

3.1.3 Weitere Weichmacher

DINCH

Der Weichmacher Hexamoll® DINCH (1,2-Cyclohexandicarbonsäurediisononylester, Abbildung 3-6) wurde von BASF als Alternative zu den Phthalatweichmachern entwickelt. Dieser Weichmacher enthält als typisches Strukturelement keine 1,2-Benzoldicarbonsäure-Einheit, wie die Phthalate, sondern eine 1,2-Cyclohexandicarbonsäure-Einheit. Hergestellt wird DINCH durch vollständige Hydrierung des aromatischen Systems des entsprechenden Di-*iso*-nonylphthalats [122, 123]. Dieser Weichmacher besteht, wie Di-*iso*-nonylphthalat, aus einem Isomergemisch, was im Chromatogramm zu einer breiten Peakverteilung und nicht zu einem scharfen Signal führt (Abbildung 3-7, vgl. auch Massenspektrum Abbildung 5-11).

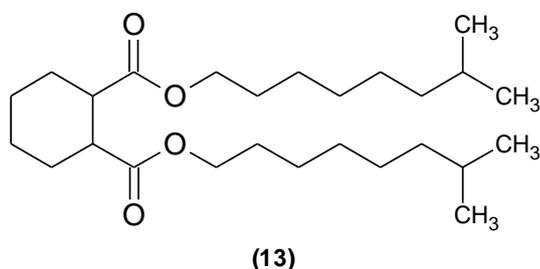


Abbildung 3-6: Struktur eines möglichen Isomers von Hexamoll® DINCH.

DINCH ist zugelassen für den Einsatz in Lebensmittelanwendungen. Es wird als nicht genotoxisch eingestuft. Bei Ratten zeigten sich Auswirkungen auf die Leber, bei täglichen Dosen ab 300 mg/kg KG bei weiblichen Tieren und 1000 mg/kg KG bei männlichen Tieren. Durch biokinetische Studien an Ratten konnte gezeigt werden, dass DINCH nach oraler Aufnahme schnell absorbiert und eliminiert wird. Für DINCH wurde ein TDI-Wert von 1 mg/kg KG/Tag festgelegt [124] (vgl. Anhang A.3).

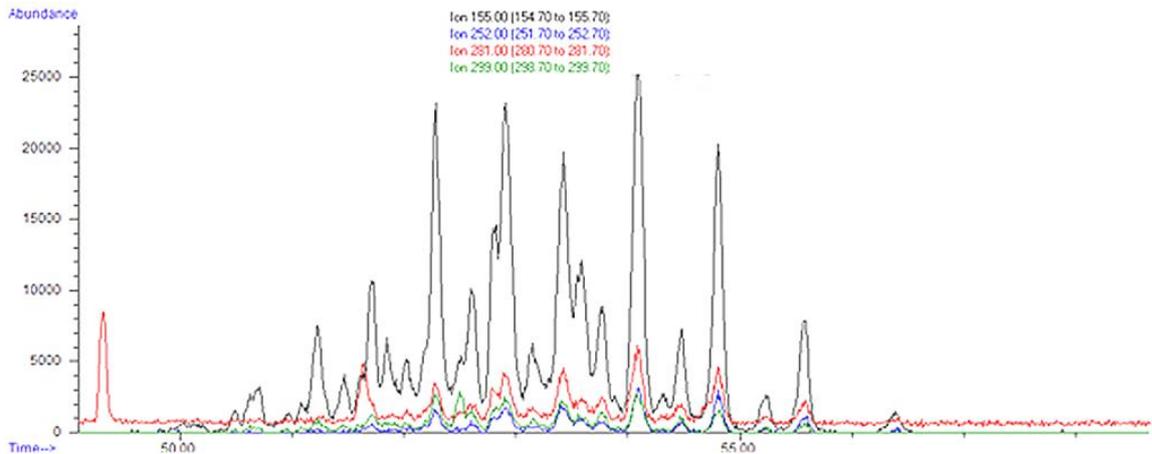


Abbildung 3-7: Peakverteilung des DINCH im GC/MS-Chromatogramm. Dargestellt sind die Massenspuren m/z 155 (stärkste Signale), 252, 281 und 299.

ESBO

Durch die Epoxidierung von Sojabohnenöl mit Peroxiden oder Persäuren entsteht epoxidiertes Sojabohnenöl (ESBO, Abbildung 3-8). Es wird als Weichmacher und Stabilisator für PVC im Lebensmittelbereich in Frischhaltefolien und Deckeldichtungen von Metalldeckeln für Konservengläser verwendet [125].

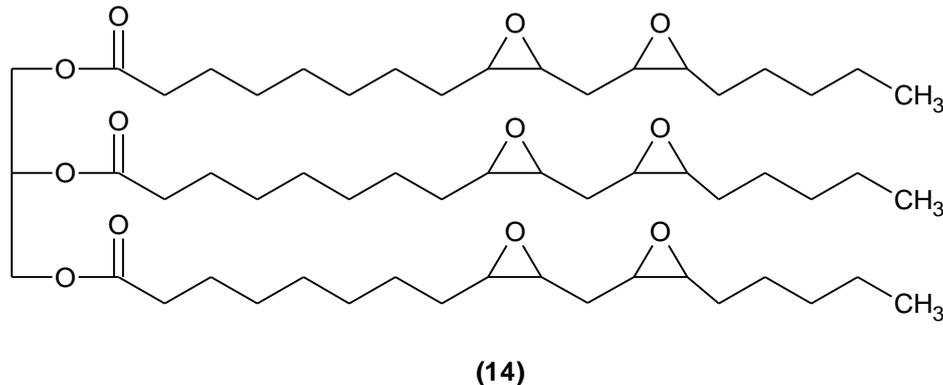


Abbildung 3-8: Chemische Struktur von ESBO.

ESBO weist bei Ratten nur eine geringe akute Toxizität auf ($LD_{50} > 5$ g/kg KG). Es zeigt leichte Reizungen der Haut und der Augen (Kaninchen), wirkt aber nicht sensibilisierend (Meerschweinchen). Es gibt keine Hinweise auf Gentoxizität (Ames-Test, Maus-Lymphomzellen, Chromosomenaberrationstest in menschlichen Lymphozyten) und Karzinogenität (Ratten, 2,5 % ESBO in der Nahrung, 2 Jahre). Bei wiederholter Gabe zeigten sich bei Ratten leichte Veränderungen der Ge-

wichte der Leber, Niere und des Uterus. Aus dem NOAEL von 140 mg/kg KG/Tag, wurde mit einem Sicherheitsfaktor von 100 ein TDI-Wert von 1 mg/kg KG/Tag berechnet [125].

Für ESBO wurde des Öfteren der spezifische Migrationsgrenzwert (SML) von 60 mg/kg aus Deckeldichtungen [126], besonders in fettige Lebensmittel, überschritten. Das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) sieht für den Verbraucher kein generelles Gesundheitsrisiko, da für stark fetthaltige Lebensmittel eine geringere Verzehrmenge angenommen werden kann (bis 200 g/Tag). Selbst bei einer 5-fachen Überschreitung des SML-Wertes kommt es nur zu einer kurzfristigen Überschreitung des TDI-Wertes, der für eine chronische Aufnahme, unter Berücksichtigung eines Sicherheitsfaktors von 100, abgeleitet worden ist. Dies ist noch nicht als Gefährdung zu beurteilen, da ESBO weder kanzerogenes noch mutagenes Potential besitzt und auch keine toxischen, reproduktionstoxischen oder teratogenen Wirkungen zeigt [15, 16].

Aliphatische Dicarbonsäureester

Zu den aliphatischen Dicarbonsäureestern, die als Weichmacher eingesetzt werden, zählen die Adipate (Ester der Adipinsäure / 1,4-Butandicarbonsäure, Abbildung 3-9), Azelate (Ester der Azelainsäure / 1,7-Heptandicarbonsäure) und Sebacate (Ester der Sebacinsäure / 1,8-Octandicarbonsäure). Sie besitzen eine hohe Weichmachereffektivität für PVC und vermitteln sehr gute Flexibilität bei niedrigen Temperaturen. Nachteilig ist ihre Anwendbarkeit in nur einem begrenzten Molmassenbereich. Während Ester mit Molmassen von 300-350 g/Mol für viele Anwendungen bereits zu flüchtig sind, neigen solche mit Molmassen über 400 g/Mol zu Inkompatibilitäten mit den Polymeren [57].

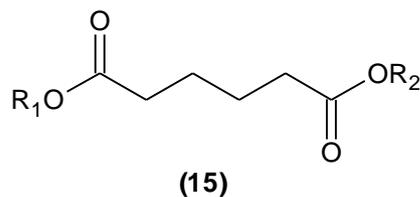
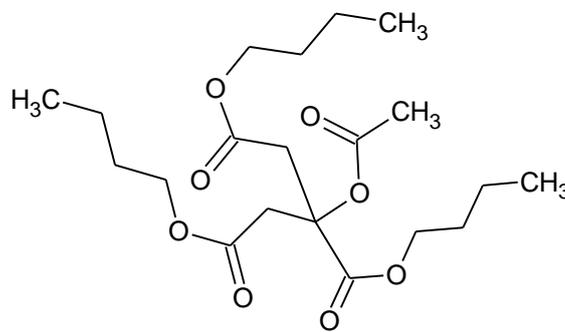


Abbildung 3-9: Allgemeine chemische Struktur der Adipate.

Anwendung finden diese Weichmacher z. B. im Automobil- und Flugzeugbau, aber auch im medizinischen und im Lebensmittelbereich [57]. Adipate werden häufig in PVC als Ersatz für Phthalate eingesetzt [74]. Für Di-(2-ethylhexyl)-adipat (DEHA) wurde ein spezifischer Migrationsgrenzwert von 18 mg/kg festgelegt [127].

Acetyltributylcitrat

Bei Acetyltributylcitrat (ATBC, Abbildung 3-10) handelt es sich um einen Weichmacher auf Basis von Zitronensäure. Er wird eingesetzt als Ersatzweichmacher in Kinderspielzeug aus PVC [63]. Im Lebensmittelbereich findet er Verwendung in Frischhaltefolien aus Polyvinylidenchlorid (PVdC) [128] oder PVC-Dichtungen von Lebensmittelcontainern [129]. Weitere Anwendungen in Lebensmittelkontaktmaterialien reichen von Kühl- und Gefrierbehältnissen bis hin zu mikrowelleneigneten Gefäßen zum Erhitzen von Lebensmitteln. ATBC darf mit allen Arten von Nahrung in Kontakt kommen. Festgelegt wurde für diesen Stoff ein TDI-Wert von 1 mg/kg KG/Tag [129].



(16)

Abbildung 3-10: Chemische Struktur von ATBC.

3.2 Antioxidantien

Antioxidantien (vgl. Tabelle 3-7) sollen den durch UV-Licht und Luft verursachten Oxidationsprozess von Kunststoffen verlangsamen. Die Antioxidantien werden dabei selbst abgebaut [52]. Sterisch gehinderte Phenole dienen als primäre Antioxidantien in Polyolefinen. Sie sollen einen Langzeitschutz vor Oxidationsreaktionen bieten. Als sekundäre Antioxidantien werden Organophosphite verwendet [130]. Während des Produktionsprozesses verhindern sie die Bildung von Oxidationsprodukten und besonders von Hydroperoxiden. Arylphosphite zersetzen Hydroperoxide unter Bildung von Alkohol, wobei sie selbst zum entsprechenden Phosphat oxidiert werden:



Auch die direkte Reaktion mit Alkoxy- und Peroxyradikalen ist möglich. Nicht umgesetztes Phosphit verbleibt im Polymer und ist weiter aktiv. Eine unerwünschte Nebenreaktion der Arylphosphite ist die Hydrolyse der Arylgruppe [131].

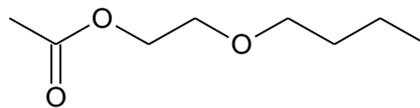
Ein häufig verwendetes Organophosphit, welches als Stabilisierungsmittel bei der Herstellung von Polyolefinen eingesetzt wird, ist Tris-(2,4-di-*tert*-butylphenyl)phosphit (Handelsname: Irgafos 168, Abbildung 3-11). Durch Hydrolyse entsteht 2,4-Di-*tert*-butylphenol (2,4-DTBP) [132], welches in Getränke migrieren kann (vgl. Kapitel 5.3 und folgende).

Tabelle 3-7: Antioxidantien, die in Polymeren eingesetzt werden [52, 133].

Substanz-klasse	Handelsname	Chemischer Name	CAS-Nr.	Mol-masse [g/mol]
AOX-HP	Irganox 1330	(1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)propionat	1709-70-2	774
	Irganox 1076	Octadecyl-3-(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)propionat	2082-79-3	530
	Irganox 1010	Pentaerythrityl-tetrakis-3-(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)propionat	6683-19-8	1176
	BHT	2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol	128-37-0	220
AOX-P	Irgafos 168	Tris(2,4-di- <i>tert</i> -butylphenyl)phosphit	31570-04-4	646
	Irgafos P-EPQ	Tetrakis(2,4-di- <i>tert</i> -butylphenyl)-4,4'-biphenyldiphosphonit	119345-01-6	1034
HALS	Tinuvin 770 DF	Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacat	52829-07-9	481
UV-BP	Chimasorb 81	2-Hydroxy-4-n-octyloxybenzophenon	1843-05-6	326
UV-BT	Tinuvin P	2-(2'-Hydroxy-5'-methyl-phenyl)benzotriazol	2440-22-4	225
	Tinuvin 326	2-(5-Chloro-2H-benzotriazol-2-yl)-6-(1,1-dimethylethyl)-4-methylphenol	3896-11-5	315
	Tinuvin 234	2-[2-Hydroxy-3,5-bis(1-methyl-1-phenyl)phenyl]benzotriazol	70321-86-7	447

AOX-HP: Antioxidant sterisch gehindertes Phenol; AOX-P: Antioxidant Phosphit-Derivat; HALS: UV-Absorber sterisch gehindertes Amin (Hindered Amine Light Stabilizer); UV-BP: UV-Absorber Benzophenon-Derivat; UV-BT: UV-Absorber Benzotriazol-Derivat

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch Substanzen in Mineralwässern identifiziert, deren Verwendungszweck nicht eindeutig geklärt werden konnte. 2-Butoxyethylacetat (2-BEA, Abbildung 3-13) konnte mehrfach in Mineralwasser aus PET-Flaschen (Einweg und Mehrweg) identifiziert werden (vgl. Kapitel 5.3). Es handelt es sich bei dieser Substanz um eine Chemikalie, die jährlich im Maßstab von mehreren 10.000 t produziert wird. Eingesetzt wird sie von der Farben-, Lack- und Reinigungsindustrie als Lösemittel und oberflächenaktives Reagenz (Tensid) [134]. Es gilt ein Gruppen-TDI-Wert von 0,05 mg/kg KG/Tag für 2-BEA sowie für 2-Methoxyethylacetat, 2-Ethoxyethylacetat, Ethylenglycolmonomethylether, Ethylenglycolmonoethylether, Ethylenglycolmonobutylether, Ethylenglycolmonohexylether, Diethylenglycolmonoethylether und Diethylenglycolmonobutylether [135].



(20)

Abbildung 3-13: Chemische Struktur von 2-Butoxyethylacetat.

Auf weitere identifizierte Substanzen wird an entsprechender Stelle eingegangen.

3.4 Gesetzliche Regelungen zur Migration

Auf Europäischer Ebene wird durch Richtlinie 2002/72/EG geregelt [127], welche Anforderungen und Bedingungen für Gegenstände und Materialien aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen, erfüllt sein müssen. Diese Richtlinie ist mehrfach geändert und erweitert worden [126, 136–139].

Artikel 1 regelt genau, auf welche Gegenstände aus Kunststoff die Richtlinie anzuwenden ist. So gilt sie für „Materialien und Gegenstände, die als Fertigerzeugnis dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen oder die bestimmungsgemäß mit Lebensmitteln in Berührung kommen“. Im Einzelnen werden aufgeführt: „Materialien und Gegenstände sowie Teile davon, die ausschließlich aus Kunststoff bestehen“, „mehrschichtige Materialien und Gegenstände aus Kunststoff“ und „Kunststoffschichten oder -beschichtungen, die als Deckeldichtungen dienen und sich aus zwei oder mehreren Schichten verschiedener Materialarten zusammensetzen“ [126].

Weiter wird definiert, dass Kunststoff im Sinne dieser Richtlinie „eine organische makromolekulare Verbindung [ist], die durch Polymerisation, Polykondensation, Polyaddition oder sonstige vergleichbare Verfahren aus Molekülen mit niedrigerem Molekulargewicht oder durch chemische Veränderung natürlicher Makromoleküle gewonnen wird“ [127]. Auch wird darauf hingewiesen, dass „diesen makromolekularen Verbindungen [...] andere Stoffe oder Zubereitungen hinzugefügt werden [können].“ Weiter wird geregelt, welche Materialien im Sinne dieser Richtlinie nicht als Kunststoffe gelten. Artikel 2 legt fest, dass die Gesamtmigration aus dem Kunststoff 60 mg/kg Lebensmittel nicht überschreiten darf [126]. Im Anhang dieser Richtlinie findet sich ein Verzeichnis der Stoffe, Additive und Monomere, aus denen die Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die diese Richtlinie umfassen, hergestellt werden dürfen. Ebenfalls sind dort Migrationsgrenzwerte und Einschränkungen ihrer Verwendung aufgeführt.

3.5 Fazit

Verpackungen werden immer vielfältiger. Sie sollen das Lebensmittel schützen, möglichst robust und leicht sein. Der Verbraucher soll sie einfach handhaben können, sie sollen günstig in der Herstellung und idealerweise vollständig recycel- oder biologisch abbaubar sein. Mit steigender Anzahl unterschiedlicher Verpackungen bzw. Verpackungsmaterialien steigt aber auch das Risiko, dass Substanzen aus dem Verpackungsmaterial (Edukte, Abbauprodukte, Additive oder chemische Hilfsstoffe) in das Lebensmittel übergehen. Aus der Verpackung in das Lebensmittel migrierende Substanzen können eine Gefahr für die Gesundheit der Verbraucher darstellen. Es ist daher eine Analytik erforderlich, mit der solche Substanzen im Lebensmittel nachgewiesen und quantifiziert werden können.

Im nächsten Kapitel werden Analysemethoden zum Nachweis von Substanzen aus PET-Material, die in Lebensmittel migrieren können, vorgestellt sowie Methoden zur Analyse dieser Substanzen in wässrigen Lebensmitteln.

4 Methoden zur Bestimmung von migrierten Substanzen in Lebensmitteln

Es gibt zahlreiche Methoden zur Untersuchung von Lebensmitteln und deren Verpackungen auf bestimmte Substanzen. Dabei gilt ein besonderes Interesse den Substanzen, die aus Verpackungen in Lebensmittel migrieren können oder die bereits übergegangen sind. Nachfolgend werden einige analytische Methoden vorgestellt, die sowohl die Migration aus der Verpackung, als auch die Analyse des Lebensmittels, speziell von Getränken, behandeln.

4.1 Migrationsuntersuchungen

Um die Menge der Substanzen, die aus der Verpackung in das Lebensmittel migrieren zu erfassen, werden Migrationsuntersuchungen durchgeführt. Diese Migrationsuntersuchungen werden für gewöhnlich mit Lebensmittelsimulanzlösungen durchgeführt, da „echte“ Lebensmittel (häufig) die Analytik sehr erschweren (störende Substanzen, Matrixeffekte). Hinzu kommt, dass Migrationsprüfungen nicht mit allen in Frage kommenden Lebensmitteln durchgeführt werden können. Es gibt vier Standard-Simulanzlebensmittel [140]:

- Destilliertes Wasser, für wässrige Lebensmittel.
- 3 %-ige Essigsäure (m/V), für saurehaltige Lebensmittel.
- 10 %-ige Ethanolösung (V/V), für alkoholische Lebensmittel; es kann auch ein höherer Anteil Ethanol eingesetzt werden, falls das zu simulierende Lebensmittel ebenfalls einen höheren Alkoholanteil aufweist.
- Rektifiziertes Olivenöl für fettige Lebensmittel; in bestimmten Fällen kann stattdessen auch Isooktan, 95 %-iges Ethanol (V/V) oder modifiziertes Polyphenylenoxid verwendet werden.

Das entsprechende Simulanzlebensmittel wird für eine definierte Zeit (meistens 10 d bei 40 °C) mit dem Prüfobjekt in Kontakt gebracht. Es können auch Kontaktbedingungen gewählt werden, die dem tatsächlichen Verwendungszweck des Prüfobjekts am nächsten kommen, z. B. für Mikrowellengeschirr aus Kunststoff. Es folgt die analytische Bestimmung migrierter Substanzen. Dazu werden die Substanzen mit speziellen analytischen Methoden aus dem Simulanzlösemittel extrahiert, angereichert und analysiert (siehe unten).

BEGLEY und HOLLIFIELD (1990) untersuchten die Migration von PET-Oligomeren aus mikrowelleneigneten PET-Schalen in Maisöl (als Simulanzlebensmittel). Mit Hilfe der HPLC/UV konnten sie den Übergang vom cyclischen Trimer bis zum cyclischen Oktamer in das Maisöl nachweisen [141].

BUIARELLI et al. (1993) haben Proben von PET-Flaschen mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert und das Extrakt nach Eindampfen und Aufnahme in Isopropanol mit HPLC/UV untersucht. Sie konnten zwei PET-Oligomere (cyclisches Dimer und cyclisches Dimer mit einer zusätzlichen Ethylenglykol-Einheit) identifizieren. Diese beiden Substanzen habe sie ebenfalls in Wasser (HPLC-Qualität) im Rahmen von Migrationsuntersuchungen und in Mineralwasser, welches in die Flaschen abgefüllt war, nachweisen können (nach Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Diethylether). Sie stellten fest, dass unter direkter Sonneneinstrahlung der Migrationsgrad der Oligomere aus den PET-Flaschen zunimmt. Neben den genannten Oligomeren haben sie mit GC/MS im Mineralwasser noch Eruca-mid, ein Gleitmittel (vgl. Kapitel 3.3), nachweisen können [142].

MONARCA et al. (1994) führten mit PET-Flaschen Migrationsuntersuchungen mit destilliertem Wasser durch. Nach Verdampfen des Wassers durch Abdampfen oder Lyophilisation hatten sie die in Benzol aufgenommenen Rückstände mit GC/MS untersucht. In den durch Erhitzen gewonnenen Rückständen konnten sie die Substanzen Dimethylterephthalat, Essigsäure, Propanal und Terephthalsäure nachweisen. Die Rückstände der Lyophilisation enthielten zusätzlich Acetaldehyd, BHT, 2-Methylpropyl-butylphthalat sowie drei weitere nicht identifizierbare Substanzen [143].

DOPICO-GARCÍA et al. (2005) entwickelten eine Methode zur Bestimmung der phenolischen Antioxidantien Ethanox 330, Irganox 1010, Irganox 1076, Butylhydroxytoluol (BHT) und Butylhydroxyanisol (BHA) sowie Phosphit-Antioxidans Irgafos 168 und seinem Abbauprodukt 2,4-Di-*tert*-butylphenol (vgl. Kapitel 3.2) in den wässrigen Lebensmittelsimulanzlösemitteln, destilliertem Wasser, Essigsäure (3 %) und Ethanol (10 %). Nach Anreicherung durch Festphasenextraktion wurden die Analyten mit HPLC/UV bestimmt. Es wurden Nachweisgrenzen < 0,07 mg/L erreicht [130].

4.2 Analytik von Getränken auf bestimmte Substanzen

Für die Analyse von Getränken oder wässrigen Simulanzlebensmitteln auf flüchtige Verbindungen, z. B. Acetaldehyd, wird vielfach HS-GC/MS (Headspace-GC/MS) eingesetzt [6–8]. Aber auch Flüssig-Flüssig-Extraktion nach Derivatisierung eignet sich für die Analyse wässriger Proben auf Acetaldehyd [5, 144]. Zur Analyse von schwerer flüchtigen Substanzen in Getränken, z. B. Antioxidan-

tien oder Phthalaten, kann die Flüssig-Flüssig-Extraktion ohne vorherigen Derivatisierungsschritt eingesetzt werden [89, 145, 146]. Weniger lösemittelintensive Verfahren sind die Festphasenextraktion (SPE) [75, 147], die Solid Phase Micro Extraction (SPME) [148] und auch die in dieser Arbeit verwendete Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) [149]. Ist eine generelle Aussage über gentoxische Eigenschaften von bestimmten Materialien bzw. Substanzen gefordert, können verschiedene biologische Tests durchgeführt werden. Bei positiven Befunden ist eine zusätzliche Einzelstoffanalytik zur gezielten Bestimmung der verantwortlichen Substanzen notwendig [3, 150, 151].

Analyse auf flüchtige Substanzen mit Headspace-Technik

EBERHARTINGER et al. (1990) haben sich mit der Migration von Acetaldehyd aus PET-Flaschen in kohlenensäurehaltigen Erfrischungsgetränken (Cola, Limonade) im Hinblick auf Geschmacksbeeinträchtigungen beschäftigt. Die Analyse der Proben erfolgte mit HS-GC/FID. Sie wiesen die Migration von Acetaldehyd aus dem PET-Material in das Getränk nach, kamen aber zu dem Schluss, dass es aufgrund des starken Eigengeschmacks der Erfrischungsgetränke zu keinen Geschmacksbeeinträchtigungen kam [6].

NIJSSEN et al. (1996) entwickelten eine schnelle HS-GC/MS-Methode zum Nachweis von Acetaldehyd in Mineralwasser bis zu einer Nachweisgrenze von 0,5 µg/L. In stillen Mineralwässern konnten sie kein Acetaldehyd nachweisen, in kohlenensäurehaltigen schon [8].

EWENDER et al. (2003) untersuchten Mineralwässer aus PET-Flaschen mit „purge and trap“-HS-GC/MS sowie das PET-Material selbst mit HS-GC/MS auf Acetaldehyd. Sie haben die Acetaldehyd-Migration bei Raumtemperatur bestimmt und zeigten, dass kohlenensäurehaltiges Mineralwasser mehr Acetaldehyd enthielt als stilles Mineralwasser (vgl. NIJSSEN et al. [8] und NAWROCKI et al. [144]). Weiterhin stellten sie fest, dass sich durch die Lagerung von PET-Mehrwegflaschen vor der Mineralwasserabfüllung die durch Migration aus der PET-Flasche bedingte Acetaldehydkonzentration im Mineralwasser, senken lässt [7].

Analyse mit Derivatisierung-Flüssig/Flüssig-Extraktion

NAWROCKI et al. (2002) konnten nach Derivatisierung verschiedene Carbonylverbindungen mit GC/ECD in Mineralwasser aus PET-Flaschen bestimmen. Neben Formaldehyd und Acetaldehyd ließen sich auch Aceton und Benzaldehyd in einigen Wässern nachweisen. Sie bestätigten die Ergebnisse von NIJSSEN et al. [8] (s. o.), dass kohlenensäurehaltiges Wasser mehr Acetaldehyd enthält, als stilles Wasser. Weiterhin stellten sie fest, dass durch Lagerung der PET-Flaschen in Wärme und Sonnenlicht die Konzentration an Carbonylverbindungen, besonders Formaldehyd und Acetaldehyd, in den Mineralwässern ansteigt [144].

MUTSUGA et al. (2006) untersuchten in PET-Flaschen abgefülltes Mineralwasser aus Japan (sterilisiert, ohne Kohlensäure), Europa (nicht sterilisiert, mit und ohne Kohlensäure) und Nordamerika (sterilisiert, ohne Kohlensäure) auf Formaldehyd und Acetaldehyd. Dazu derivatisierten sie die beiden Substanzen und extrahierten sie mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion. Die Analyse führten sie mit einem HPLC/UV-System durch. Desweiteren untersuchten sie das PET-Material selbst auf ihre Gehalte an Formaldehyd und Acetaldehyd. Wiederum zeigte sich, dass kohlensäurehaltiges Mineralwasser aus Europa höhere Formaldehyd- und Acetaldehydgehalte aufwies, als Mineralwasser ohne Kohlensäure (s. o.). Die Gehalte in allen stillen Wässern lagen unterhalb der Nachweisgrenze von 5,0 µg/L. Weiterhin zeigten ihre Untersuchungen, dass heterotrophe (sich von vorhanden organischen Verbindungen ernährende) Bakterien, die in nicht sterilisiertem Mineralwasser vorkommen können, offensichtlich dafür sorgen, dass aus dem PET-Material migriertes Formaldehyd und Acetaldehyd abgebaut werden [5].

Analyse mit Flüssig/Flüssig-Extraktion

BROCCA et al. (2002) identifizierten verschiedene organische Verbindungen in Trinkwasser, die aus Polyethylenrohren migriert waren. Mit Flüssig-Flüssig-Extraktion (Chloroform) haben sie die Wasserproben extrahiert. Durch die anschließende Analyse mit GC/MS konnten sie verschiedene Signale identifizieren, die typischen Antioxidantien (Additive für Polyethylen) und deren Neben- oder Abbauprodukten (z. B. 2,4-Di-*tert*-butylphenol) zuzuordnen sind [145].

HIGUCHI et al. (2004) haben mit Flüssig-Flüssig-Extraktion und GC/MS die Substanzen BHT und Dioctylphthalat (DOP und DEHP als Summe) in Mineralwasser nachgewiesen. Da der Weichmacher sowohl in Wässern aus Glas-, als auch aus PET-Flaschen gefunden wurde, folgerten sie, dass er schon während der Abfüllung in das Wasser gelangt war. Das Antioxidans BHT wurde nur in Wasser aus Glasflaschen gefunden. Des Weiteren konnten HIGUCHI et al. Dioctylphthalat und BHT durch Pervaporation mit einer PDMS-Membran aus den Wässern entfernen [89].

LEIVADARA et al. (2008) bestimmten organische Verbindungen (Trihalogenmethane, Halogenessigsäuren, flüchtige organische Verbindungen und DEHP) in abgefüllten Mineralwässern (Kunststoff- und Glasflaschen). Für die unterschiedlichen Substanzklassen setzten sie Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Methyl-*tert*-butylether oder mit Dichlormethan ein. Die Analysen erfolgten mit GC/ECD oder GC/MS. Für flüchtige organische Verbindungen (VOCs) kam eine „purge and trap“-GC/MS-Methode zum Einsatz. Sie konnten in einigen Wässern Trihalogenmethane und Halogenessigsäuren sowie DEHP nachweisen, aber keine VOCs [146].

Analyse mit Festphasenextraktion, SPME oder SBSE

FURTMANN (1994) benutzte die Festphasenextraktion für die Anreicherung von Phthalaten in Oberflächenwasser. Anschließende Analyse erfolgte mit GC/MS. Es wurden Nachweisgrenzen für zehn verschiedene Phthalate im Bereich von 0,01 – 0,03 µg/L erreicht [75].

KLEINSCHNITZ und SCHREIER (1998) untersuchten Mineralwässer aus Getränk kartons mit Online-SPE-GC/MS auf Kontaminationen. In einigen Mineralwässern konnten sie 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol (TMDD) nachweisen, ein Netzmittel in Druckertinten auf Wasserbasis. Die Substanz muss während der Getränkekartonherstellung in die innere Polyethylenschicht migriert sein und von dort aus in das Getränk. In Mineralwasser, abgefüllt in PET- oder Glasflaschen, zeigte sich diese Substanz nicht [147].

CARRILLO et al. (2008) haben Phthalat-Weichmacher (DMP, DEP, DBP, DEHP, BBzP und DOP) in Wein bestimmt. Sie verwendeten dazu die Technik der Headspace Solid Phase Micro Extraction (HS-SPME) und anschließender GC/MS. Die am häufigsten vorkommenden Phthalate im Wein waren DBP, gefolgt von DEHP und DEP. Sie fanden Gesamtphthalatkonzentrationen in den Weinen zwischen 2,7 und 15 µg/L. Es gab keine signifikanten Unterschiede der Phthalatkonzentrationen in den Weinen, bei der Verwendung von Kork-Stopfen oder Kunststoff-Stopfen [148].

STRUBE und WELLE (2005) verglichen die SBSE mit Festphasenextraktion und Flüssig-Flüssig-Extraktion, zur Bestimmung von typischen Polymeradditiven (BHT, DEHA, DEHP, Irgafos 168, Irganox 1076 und Erucamid), den Aldehyden Octanal, Nonanal und Decanal sowie der Aromasubstanz Limonen, in den oben aufgeführten wässrigen Lebensmittelsimulanzlösemitteln. Die Nachweisgrenzen mit SBSE lagen dabei zwischen 1 und 100 µg/L. Sie kamen zu dem Schluss, dass die SBSE das Potential für eine zeit- und kosteneffektive Probenvorbereitung besitzt, auch wenn es in ihrem Fall noch an Entwicklungsarbeit hinsichtlich der Wiederfindung und Reproduzierbarkeit bedarf [149].

Analyse auf gentoxische Eigenschaften

BISCARDI et al. (2003) haben die Migration von gentoxischen Substanzen aus PET-Flaschen in Mineralwasser untersucht. Sie verwendeten dazu einen Tradescantia-Micronucleus-Test (gibt Hinweise auf gentoxische Substanzen), einen „Comet assay“ mit menschlichen Leukozyten (Test auf geschädigte DNS) und Analyse mit GC/MS. Ihre Untersuchungen ergaben, dass einige Mineralwässer offenbar mit gentoxischen/karzinogenen Substanzen belastet waren, die nicht nur während der Lagerung, sondern auch schon beim Abfüllen in das Wasser gelangten. Durch GC/MS-Analyse wurde in einigen Mineralwässern der Weichmacher DEHP nachgewiesen [150].

WAGNER und OEHLMANN (2009) untersuchten in PET- und Glasflaschen sowie in Tetra Pak abgefüllte Mineralwässer auf östrogene Aktivität. Sie verwendeten dazu den sogenannten YES-Test (Yeast Estrogen Screen). In diesem Test werden gentechnisch veränderte Hefezellen eingesetzt, die empfindlich auf die Anwesenheit von östrogenwirksamen Substanzen reagieren. Sie stellten eine östrogene Aktivität sowohl in Mineralwasser aus PET- und Glasflaschen, als auch aus Tetra Pak Getränkekartons fest. In einem weiteren Test wollten sie anhand der Fortpflanzungsrate von Schnecken (New Zealand mudsnail) eine Korrelation mit östrogenen Aktivität von aus der Verpackung austretenden Substanzen zeigen. Dazu füllten Sie PET- und Glasflaschen mit speziellem Wasser, in denen dann die Schnecken gehalten wurden. Sie stellten fest, dass die Reproduktionsraten der Schnecken im Wasser aus den PET-Flaschen in etwa so hoch waren, wie in östrogenangereicherter Wasser (positiv Kontrolle). In dem Wasser aus Glasflaschen waren die Reproduktionsraten geringer. Sie führten keine gezielte Analyse auf Einzelsubstanzen durch. Es ist daher nicht bekannt, welche Substanzen für die festgestellten Effekte verantwortlich waren [3].

BOPP et al (2010) untersuchten Mineralwässer (Brunnenwässer und Abfüllungen in Glas- und PET-Flaschen) auf hormonelle Aktivität. Sie verwendeten dazu einen E-Screen-Assay, konnten aber in keiner der Proben eine signifikante östrogene Aktivität feststellen. Die analytische Untersuchung der Mineralwässer erfolgte durch Festphasenanreicherung (SPE) von jeweils 2 L Wasser und nachfolgender Analyse mit GC/MS. Sie konnten das Antioxidans BHT, Abbauprodukte von Antioxidantien des Irganox-Typs (z. B. 7,9-Di-*tert*-butyl-1-oxa-spiro(4,5)deca-6,9-dien-2,8-dion und Di-*tert*-butylbenzochinon), 2,4-Di-*tert*-butylphenol, den Weichmacher Citroflex A (Acetyltributylcitrat) und seine Abbauprodukte (Tributylaconitat, *n*-Butylcitrat), die Weichmacher DiNP und DINCH, das PET Additiv 2-Aminobenzamid sowie die beiden Begleitsubstanzen 2-Aminobenzonitril und 4(1H)-Chinazolin nachweisen. Weiterhin wurden 1(3H)-Isobenzofuranon, Oleamid, und 3,5-bis-(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-phenylpropansäure-methylester gefunden [151].

4.3 Fazit

Die genannten Veröffentlichungen zeigen, dass für flüchtige Verbindungen, z. B. Acetaldehyd, häufig HS-GC/MS eingesetzt wird. Die Probenvorbereitung bei dieser Technik ist gering, ebenso der Lösemittelbedarf. Kann eine Probe direkt eingesetzt werden, entfällt der Einsatz von Lösemitteln. Für den Nachweis schwerer flüchtiger Substanzen, dazu zählen auch die Phthalate (siehe Tabelle 3-5), und bei Analytgehalten im Spurenbereich ist diese Technik nur bedingt oder nicht einsetzbar. Unter diesen Umständen ist eine vorherige Aufkonzentrierung der Analyten notwendig. Eine gängige Methode ist die Flüssig-Flüssig-Extraktion und anschließende Analyse des Extraktes

mit HPLC/UV oder GC/MS. Der hohe Lösemittelbedarf und die damit verbundenen Entsorgungskosten sowie Umweltschutzaspekte machen dieser Extraktionsmethode (wirtschaftlich) unattraktiv. Daher werden zunehmend Extraktionstechniken eingesetzt, die nur noch wenig oder gar keine Lösemittel mehr benötigen. Hierzu zählen die Festphasenextraktion, SPME und SBSE. Die Festphasenextraktion besteht aus den Schritten Konditionieren, Equilibrieren, Probenaufgabe, Waschen und Elution. Ein gleichmäßiges Durchfließen der jeweiligen Lösungen durch das Sorbensbett ist bei der SPE für reproduzierbare Ergebnisse wichtig und erfordert Übung und Zeit. Anschließendes Aufkonzentrieren der Extrakte unter Luft- oder Stickstoffstrom erfordert zusätzliche Zeit und birgt das Risiko von Kontamination und Substanzverlust. Die Analyse von Wasser mit SPE auf Spurengehalte von Phthalaten ist aufgrund der Vielzahl der Arbeitsschritte und dem ubiquitären Vorkommen von Phthalaten schwierig und aufwendig [75].

Die Probenvorbereitung mit der SBSE erfordert keine Lösemittel. Aus wässrigen Proben können mittel- bis unpolare Substanzen innerhalb weniger Stunden direkt extrahiert werden (wenige Arbeitsschritte). Durch thermische Desorption der Substanzen vom Rührstäbchen (Stir Bar, vgl. Kapitel 5.1.1) und direkter Überführung des Desorbats in das chromatographische System (Gaschromatographie) wird die Gefahr der Kontamination und des Substanzverlustes minimiert.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte eine Methode zum Nachweis von Spurengehalten von Phthalaten und anderen Verunreinigungen in Mineralwässern und Getränken entwickelt werden. Es wurde bereits auf das ubiquitäre Vorkommen von Phthalaten hingewiesen (Kapitel 3.1.2), wodurch die Analytik aufgrund von Kontaminationen enorm erschwert wird. Eine Minimierung der Probenvorbereitungsschritte, von der Extraktion der Proben bis zur Injektion in das chromatographische System, ist der Schlüssel für ein kontaminationsarmes Arbeiten. Die SBSE stellte sich als vielversprechendste Extraktionsmethode dar, dieses Ziel zu erreichen.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Untersuchungsmethodik der SBSE-GC/MS

Die Analyse von wässrigen Proben, z. B. Mineralwässer, gliedern sich in drei Teilschritte: Extraktion der Analyten aus der Probe (Stir Bar Sorptive Extraction), chromatographische Trennung der Analyten (Gaschromatographie) und Detektion (Massenspektrometrie). Die folgenden Kapitel beschreiben diese drei Schritte.

5.1.1 Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE)

Um Spurengehalte an Analyten in einer Probe nachzuweisen müssen diese aus der Probe extrahiert und aufkonzentriert werden. Die Extraktion ist ein notwendiger Schritt, um (möglichst viel) Probenmatrix, die z. B. die chromatographische Trennung oder die Detektion stören oder ganz verhindern würde, von den Analyten zu abzutrennen. Die Aufkonzentrierung der Analyten in einem kleinen Volumen ist notwendig, um die erwünschte Nachweisempfindlichkeit zu erreichen.

Eine bisherige Standardextraktionsmethode ist die Flüssig-Flüssig-Extraktion. Die wässrige Probe wird dazu mehrmals mit einem geeigneten, mit Wasser nicht mischbaren, Lösemittel, z. B. Hexan oder Dichlormethan, ausgeschüttelt. Die abgetrennten organischen Phasen werden anschließend vereinigt und z. B. mit Natriumsulfat getrocknet. Es folgt das Einengen der getrockneten organischen Phase am Rotationsverdampfer oder durch Abblasen unter einem Luft- oder Stickstoffstrom bis zur Trockne. Die Rückstände werden abschließend mit einer geringen Menge Lösemittel aufgenommen und stehen dann zur chromatographischen Analyse bereit.

Eine weitere vielfach angewendete Extraktionsmethode, die Festphasenextraktion (Solid Phase Extraction, SPE), erlaubt es, eine flüssige Probe ohne die Verwendung eines organischen Lösemittels zu extrahieren. Dazu wird die Probe mit Hilfe eines Vakuums durch eine Kunststoff oder Glas-kartusche gesogen, welche ein bestimmtes Sorbens, die feste Phase, z. B. C18-Material auf Kieselgelbasis oder bestimmte Materialien auf organischer Polymerbasis, enthält, an dem die Analyten adsorbiert werden. Die extrahierten Analyten können im Anschluss mit Hilfe eines geeigneten organischen Lösemittels wieder von der festen Phase desorbiert werden. Das aufgefangene Lösemittel wird eingedampft und die verbliebenen Rückstände werden in einer geringen Menge Lösemittel bzw. Laufmittel (HPLC) aufgenommen und stehen dann zur chromatographischen Analyse bereit.

In dieser Arbeit wurde die relativ neue Technik „Stir Bar Sorptive Extraction“ (SBSE) mit dem Polydimethylsiloxan-beschichteten Twister® eingesetzt (vgl. Kapitel 5.1.1.2). Bei dieser Extraktionsmethode werden die Analyten in der wässrigen Probe von Polydimethylsiloxan (PDMS) sorbiert. Nach

der Extraktion der Analyten aus der Probe und Anreicherung in der PDMS-Phase, können die Analyten thermisch wieder aus dem PDMS-Material desorbiert und nach gaschromatographischer Trennung mit einem Massenspektrometer detektiert werden (Abbildung 5-1). Auch die Desorption der Analyten vom PDMS-Material durch ein geeignetes Lösemittel ist möglich, z. B. für die Anwendung in der Flüssigchromatographie.

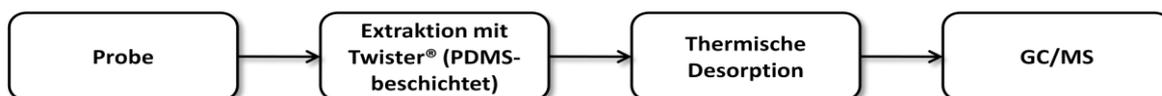
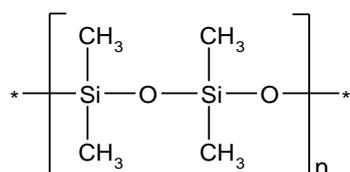


Abbildung 5-1: Schematischer Ablauf der SBSE-TD/GC/MS.

Die Extraktion mit PDMS kombiniert in einer gewissen Weise, die Extraktion einer wässrigen Probe mit einem organischen Lösemittel und einer festen Sorbensphase, wie im nachfolgenden Kapitel näher erläutert wird.

5.1.1.1 Polydimethylsiloxan als Extraktionsmittel

PDMS (Abbildung 5-2) ist ein polymeres Material, welches sich bei Raumtemperatur oberhalb seiner Glasübergangstemperatur T_g (-126 °C) befindet. In diesem Temperaturbereich ist das Sorbensmaterial in einem gummi- oder flüssigkeitsähnlichen Zustand und verhält sich ähnlich, wie ein organisches Lösemittel, in dem sich die Analyten lösen können [152, 153].



(21)

Abbildung 5-2: Struktur von PDMS.

Die ersten Ansätze, PDMS zur Probenanreicherung zu verwenden, wurden in den 1980er Jahren mit der Technik der „Open Tubular Trap“ (OTT) verfolgt [154–156]. Dazu wurden Kapillaren, ähnlich wie in der Kapillargaschromatographie, mit einem Innendurchmesser ab 320 µm verwendet, die auf der Innenseite mit einer PDMS-Schicht belegt worden waren (3 oder 12 µm [156], 80 µm

[157]). Die wässrige oder gasförmige Probe wurde durch die OTT geleitet und die Analyten konnten sorbiert werden. Sobald der erste Analyt von Interesse nicht mehr vollständig zurückgehalten wurde, endete die Probenaufgabe. Die Analyten wurden im Anschluss thermisch oder flüssig desorbiert. Die Kapazität einer OTT war durch die Menge an PDMS-Phase begrenzt, d. h. für eine höhere Kapazität mussten die Kapillaren länger werden, wodurch der Flussrate durch die Kapillare Grenzen gesetzt wurden. Ebenso war für die thermische Desorption langer Kapillaren ein extra Ofen notwendig, was die Anwendung für die Praxis unattraktiv machte [158].

Im Jahr 1990 wurde von ARTHUR und PAWLISZYN eine neue Extraktionstechnik vorgestellt, die PDMS als Sorbens verwendet, die Solid Phase Micro Extraction (SPME) [159]. Bei dieser Technik wird eine mit dem Sorbens belegte Faser in einer wässrigen Probe platziert. Die Analyten verteilen sich in der stationären Phase und können anschließend thermisch desorbiert werden. Technisch wurde dies in der Art realisiert, dass sich die Faser innerhalb der Nadel einer Mikroliter-Spritze befand, die mit dem Kolben verbunden war, wodurch sie herausgedrückt und wieder in die Nadel hineingezogen werden konnte. Zur Extraktion wird die Faser für mehrere Minuten in eine gerührte, wässrige Probe getaucht. Da es sich bei dem Sorptionsvorgang um einen Verteilungsgleichgewichtsprozess handelt, ist ein ausreichend langer Kontakt von der Faser mit der Probe notwendig. Das Rühren der Probe beschleunigt hierbei die Gleichgewichtseinstellung. Zur thermischen Desorption kann die Faser mit Hilfe der Nadel direkt in einen heißen GC-Injektor eingeführt werden. Durch das geringe Phasenvolumen (ca. 0,5 μL) einer SPME-Faser, wird auch die Menge an Analyt, die aufgenommen werden kann, begrenzt. Dies führt zu einem eingeschränkten dynamischen Arbeitsbereich einer Faser, wie auch, abhängig vom Analyt, zu einer niedrigen Extraktionseffizienz [158, 159].

Um diese Begrenzungen aufzuheben, musste eine Technik entwickelt werden, die eine größere Menge PDMS-Phase zur Extraktion verwendet. BALTUSSEN et al. veröffentlichten 1997 zwei wissenschaftliche Arbeiten [160, 161], deren Thema die Extraktion von Gasen bzw. Flüssigkeiten durch PDMS war. Dazu leiteten sie die Gase bzw. Flüssigkeiten durch ein PDMS-Sorbens-Bett (reine PDMS-Partikel in einem ca. 6 cm \times 4 mm großen Glasröhrchen). Die Analyten wurden anschließend thermisch vom PDMS desorbiert und gaschromatographisch untersucht. Durch das große Phasenvolumen von ca. 300 μL war man in der Lage, große Probenvolumina, bei hoher Empfindlichkeit in relativ kurzer Zeit zu beproben. Für die Analyse von flüchtigen Substanzen aus wässrigen Proben war diese Methode nicht einsetzbar, da diese Substanzen während des notwendigen Trocknungsschrittes verloren gingen.

Die Weiterentwicklung zur SBSE vereinigte die hohe Empfindlichkeit der PDMS-Sorbens-Betten mit dem Anwendungsspektrum der SPME [158].

5.1.1.2 Anwendung der Stir Bar Sorptive Extraction

Zur SBSE verwendet man ein magnetisches Rührstäbchen (Glasstäbchen mit magnetischem Kern), welches mit einer Schicht aus (PDMS) überzogen ist (Abbildung 5-3). Kommerziell sind diese speziellen Rührstäbchen erhältlich unter dem Handelsnamen „Twister®“ der Firma Gerstel (Mühlheim a. d. Ruhr, Deutschland). Die Twister® stehen in unterschiedlichen Ausführungen (Länge und Phasenschichtdicke) zur Verfügung (vgl. Tabelle 5-1).



Abbildung 5-3: Twister®-Rührstab (Länge 2 cm, Schichtdicke der PDMS-Phase 1 mm), im Inneren ist der glasummantelte, magnetische Kern zu erkennen.

Tabelle 5-1: Unterschiedliche Ausführungen der kommerziell erhältliche Twister®.

Maße des Twisters® (Länge × Schichtdicke)	Phasenvolumen (Angabe Fa. Gerstel)
1 cm × 0,5 mm	24 µL
1 cm × 1,0 mm	63 µL
2 cm × 0,5 mm	47 µL
2 cm × 1,0 mm	126 µL

Mit dem Twister® wird ein definiertes Volumen Probenlösung in einem geeigneten Glasgefäß für eine bestimmte Zeit, für gewöhnlich 1-24 Stunden, auf einer magnetischen Rührplatte gerührt. Im Anschluss, wird der Twister® mit einem Magneten aus der wässrigen Probe entnommen, mit Wasser abgespült und mit einem fusselreien Papiertuch trocken getupft. Er wird zur Analyse in ein spezielles Glasröhrchen (Twister®-Desorptionliner) überführt und dann in einer Thermodesorptionseinheit (TDU, Thermal Desorption Unit), welche direkt an den GC-Injektor mit Kaltaufgabesystem (KAS) zur Kryofokussierung von Analyten, angeschlossen ist, desorbiert. Die Kryofokussierung der Analyten auf Tenax TA ist notwendig, da die thermische Desorption des Twisters® ein langsamer Prozess ist [162]. Eine direkte Injektion auf die GC-Säule würde zu Signalen mit starkem Tailing führen.

5.1.1.3 Theoretische Grundlagen zur SBSE

Während des Rührens des Twisters® in der wässrigen Probe bildet sich ein Verteilungsgleichgewicht der Analyten zwischen PDMS-Phase und wässriger Phase. Die Extraktionsausbeute kann über die Massenbilanzgleichung (1) und den Verteilungskoeffizienten $K_{PDMS/W}$ zwischen PDMS und Wasser (2) abgeschätzt werden [163].

$$m_{W,0} = m_{PDMS} + m_W \quad (1)$$

$$K_{PDMS/W} = \frac{c_{PDMS}}{c_W} = \frac{\frac{m_{PDMS}}{V_{PDMS}}}{\frac{m_W}{V_W}} = \frac{m_{PDMS}}{m_W} \cdot \frac{V_W}{V_{PDMS}} = \frac{m_{PDMS}}{m_W} \cdot \beta \quad (2)$$

Mit:

$m_{W,0}$	=	<i>Ausgangsmasse des Analyten in der wässrigen Phase</i>
m_{PDMS}	=	<i>Masse des von der PDMS-Phase extrahierten Analyten</i>
m_W	=	<i>Masse des in der wässrigen Phase verbliebenen Analyten</i>
$K_{PDMS/W}$	=	<i>Verteilungskoeffizient zwischen PDMS- und wässriger Phase</i>
c_{PDMS}	=	<i>Konzentration des Analyten in der PDMS-Phase</i>
c_W	=	<i>Konzentration des Analyten in der wässrigen Phase</i>
V_{PDMS}	=	<i>Volumen der PDMS-Phase</i>
V_W	=	<i>Volumen der wässrigen Phase</i>
β	=	<i>Phasenverhältnis der wässrigen Phase zur PDMS-Phase</i>

Die Wiederfindung R gibt das Verhältnis von Extraktionsausbeute eines Analyten zur Gesamtmenge des Analyten an [164]. In unserem konkreten Fall bedeutet dieses das Verhältnis der Menge eines von der PDMS Phase m_{PDMS} extrahierten Analyten zur Gesamtmenge des Analyten in der wässrigen Phase $m_{W,0}$ (3).

$$R = \frac{m_{PDMS}}{m_{W,0}} \quad (3)$$

Mit:

R	=	<i>Wiederfindung</i>
-----	---	----------------------

Setzt man Gleichung (1) und die nach m_{PDMS} umgestellte Gleichung (2) in (3) ein, ergibt sich eine vom Phasenverhältnis β abhängige Gleichung (4):

$$R = \frac{\frac{K_{PDMS/W} \cdot m_W}{\beta}}{\frac{K_{PDMS/W} \cdot m_W}{\beta} + m_W} = \frac{K_{PDMS/W} \cdot m_W}{\beta \cdot \left(\frac{K_{PDMS/W} \cdot m_W}{\beta} + m_W \right)} = \frac{K_{PDMS/W} \cdot m_W}{K_{PDMS/W} \cdot m_W + \beta \cdot m_W} \quad (4)$$

$$= \frac{K_{PDMS/W}}{K_{PDMS/W} + \beta}$$

Der Vergleich in Abbildung 5-4 zeigt, dass mit dem Twister® (2 mm × 1 mm → 126 µL PDMS Phasenvolumen) aus 20 mL Probe, Substanzen mit einem log $K_{PDMS/W}$ von 4 beinahe quantitativ extrahiert werden können. Mit einer SPME-Faser (0,5 µL PDMS Phasenvolumen) läge die Wiederfindung für die gleiche Substanz bei nur 20 %.

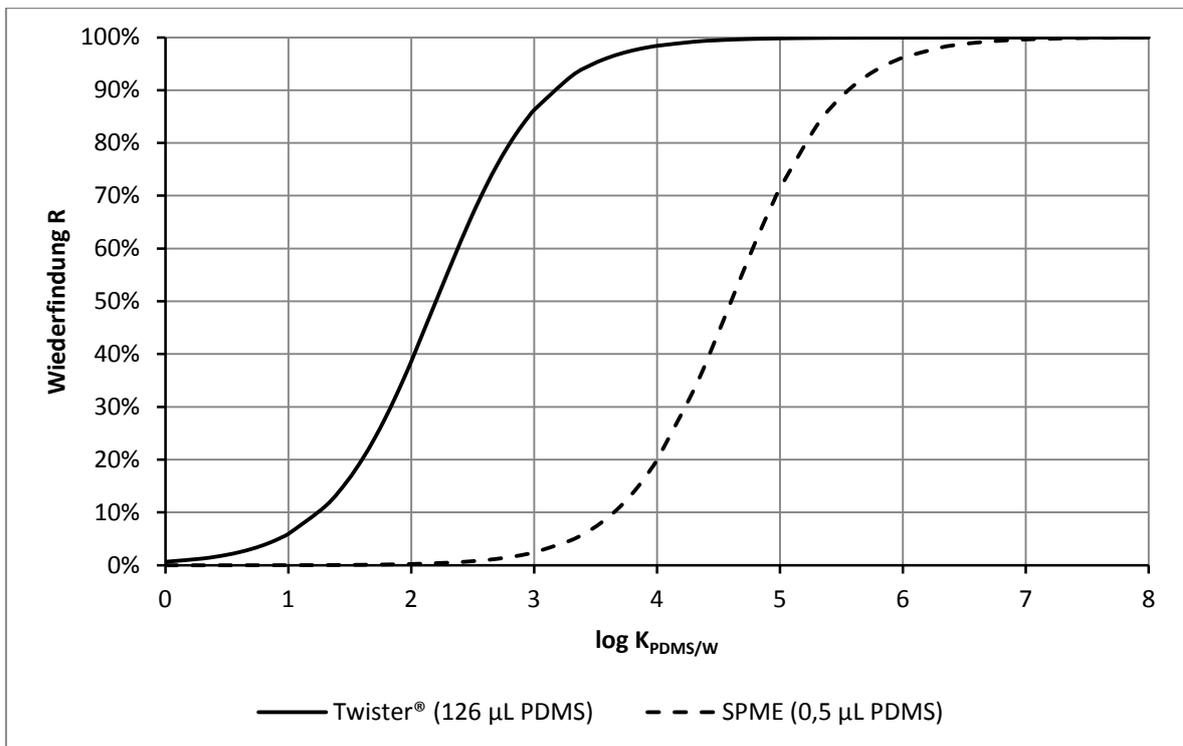


Abbildung 5-4: Vergleich der theoretischen Wiederfindungen R mit einem Twister® (126 µL PDMS Phasenvolumen, $\beta=159$) und einer SPME-Faser (0,5 µL PDMS Phasenvolumen, $\beta=40000$) in Abhängigkeit des log $K_{PDMS/W}$; Probenvolumen 20 mL; berechnet nach [4].

Weil der log $K_{PDMS/W}$ mit dem log $K_{O/W}$ (Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient) korreliert, kann auf tabellierte log $K_{O/W}$ -Werte (vgl. Tabelle 3-6) von Analyten zurückgegriffen werden, um deren Extraktionseffizienz mit der SBSE abzuschätzen [163].

Gerade für die Analytik im Spurenbereich ist es wichtig zu wissen, wie hoch die maximale Menge an extrahierbaren Analyten ist, die zur Detektion zur Verfügung steht. Sie kann die Wahl des Detektors, bestimmter Probenvorbereitungsschritte und die Wahl der Extraktionsmethode beeinflussen. Werden die Gleichungen (1) und (2) zusammengefasst, nach m_{PDMS} umgestellt und $K_{PDMS/W}$ durch $K_{O/W}$ ersetzt (5) kann man die extrahierte Menge Analyt bei einem gegebenen Phasenvolumen β berechnen.

$$m_{PDMS} = \frac{m_{W,0}}{1 + \frac{\beta}{K_{PDMS/W}}} \approx \frac{m_{W,0}}{1 + \frac{\beta}{K_{O/W}}} \quad (5)$$

Mit:

$$K_{O/W} = \text{Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient}$$

Tabelle 5-2 zeigt den Einfluss des Probenvolumens auf die theoretisch maximal extrahierbare Menge ausgewählter Phthalate, die den $\log K_{O/W}$ -Bereich von 1,6 bis 7,7 abdecken. Für die Berechnungen wurden Analytkonzentrationen von 0,01 $\mu\text{g/L}$ zugrunde gelegt und ein Extraktionsgleichgewicht vorausgesetzt. Wie zuvor bereits erwähnt, werden Analyten mit $\log K_{O/W} \geq 4$ nahezu quantitativ extrahiert, und die dem Detektionssystem zur Verfügung stehende absolute Analytmenge wächst proportional mit dem Probenvolumen. Für Analyten mit kleinem $\log K_{O/W}$ -Wert ist der Einfluss des Probenvolumens nur gering. Bei der Festlegung des Probenvolumens während der Methodenentwicklung sollte auch bedacht werden, dass es bei größerem Probenvolumen und gegebenem PDMS-Phasenvolumen, länger dauert, bis das Extraktionsgleichgewicht erreicht ist [165].

Die Forderung nach einer Analysenmethode für die quantitative Bestimmung von Phthalaten im Spurenbereich bis zu 0,01 $\mu\text{g/L}$ scheint nach Tabelle 5-2 mit SBSE, Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (minimal benötigte Substanzmenge: unterer Pikogrammereich und darunter) erreichbar zu sein, wenn es gelingt, die Analyten vollständig vom Twister® zu desorbieren und in das chromatographische System zu überführen. Eine Möglichkeit, die Analyten verlustfrei zu überführen, ist die thermische Desorption des Twisters® in der, direkt an den Injektor gekoppelte, TDU.

Tabelle 5-2: Maximal extrahierbare Menge (pg) ausgewählter Phthalate (log $K_{O/W}$ 1,6-7,7) mit einem Twister® in Abhängigkeit des Probenvolumens; Phthalatkonzentration: 0,01 µg/L; Extraktionsgleichgewicht ist vorausgesetzt; Twister®: 20 mm × 1 mm (126 µL PDMS Phasenvolumen).

Analyt	log $K_{O/W}$	$K_{O/W}$	Maximale Extraktionsausbeute [pg]					
			5 mL $\beta = 40$	10 mL $\beta = 79$	20 mL $\beta = 159$	30 mL $\beta = 238$	50 mL $\beta = 397$	100 mL $\beta = 794$
DMP	1,6	41	25	34	41	44	47	49
DEP	2,5	347	45	81	137	178	233	304
DPP	3,4	2.512	49	97	188	274	432	760
DMPP	4,1	12.882	50	99	198	295	485	942
DBP	4,5	28.184	50	100	199	297	493	973
BBzP	4,9	81.283	50	100	200	299	498	990
DPeP	5,6	416.869	50	100	200	300	500	998
DEHP	7,7	53.703.180	50	100	200	300	500	1000
Menge Analyt in Lösung [pg]			50	100	200	300	500	1000

5.1.2 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie ist eine analytische Technik, um Substanzen in Gemischen zu trennen und sie anschließend einzeln zu detektieren und bestimmen zu können. Prinzipiell lassen sich mit der Gaschromatographie alle Substanzgemische trennen, die sich unzersetzt in den gasförmigen Zustand überführen lassen oder solche, die sich bei Zersetzung reproduzierbar verdampfen lassen. Auch eine Derivatisierung zur Umwandlung von nicht flüchtigen in flüchtige Verbindungen kann bei Bedarf vor der Gaschromatographie durchgeführt werden [166].

Die Trennung der Substanzen durch die analytische Säule basiert auf den Wechselwirkungen der Analyten in der mobilen Phase (Trägergasstrom) mit der stationären Phase. Man unterscheidet bei der Gaschromatographie zwischen der Chromatographie an festen Phasen (gas solid chromatography, gsc) und an flüssigen Phasen (gas liquid chromatography, glc). Flüssige Phasen sind auf einem inerten Feststoff immobilisiert [167].

Das Prinzip der Chromatographie an festen Phasen ist Retention durch physikalische Adsorption. Da es hierbei zu irreversibler Adsorption von aktiven und polaren Substanzen an der festen Phase sowie zu häufig auftretendem starken Tailing der Signale/Peaks kommen kann, wird diese Technik nur bei speziellen Trennproblemen eingesetzt [167].

Die Gaschromatographie an flüssigen Phasen (glc) entspricht der im Allgemeinen als Gaschromatographie (GC) bezeichneten analytischen Methode. Hier findet die Trennung durch Verteilung der Analyten zwischen der mobilen und stationären Phase statt [167].

In der Gaschromatographie setzt man heute meist sehr lange und dünne Kapillarsäulen ein, die auf der Innenseite mit der stationären Phase beschichtet sind. Die typische Länge einer solchen Kapillarsäule beträgt 30 m, wie auch die für dieses Projekt verwendete. Aber auch kürzere, 15 m oder weniger, oder deutlich längere 60 m oder sogar 100 m Säulen sind kommerziell erhältlich. Mit zunehmender Länge einer Säule nimmt auch die Trennleistung zu, gleichzeitig erhöht sich aber auch der Zeitbedarf für eine Analyse. Neben der Länge der Trennsäule ist auch der Innendurchmesser von entscheidender Bedeutung. So ist die Trennleistung einer Säule umso größer, je geringer der Säulendurchmesser ist. Ein kleinerer Säulendurchmesser hat zur Folge, dass der benötigte Trägergasdruck größer wird. Auch die Schichtdicke der stationären Phase hat einen Einfluss auf die Trenneigenschaften. Bei dickeren Phasen erhöhen sich die Retention der Substanzen und ebenso die Kapazität der Säule (mehr Probe einsetzbar bzw. höhere Analytkonzentrationen möglich). Durch das höhere Phasenvolumen steigt aber auch das Säulenbluten, der Abbau der stationären Phase, wodurch teils starkes Rauschen im Detektor erzeugt wird. Speziell bei höheren Ofentemperaturen macht sich dies bemerkbar. Zur Auswahl der in dieser Arbeit verwendeten Kapillarsäure siehe Kapitel 5.2.2.

Die Temperatur spielt bei der Gaschromatographie eine zentrale Rolle, weshalb sich die chromatographische Säule in einem temperierbaren Ofen befindet. Substanzen müssen sich in der Gasphase befinden, um mit dem Trägergasstrom die Säule zu passieren. Leicht flüchtige Substanzen, z. B. bestimmte Aromastoffe, werden selbst bei geringen Temperaturen nur wenig von der stationären Phase retardiert. Sie verlassen die Säule schnell wieder. Schwerer flüchtige Substanzen, z. B. Phthalate, besonders solche mit langen Seitenketten, gehen starke Wechselwirkungen mit der stationären Phase ein. Es wird eine hohe Temperatur (≥ 250 °C) benötigt, damit sie die Säule wieder verlassen und schmale, gut detektierbare Peaks erzeugen. Durch die Veränderung der Ofentemperatur während einer Analyse (Temperaturgradient) kann eine chromatographische Trennung optimiert werden.

Bei der Gaschromatographie wird die zu untersuchende Probe normalerweise im gasförmigen Zustand auf die chromatographische Säule (GC-Säule) aufgebracht. Dazu wird für gewöhnlich etwa 1 μ L einer flüssigen Probe in das Injektionssystem eingespritzt, wo die Probe bei etwa 200-250 °C verdampft und durch einen Trägergasstrom (meist Helium), auf die GC-Säule transportiert wird. Auch die direkte Injektion einer gasförmigen Probe ist möglich. Die Headspace-Technik ist ein solches Verfahren. Hier wird eine flüssige oder feste Probe (wenige mL oder g) in einem

luftdicht verschlossenen Probenvial beheizt und es bildet sich ein Verteilungsgleichgewicht der Analyten in der flüssigen oder festen Phase der Probe und in der darüberstehenden Gasphase aus. Ein Aliquot der Gasphase wird anschließend in das chromatographische System überführt. Auch bei der Twister®-Extraktion mit thermischer Desorption (in der TDU), werden die Analyten bereits in gasförmigem Zustand in das chromatographische System eingebracht (vgl. Kapitel 5.1.1.2).

Am Säulenausgang ist ein Detektor angeschlossen. Typische GC-Detektoren sind z. B. der Flammenionisationsdetektor (FID), der Elektroneneinfangdetektor (engl. Electron Capture Detector, ECD) oder ein massenselektiver Detektor (MSD). Sie unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit und Selektivität für bestimmte Substanzen. Universell einsetzbar für sehr viele organische Verbindungen ist der FID (Ausnahmen sind z. B. CO oder CO₂). Die Substanzen werden in einer Knallgasflamme ionisiert und führen zu einer messbaren Veränderung der Leitfähigkeit der Flamme, welche proportional zum Stoffstrom der ionisierten Substanz ist. Im ECD werden Elektronen durch radioaktives ⁶³Ni erzeugt (β-Zerfall), welche aus N₂-Molekülen (Make-up Gas, durchfließt den Detektor) Sekundärelektronen erzeugen. Diese Sekundärelektronen bewirken zwischen zwei Elektroden einen Grundstrom. Substanzen, die die GC-Säule verlassen, können solche Sekundärelektronen einfangen und so den Grundstrom verringern, was dann als Signal aufgezeichnet wird. Je höher die Elektronenaffinität einer Substanz ist, z. B. Organohalogene, desto stärker nimmt der Grundstrom ab und dementsprechend die Signalintensität zu. Daher findet er Anwendung in der Pestizid oder PCB-Analytik. Heute wird vielfach das Massenspektrometer eingesetzt, da es durch einen höheren Informationsgehalt der aufgezeichneten Signale, eine sichere Identifizierung der Substanzen zulässt. Das Massenspektrometer ermöglicht auch die selektive Detektion bestimmter Moleküle/Molekülfragmente. Im sogenannten SIM-Modus (Single Ion Monitoring) können bei entsprechender Massenauflösung gezielt und sehr selektiv Molekülfragmente des Analyten detektiert werden, wodurch eine hohe analytische Sicherheit erreicht wird.

5.1.3 Massenspektrometrie

Das Prinzip der Massenspektrometrie besteht darin, Ionen aus chemischen Verbindungen zu erzeugen und diese nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (m/z) zu trennen und zu detektieren. Die Analyten können auf verschiedene Arten ionisiert werden, z. B. durch thermische Energie, durch elektrische Felder, durch den Zusammenstoß mit Elektronen, Ionen oder Photonen oder durch elektrostatisch aufgeladene Tröpfchen [168].

Bei der Kopplung von Gaschromatographie mit Massenspektrometrie bietet sich die Elektronenstoßionisation (EI) an. Da die Analyten bereits in der Gasphase vorliegen, kann der Säulenausgang direkt mit der Ionenquelle des Massenspektrometers gekoppelt werden. Bei der Elektronenstoßionisation erzeugt ein Filament Elektronen. Diese werden durch ein elektrisches Feld auf eine kinetische Energie von 70 eV beschleunigt und treffen auf die Analyten – es kommt zum Energietransfer. Durch die hohe Überschussenergie (bereits 10 eV würden die Ionisierung der meisten organischen Verbindungen ausreichen) erreicht man die Bildung von positiv geladenen Molekülfragmentationen [169]. Auch für die analytischen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurde ein GC/MS-System verwendet.

5.1.3.1 Massenspektrometrische Detektion von Phthalaten

Die EI-Massenspektren der meisten Phthalate (bei 70 eV) sind charakterisiert durch ein dominierendes Signal bei m/z 149. Eine Ausnahme bildet z. B. DMP, welches den Basispeak bei m/z 163 aufweist. MCLAFFERTY und GOHLKE [170] schlugen den in Abbildung 5-5 gezeigten Mechanismus vor, welcher zur Bildung des stabilen Phthalsäureanhydrid-Ions (23, m/z 149) führt. Dabei finden zwei Spaltungen statt, die zusätzlich zu einem Alken (24) und einem Alkoxyradikal (25) führen.

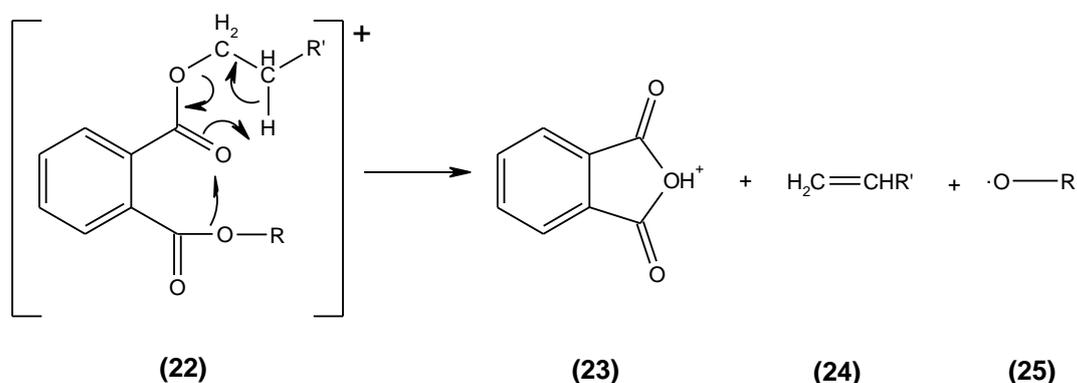


Abbildung 5-5: Von MCLAFFERTY und GOHLKE vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung des stabilen Phthalsäureanhydridions (23) mit m/z 149 [170].

Wenn eine der Alkylketten eines Phthalates mindestens drei Kohlenstoffatome aufweist, so tritt auch immer ein kleines Signal bei m/z 167 auf, welches umso stärker wird, je länger die Alkylketten werden. Bei verzweigten Alkylketten wird es ebenfalls größer (vgl. Abbildung 5-7). Für das Signal wurde eine der in Abbildung 5-6 gezeigten Strukturen vermutet [171].

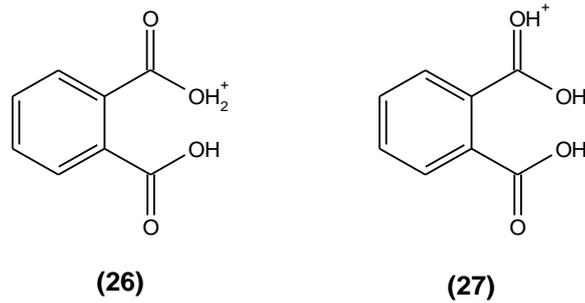


Abbildung 5-6: Mögliche Strukturen des Fragmentions mit m/z 167 [171].

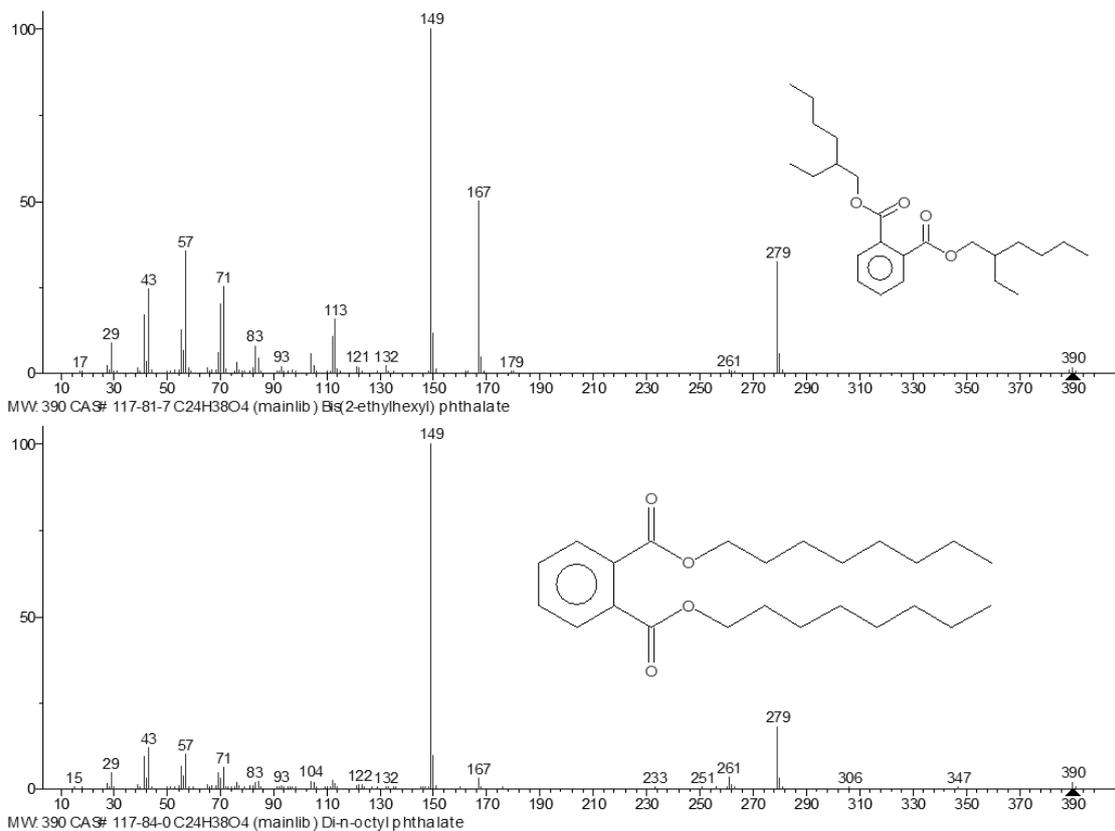


Abbildung 5-7: EI-Massenspektrum von DEHP und DOP (aus NIST-Datenbank [172]); das Signal des Fragmentes mit m/z 167, ist in dem verzweigten Molekül deutlich größer als im Unverzweigten.

Um die massenspektrometrischen Fragmentierungsreaktionen der Phthalate im Elektronenstoß-Modus zu untersuchen, führte YINON Untersuchungen an verschiedenen Phthalaten durch [83]. Er verwendete dazu ein Tandem-BB-Massenspektrometer (zwei magnetische Sektorfeldanalysatoren) mit einer Kollisionszelle zwischen den Analysatoren, um CID (collision induced dissociation) Experimente durchzuführen. Als Kollisionsgas verwendete er Argon. Aus den Expe-

rimenten leitete er ein Reaktionsschema ab, welches die Bildung des stabilen Phthalsäureanhydridions (23) erklärt (Abbildung 5-8).

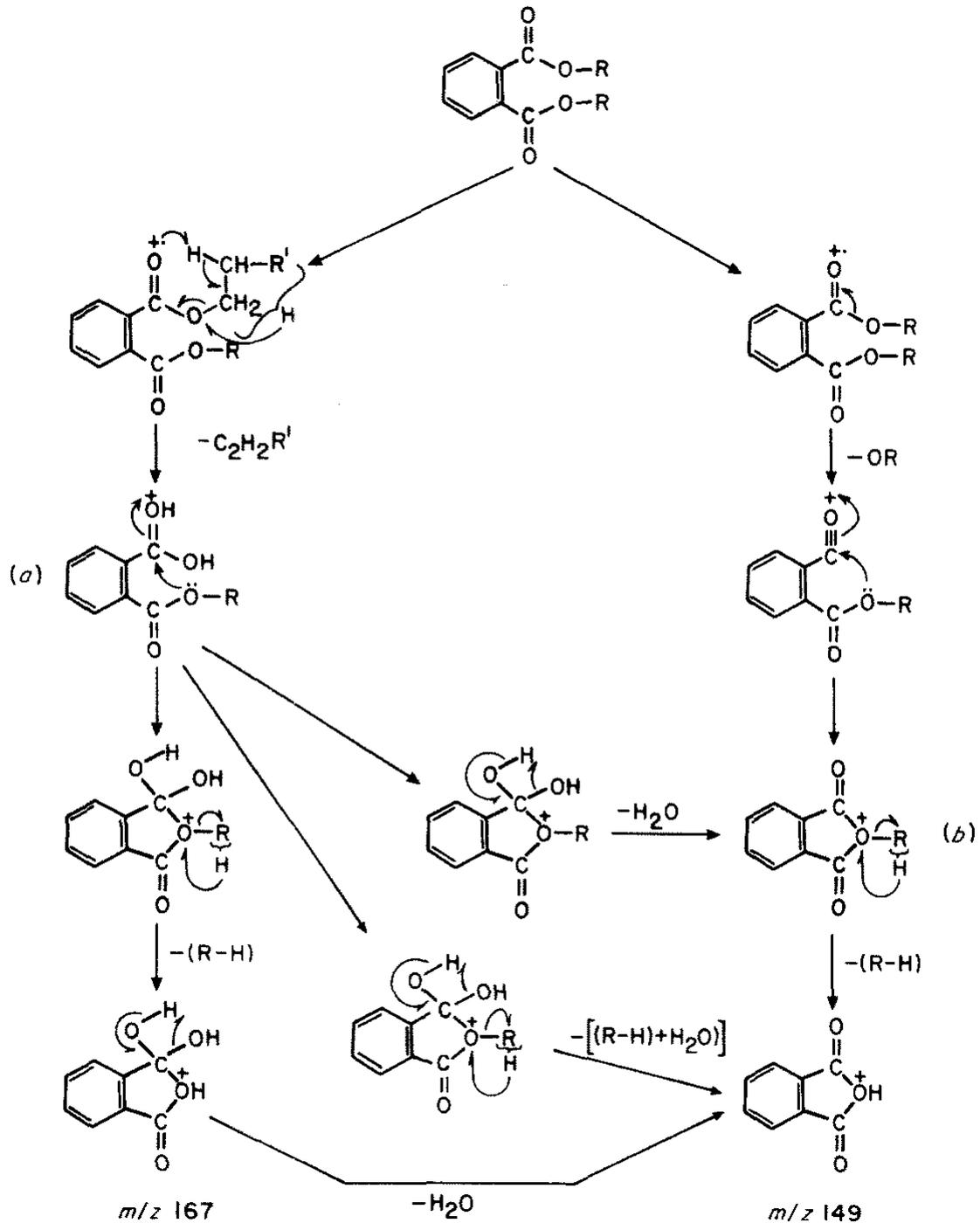


Abbildung 5-8: Von YINON [83] vorgeschlagene Fragmentierungsreaktionen der Phthalate. Zwei Reaktionswege führen über die Ionen des Typs (a) und (b) schließlich zum stabilen Phthalsäureanhydrid-Ion mit m/z 149 (Abbildung aus [83]).

Es gibt zwei Hauptreaktionswege. Der erste Weg führt über eine McLafferty-Umlagerung und Wasserstoffverschiebung zum Verlust eines Alken-Radikals und zur Bildung eines Ions vom Typ (a) (Ausnahme: DMP und DEP, siehe weiter unten).

Der zweite Weg führt über eine α -Spaltung zum Verlust eines Alkoxy-Radikals und nach Umlagerung zur Bildung eines Ions vom Typ (b). Ein Ion (b) kann ebenfalls durch Wasserabspaltung aus einem Ion (a) entstehen. Durch eine Onium-Reaktion entsteht aus Ion (b) unter Abspaltung des Alkylrestes (R-H) das stabile Phthalsäureanhydrid mit m/z 149.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass das Anhydrid auf zwei weiteren Wegen aus Ion (a) entstehen kann. Zum einen durch simultane Abspaltung von H_2O und (R-H), zum anderen über das Zwischenprodukt-Ion mit m/z 167, welches über eine Onium-Reaktion zugänglich ist, und anschließender Wasserabspaltung. YINON [83] geht von einer anderen Struktur des Fragmentions m/z 167 aus als ENDE und SPITELLER [171] (vergleiche Abbildung 5-6 und Abbildung 5-8).

Insgesamt kann über vier alternative Reaktionswege das charakteristische Phthalsäureanhydrid-Ion (23) mit m/z 149 gebildet werden (Abbildung 5-9).

Ausnahmen bilden DMP und DEP, bei denen kein Ion (a) gebildet wird, sondern lediglich Ion (b). Bei DEP bildet Ion (b) mit m/z 177 nach Onium-Reaktion das Anhydrid-Ion mit m/z 149. Bei DMP kann Ion (b) mit m/z 163 keine Onium-Reaktion durchführen, weshalb es nicht weiter zum Anhydrid-Ion zerfällt. DMP zeigt im Massenspektrum somit kein Signal bei m/z 149 (vgl. Abbildung 5-10).

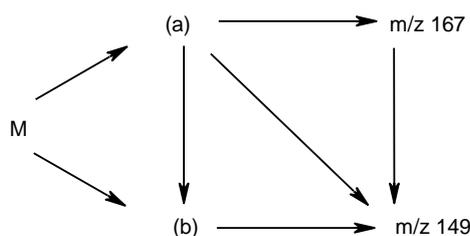


Abbildung 5-9: Bei der EI-Massenspektrometrie führen vier alternative Wege vom Phthalatmolekül M zu dem charakteristischen Reaktionsprodukt mit m/z 149 (nach [83]); für (a) und (b) siehe Abbildung 5-8.

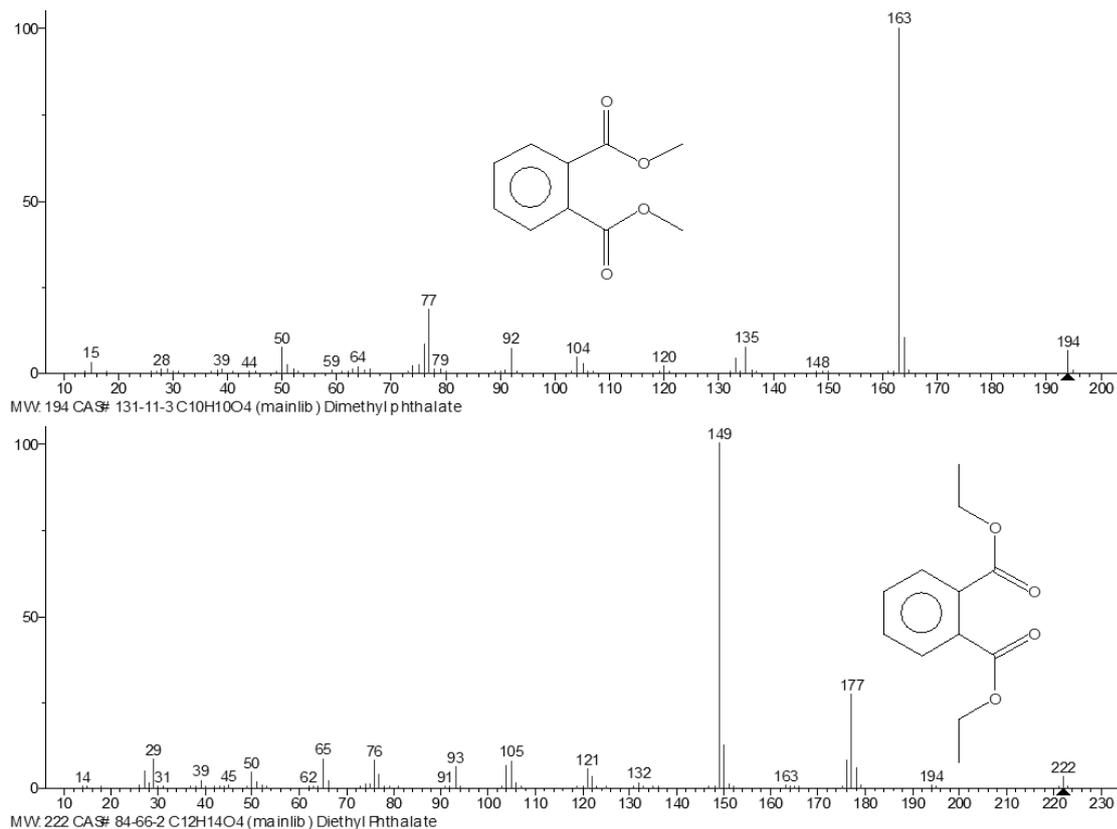


Abbildung 5-10: EI-Massenspektrum von DMP und DEP (aus NIST-Datenbank [172]); DMP bildet das Fragment m/z 163, welches nicht weiter zum typischen Phthalatfragment m/z 149 reagieren kann; bei DEP kann das Fragment m/z 149 nur über einen Reaktionsweg gebildet werden, daher ist seine Signalintensität gegenüber den anderen Fragmenten geringer.

5.1.3.2 Massenspektrometrische Detektion von DINCH

Im Gegensatz zu den Phthalaten bildet der Weichmacher DINCH (Abbildung 5-13), dessen chemische Struktur den Phthalaten ähnelt (Abbildung 3-6), aber keinen aromatischen, sondern einen vollständig hydrierten aliphatischen Ring besitzt, im EI-Massenspektrum kein charakteristisches Fragment mit m/z 149, sondern ein Fragment mit m/z 155 (Abbildung 5-11). Die Strukturähnlichkeit zu den Phthalaten lässt vermuten, dass dieses Fragment durch ähnliche Umlagerungs- und Abspaltungsreaktionen der Estergruppen erzeugt wird. Die m/z -Differenz der beiden Fragmente kann durch die sechs zusätzlichen Wasserstoffatome des Cyclohexanrings erklärt werden (Abbildung 5-12).

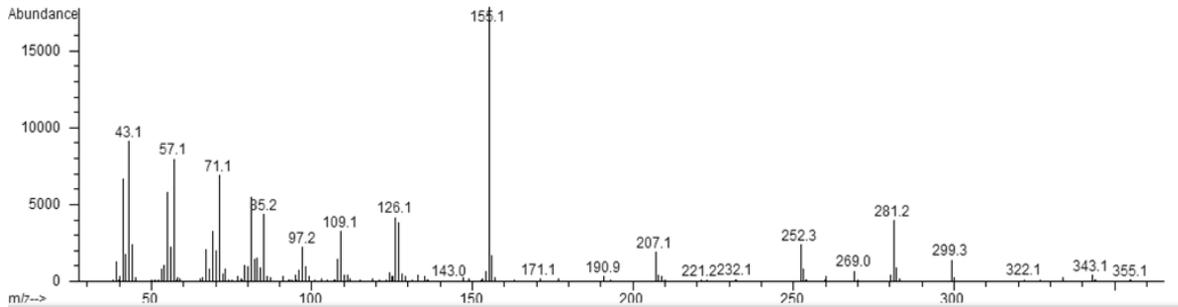


Abbildung 5-11: EI-Massenspektrum von DINCH; typische Fragmente sind m/z 155, 252, 281 und 299; m/z 207 wird durch den thermischen Abbau der stationären Phase der GC-Säule erzeugt.

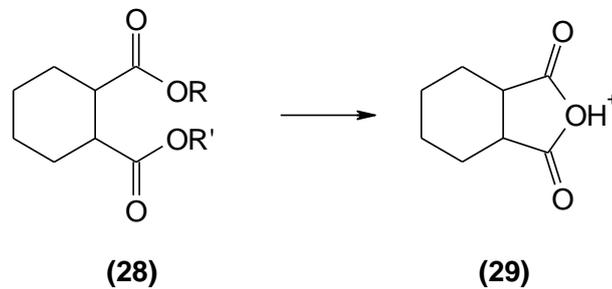


Abbildung 5-12: Bildung des 1,2-Cyclohexandicarbonsäureanhydrids mit m/z 155 im EI-Massenspektrometer.

Neben dem Basispeak mit m/z 155 treten weitere Fragmente mit m/z 252, 281 und 299 auf. Diese könnten durch Abspaltung der Seitenketten, wie in Abbildung 5-13 gezeigt, entstehen. Die Massenfragmente im unteren m/z -Bereich sind vermutlich Bruchstücken der Seitenketten zuzuordnen. Das Fragment mit m/z 207 entsteht durch den thermischen Abbau der stationären Phase der GC-Säule (Säulenbluten).

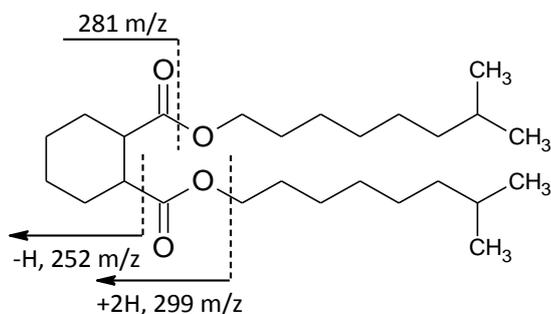


Abbildung 5-13: Die Abspaltung von Seitenketten des DINCH führt zu Massenfragmenten mit m/z 252, 281 und 299.

Die erläuterten Prinzipien der Untersuchungsmethodik waren die Grundlage für die Entwicklung einer SBSE-GC/MS-Methode zum Nachweis von Weichmachern und Antioxidantien in Mineralwasser.

5.2 Methodenentwicklung

Im Folgenden wird die Entwicklung einer empfindlichen SBSE-GC/MS-Methode zum Nachweis von Kontaminationen in Wasser durch Weichmacher und Antioxidantien beschrieben. Speziell wird auf besondere analytische Herausforderungen eingegangen, die während der Methodenentwicklung auftraten.

5.2.1 Auswahl der Analyten

Zu Beginn der Arbeit wurden die industriell häufig eingesetzten Phthalate DMP, DEP, DPP, DBP, DMPP, BBzP, DEHP und DOP für die Methodenentwicklung ausgewählt (vgl. Tabelle 3-5 und Kapitel 3.1.2.3). Das Antioxidans BHT (Butylhydroxytoluol, CAS: 128-37-0), welches in Mineralwasser nachgewiesen wurde [89], wurde ebenfalls von Beginn an bei der Methodenentwicklung berücksichtigt.

Im Verlauf der Projektarbeit kamen weitere Substanzen hinzu, die quantitativ erfasst wurden. Zum einen handelte es sich um weitere Phthalate (DPeP, DHpP, DCHP, DPhP und DBzP) die der Methode hinzugefügt wurden, zum anderen um Substanzen, die während den Untersuchungen in Mineralwässern identifiziert werden konnten: 2,4-Di-*tert*-butylphenol (Abbauprodukt des Antioxidans Irgafos 168), 1,2-Cyclohexandicarbonsäurediisononylester (DINCH, ein relativ neuer Weichmacher, der als Ersatz für bestimmte Phthalatweichmacher eingesetzt wird, vgl. Kapitel 3.1.3), 2-Butoxyethylacetate (Lösemittel oder Hilfsreagenz für Epoxydharze und Lacke).

5.2.2 Auswahl der Analytischen Säule

Für die Phthalatanalytik werden in der Literatur [64, 67, 77, 82, 85, 91, 146, 173–184] Säulen mit (5%-Phenyl)-methylpolysiloxan-Phase bevorzugt (DB-5, HP-5, CP-Sil8, RTX-5, SE-52). Diese Säulen sind sehr gut geeignet, um unpolare Stoffgemische zu trennen. Ihre Phasen sind auch bei hohen Ofentemperaturen stabil. Sie weisen bei ihrem isothermen Temperaturmaximum (meist 325 °C)

geringes Säulenbluten (thermischer Abbau der Trennphase) auf, wodurch die Nachweisempfindlichkeit für hochsiedenden Substanzen steigt, da die erzeugten Detektorsignale nicht vom Rauschen, bedingt durch den Phasenabbau der Trennsäule, gestört werden. Auch sehr unpolare Säulen des Typs DB-1 [75, 89, 146, 185] oder mittelpolare Säulen des Typs DB-35 [186] können für die Phthalatanalytik verwendet werden.

Das zur Verfügung gestandene GC/MS-System wurde nicht ausschließlich für die Phthalatanalytik genutzt, sondern auch für die Analyse von Apfelaromen in Apfelsäften [247]. Bei den Apfelaromen handelt es sich zu einem großen Teil um niedriger siedende, polare Substanzen, im Gegensatz zu den höher siedenden, unpolaren Weichmachern. Die Verwendung einer DB-5 (oder vergleichbaren) Trennsäule war nicht möglich, da die Apfelaromasubstanzen von diesem Säulentyp chromatographisch nicht getrennt werden konnten. Eine für die Analyse von Apfelaromen ideale WAX-Säule (HP-INNOWax oder TR-WaxMS) war indes auch nicht verwendbar, da bei dem Temperaturmaximum von 260 °C sehr starkes Säulenbluten auftrat (Abbildung 5-14). Eine niedrigere maximale Betriebstemperatur, war für die Phthalat-Analytik nicht praktikabel, weil die Phthalate dann die Säule nur sehr langsam wieder verließen und breite, schwache Signale erzeugten.

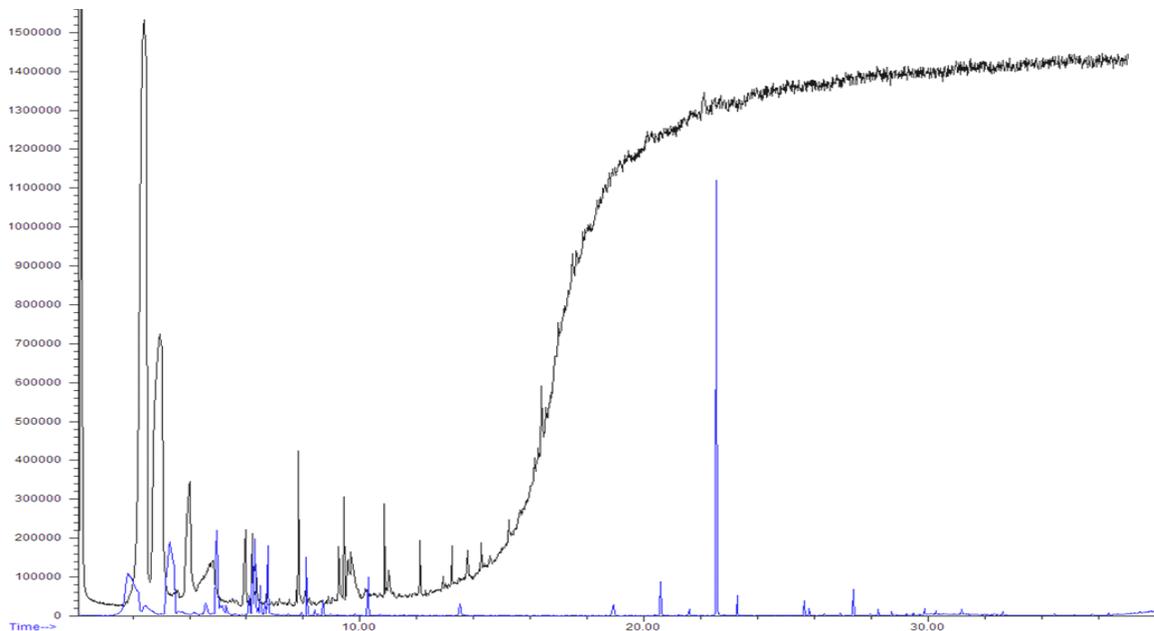


Abbildung 5-14: Starkes Säulenbluten einer HP-INNOWax-Säule (schwarz) bei 260 °C (22-37 min), dagegen ist die DB-5-Säule auch bei 300 °C (38 min) noch deutlich stabiler.

Als Kompromiss zwischen diesen beiden Säulentypen, wurde eine RTX-1701-Säule mit den Dimensionen 30 m × 0,25 mm × 0,5 µm (Säulenlänge × Säulendurchmesser × Phasendicke) gefunden.

Ihre Trennphase besteht aus (14%-Cyanopropylphenyl)-methylpolysiloxan. Sie besitzt einen thermischen Arbeitsbereich von -20 °C bis 270 °C/280 °C. Das Säulenbluten bei 270 °C ist zwar stärker, als bei einer DB-5-Säule (bei gleicher Temperatur), aber deutlich geringer, als bei einer WAX-Säule. Alle für diese Arbeit relevanten Substanzen wurden mit dieser Säule getrennt und störungsfrei detektiert. Ihre Trennleistung reichte aus, um auch die polaren Apfelaromen chromatographisch voneinander zu trennen.

5.2.3 Geräteparameter (Thermodesorption-Injektionssystem und GC)

Um die Weichmacher im Spurenbereich detektieren zu können, sollten die vom Twister® sorbierten Analyten möglichst vollständig in das chromatographische System überführt werden. Dies geschieht durch die direkte Kopplung der TDU (Thermodesorptionseinheit für die Twister®) mit einem Kaltaufgabesystem (KAS) zur Kyrofokussierung der Analyten vor Injektion auf die GC-Säule. Verschiedene Parameter, die die Desorption und Injektion beeinflussen, waren anzupassen.

Desorptionstemperatur und -dauer

Die Desorptionstemperatur (maximal 300 °C) beeinflusst die Geschwindigkeit, mit der die Analyten vom Twister® abgegeben werden. Auch ist eine gewisse Kontrolle über die Desorption von hoch- und niedrigsiedenden Substanzen möglich. Eine hohe Desorptionstemperatur führt allerdings dazu, dass evtl. auch unerwünschte schwerflüchtige Verbindungen sowie Twister®-typische Verbindungen (cyclische Siloxane) in das chromatographische System gelangen. Eine ausreichende Desorptionsdauer ist notwendig, um die Analyten möglichst quantitativ zu desorbieren. Zu lange Desorption führt ebenfalls zu einer Mehrbelastung des Systems durch Siloxane. Folgende TDU-Parameter (Tabelle 5-3) haben sich für die thermische Desorption bewährt:

Tabelle 5-3: TDU-Parameter für die thermische Desorption der Twister®.

Starttemperatur	Dauer	Aufheizrate	Endtemperatur	Dauer	Transfer-temperatur	Modus
30 °C	0 min	720 °C/min	300 °C	10,0 min	320 °C	Splitlos, Sample Remove

Die niedrige Starttemperatur sorgt dafür, dass nicht schon Analyten vom Twister® desorbiert werden, bevor die TDU wieder verschlossen ist. Um eine möglichst vollständige Desorption der Analyten zu erreichen, wird eine Endtemperatur von 300 °C für eine Dauer von 10 min gewählt.

Der Splitlos-Modus sorgt dafür, dass alle desorbierten Analyten vollständig dem Kaltaufgabesystem zugeführt werden. Nach der Desorption wird der Twister® wieder aus der TDU entnommen, bevor die eigentliche Aufgabe der Probe auf die Säule beginnt.

Kryofokussierung und Injektion

Die Kryofokussierung kann mit dem verwendeten System bei 20 °C Raumtemperatur bis ca. -35 °C erfolgen. Die Substanzen werden nach der Fokussierung auf Tenax TA durch schnelles Aufheizen des KAS mit dem Trägergasstrom auf die GC-Säule befördert (Tabelle 5-4). Dies erfolgt im Solvent-Vent-Modus (Tabelle 5-5). Das besondere an diesem Injektionsmodus ist, dass vor der eigentlichen Splitlos-Injektion auf die GC-Säule ein Teil der vom Tenax TA desorbierten Substanzen über das Splitventil aus dem System gespült werden (definiert über die Spüldauer bei einem bestimmten Trägergasstrom). Dies dient dazu, um z. B. flüchtige Lösemittel zu entfernen. Anschließend kann für eine definierte Zeit der gesamte Stoffstrom auf die GC-Säule geleitet werden, bevor das Splitventil abermals geöffnet wird, um schwerer flüchtige, nicht relevante Substanzen aus dem System zu spülen.

Tabelle 5-4: KAS-Parameter für die Kryofokussierung der vom Twister® desorbierten Substanzen.

Starttemperatur	Dauer	Aufheizrate	Endtemperatur	Dauer
-30 °C	0 min	8,0 °C/s	300 °C	7,0 min

Tabelle 5-5: Parameter des GC-Inlets im Solvent-Vent-Modus für Analyse von Mineralwässern mit dem Twister®.

Vent Flow	Vent Pressure	Vent Time	Purge Flow	Purge Time
80,0 mL/min	57 kPa	0,08 min	80,0 mL/min	9,00 min

GC-Ofen-Temperaturprogramm

Bei der Entwicklung des GC-Ofen-Temperaturprogramms (Tabelle 5-6) musste darauf geachtet werden, die Analyten chromatographisch optimal voneinander zu trennen, ohne dass es zu einer Überlagerung von Analyt-Signalen mit Dimethylsiloxan oligomer-Signalen („Twister®-Peaks“, aus der PDMS-Phase der Twister®) kommt. Zwar werden die Phthalat-Weichmacher im SIM-Modus über das dominante Molekülfragment mit m/z 149 quantifiziert, aber auch von den Siloxanen

werden Ionen mit m/z 149 beobachtet. In diesem Fall handelt es sich um Silizium-Isotopensignale des intensiven Fragment-Ions mit m/z 147 [183].

Tabelle 5-6: Entwickeltes GC-Ofen-Temperaturprogramm (Gesamtlaufzeit 50 min).

Aufheizrate	Temperatur	Dauer
	50 °C	7 min
10 °C/min	160 °C	3 min
10 °C/min	270 °C	18 min

5.2.4 Kontaminationsproblematik

Aufgrund des ubiquitären Vorkommens von Phthalaten, ist die Analytik im Spurenbereich besonders anspruchsvoll. Kontaminationsquellen aufzuspüren und zu eliminieren ist ein wichtiger Schritt für eine zuverlässige Analyse, besonders wenn die Kontaminanten zugleich auch die Analyten sind. Eine Kontamination der Probe bzw. des Arbeitsmaterials würde zu falsch-positiven oder zu überhöhten Befunden führen. Aus diesem Grund wurden alle Arbeitsschritte, von der Probenvorbereitung, bis zur Reinigung der Arbeitsgeräte, auf Kontaminationsquellen hin untersucht.

Extraktionsgefäße

Zu Beginn der Arbeiten wurden Proben (Wasser und dotiertes Wasser) in 25 mL Bechergläsern mit den Twistern® extrahiert. Um Verfälschungen durch Verdunsten oder Kontamination der Probe während der Extraktion zu verhindern, wurden die Bechergläser mit Nescofilm® (Laborverschlussfolie) verschlossen. Allerdings zeigten diese Proben immer sehr große Signale, die durch das Antioxidans BHT verursacht wurden (Abbildung 5-15). Es wurde vermutet, dass die Proben durch Ausgasung der Verschlussfolie kontaminiert waren.

Um die Vermutung zu überprüfen, wurden die Bechergläser mit Aluminiumfolie abgedeckt, während die Proben mit dem Twister® extrahiert wurden. In diesen Vergleichsproben war BHT nur noch minimal nachweisbar. Dies bestätigte die Vermutung, dass der Nescofilm® für die Kontamination verantwortlich war (Abbildung 5-16).

Um zukünftig bei weiteren Versuchen diese Kontaminationsquelle auszuschließen, wurden 50 mL Weithalsstandflaschen, die mit Glasschliffstopfen verschließbar waren, zur Extraktion eingesetzt.

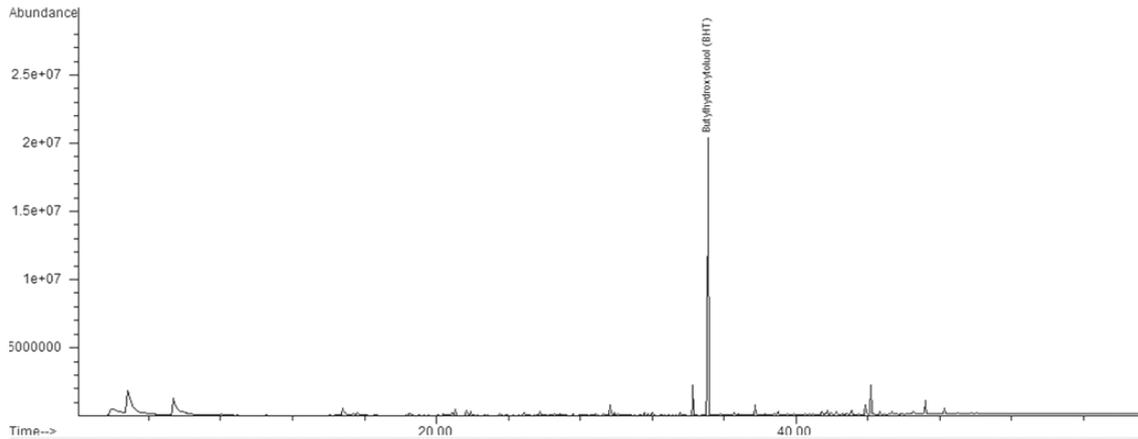


Abbildung 5-15: Kontamination durch Nescofilm®-Verschlussfolie. Chromatogramm (TIC, 33-500 m/z) einer mit dem Twister® extrahierten Wasserprobe (Extraktion in einem mit Nescofilm® verschlossenen Becherglas).

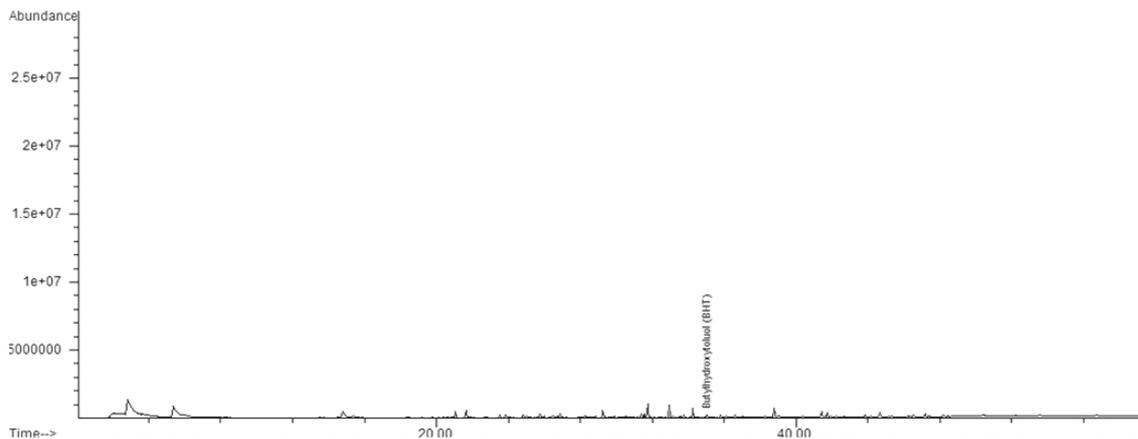


Abbildung 5-16: Chromatogramm (TIC, 33-500 m/z) einer, mit dem Twister®, extrahierten Wasserprobe, die in einem mit Aluminiumfolie verschlossenen Becherglas gerührt wurde; gleiche Skalierung wie in Abbildung 5-15.

Laborgeräte aus Kunststoff

In verschiedenen Literaturstellen [59, 176, 182] wird empfohlen, gerade bei der Phthalatanalytik auf Kunststoff-Laborgeräte zu verzichten, und ausschließlich Glasgeräte zu verwenden. Daher wurden alle verwendete Lösemittel, Wasser, Reagenzien und Proben nur noch in Glasflaschen oder Glaskolben aufbewahrt. Die Twister® Desorption Liner, welche vom Hersteller in Kunststoffkästchen aus Polypropylen geliefert werden, wurden in mit Aluminiumfolie abgedeckten Glasgefäßen aufbewahrt. Die Transportadapter (für die Twister® Desorption Liner) wurden ebenfalls in Gläsern mit Glasdeckel gelagert.

Auch der teflonbeschichtete Magnetrührstab („Rührfisch“), mit dem ein beladener Twister® nach der Extraktion aus dem Rührgefäß entnommen wird, war mit Phthalaten kontaminiert. Über einen Zeitraum von 48 h wurde der Rührstab in 20 mL VE-Wasser gelegt, welches anschließend mit einem Twister® extrahiert und analysiert wurde. Identifiziert werden konnten die Phthalate DBP, DMPP und BBzP, sowie die Aromen Limonen, Nonanal und Decanal. Auch in der Literatur wurde von Memoryeffekten an Teflonoberflächen [59] berichtet, daher sind die Rührstäbe mit Teflon-Ummantelung durch solche mit Glas-Ummantelung ersetzt worden.

Die Lagerung der Twister® in den mit Gummikappen verschlossenen Desorptionsröhrchen aus Glas, die zur Rekonditionierung der Twister® im Tube Conditioner verwendet werden, führte zur Kontamination mit 1-(1,1-Dimethylethyl)-2-methyl-1,3-propandiyl-2-methylpropanoat (identifiziert durch NIST-Datenbank, CAS-Nr: 74381-40-1, vgl. Abbildung 5-17). Dabei handelt es sich um einen Weichmacher, der wahrscheinlich das patentrechtlich geschützte TXIB (Fa. Eastman) ersetzen soll [187].

Um die Gummiverschlusskappen als Quelle zu bestätigen, wurde eine solche Verschlusskappe in VE-Wasser ultraschallgestützt extrahiert. Das Extrakt wurde anschließend mit einem zuvor ausgeheizten Twister® extrahiert und chromatographiert. Das Chromatogramm (Abbildung 5-18) zeigt ein sehr großes Signal, das von dem Weichmacher 1-(1,1-Dimethylethyl)-2-methyl-1,3-propandiyl-2-methylpropanoat stammt. Durch die Lagerung der gereinigten Twister® in den Originalverpackungen (Glasvials mit Schraubverschluss, ein Twister® pro Glasvial), anstelle der Desorptionsröhrchen, konnte die Kontamination mit diesem Weichmacher vermieden werden.

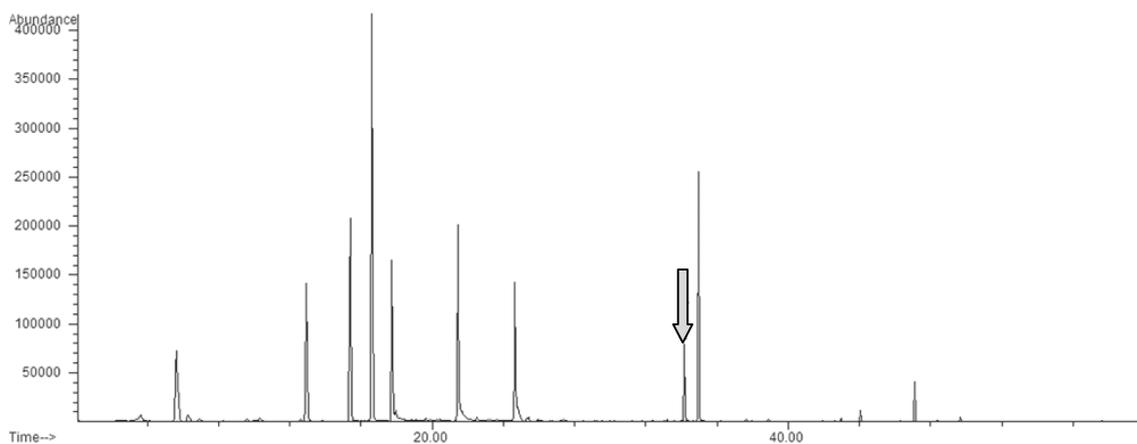


Abbildung 5-17: Chromatogramm (SIM-Modus) eines 1 µg/L Multistandards verschiedener Phthalate; der Peak des 1-(1,1-Dimethylethyl)-2-methyl-1,3-propandiyl-2-methylpropanoats (34 min), welches kein Bestandteil der Standardmischung war, ist hervorgehoben.

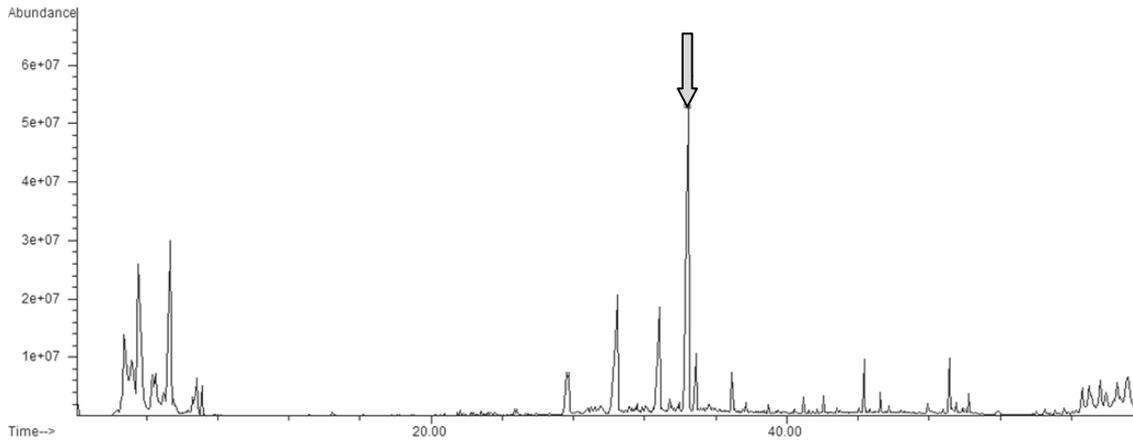


Abbildung 5-18: Chromatogramm (TIC, 33 – 400 m/z) eines Ultraschallextraktes der Verschlusskappen der-Desorptionsröhrchen; 1-(1,1-Dimethylethyl)-2-methyl-1,3-propandiyl-2-methylpropanoat erzeugt ein Signal mit sehr großer Intensität (34 min).

Laborluft

Dass die Laborluft als weitere Kontaminationsquelle infrage kommen kann, zeigen folgende Versuche: Ein Twister® wurde für 5 h im Luftstrom eines Abzugs auf einem Uhrglas platziert, ein weiterer in einem anderen Laborraum, ebenfalls für 5 h auf einem Uhrglas. Die nachfolgenden Analysen der Twister®-Adsorbate zeigten Signale großer Intensitäten, die den Substanzen Limonen, Nonanal, Decanal, BHT, DMPP, DEP, DBP und DEHP zuzuordnen sind (Abbildung 5-19).

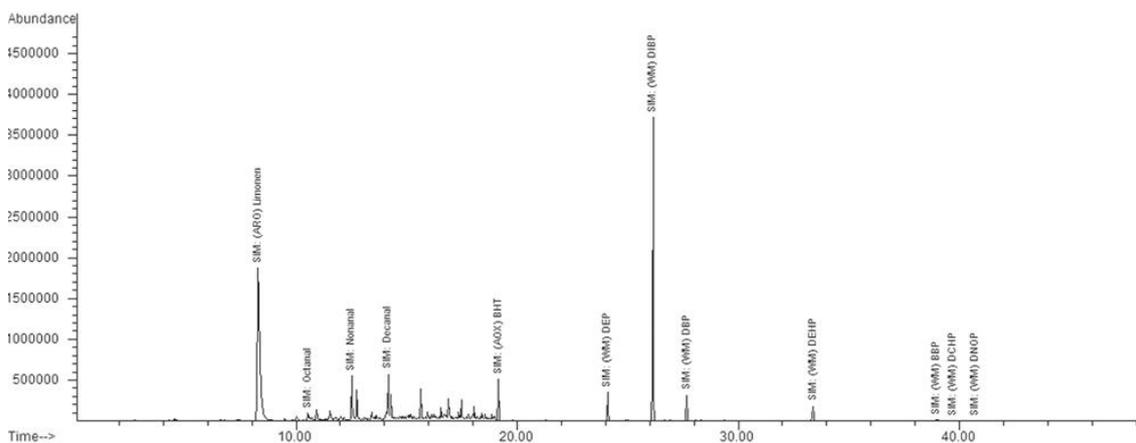


Abbildung 5-19: Chromatogramm (SIM-Modus) der Laborluft; der Twister wurde für 5 h im Luftstrom eines Abzugs platziert; Limonen, DMPP (DIBP) sind in hoher Konzentration vorhanden, ebenso wie BHT, DEP, DBP und DEHP.

Den Signalen im Chromatogramm des Adsorbats, des nicht im Luftstrom eines Abzugs platzierten Twisters[®], konnten die gleichen Substanzen zugeordnet werden, waren jedoch geringer intensiv.

Aufgrund der Bestätigung der Laborluft als Kontaminationsquelle, wurden alle benötigten Laborgeräte (Probenrührgläser, Pipetten) nach der Reinigung (vgl. Kapitel 5.2.5) dicht verschlossen, mit Aluminiumfolie abgedeckt oder eingeschlagen und im Laborschrank aufbewahrt.

5.2.5 Reinigung des Arbeitsmaterials

Es zeigte sich, dass aufgrund der Vielzahl an Kontaminationsquellen eine sorgfältige und umfassende Reinigung des Arbeitsmaterials notwendig war. Daher war die Entwicklung einer effektiven Reinigungsmethode für die verwendeten Materialien ein wichtiger Schritt zum möglichst kontaminationsarmen Arbeiten, was in zahlreichen Publikationen bestätigt wird [59, 64, 77, 176, 180, 182].

Reinigung und Rekonditionierung der Twister[®]

Den Empfehlungen des Herstellers folgend, wurden die benutzten Twister[®] zunächst für mind. 24 h in Methanol eingelegt, um nichtflüchtige Substanzen zu lösen. Anschließend wurden sie im Tube Conditioner unter Helium-Gasfluss für 10 min bei Raumtemperatur ausgegast, um dann, ebenfalls unter Helium-Gasfluss, 1 h bei 300 °C rekonditioniert zu werden. Es wurde festgestellt, dass die so behandelten Twister[®] noch Störsignale erzeugten, die möglicherweise durch Kontaminationen der Desorptionsröhrchen mit nicht flüchtigen Substanzen hervorgerufen wurden.

Zur Optimierung des Reinigungsschrittes wurden zwei Ansätze verfolgt. Erstens sollte die Desorption von nichtflüchtigen Substanzen beschleunigt werden und zweitens sollten nach der thermischen Desorption (Rekonditionierung) keine Rückstände mehr auf dem Twister[®] verbleiben, die störende Signale hervorrufen.

Zur Beschleunigung wurden die Twister[®] über Nacht in Methanol gerührt, da sich durch Rühren ein schnelleres Gleichgewicht zwischen der PDMS-Phase und der flüssigen Phase einstellt.

Als Alternative zur Reinigung und Rekonditionierung im Tube Conditioner wurden die Twister[®] nach dem Reinigen in Methanol in der TDU des GC/MS-Systems thermisch desorbiert. Um festzustellen, wie lange der Twister[®] desorbiert werden musste, bis keine Störsignale mehr auftraten, wurden diese mehrfach hintereinander analysiert. Als Resultat der Untersuchungen wurde eine Methode entwickelt, bei der die Twister[®] für 20 min bei 300 °C unter hohem Split-Fluss in der TDU ausgeheizt wurden. Durch den hohen Split-Fluss wurde der Großteil der desorbierten Substanzen

aus dem System gespült. Um den größten Anteil der zur KAS gelangten Substanzen ebenfalls aus dem System zu befördern, erfolgte die Injektion auf die Säule auch unter hohem Split-Fluss. Das anschließende Temperaturprogramm des GC-Ofens war sehr kurz (5 min) und beförderte die auf die Säule gelangten Substanzen ein Stück vom Säulenkopf weg. Mit dieser Methode konnte ein Twister® in etwa 35 min rekonditioniert werden. Im Anschluss an die Rekonditionierung der Twister® mussten mindestens zwei Leerläufe (Analyse eines leeren Twister®-Röhrchens) folgen, um die Säule zu reinigen.

Reinigung der Glasgeräte

Die Reinigung der Glasgeräte, speziell der Probengläser, war von großer Bedeutung, da am Glas haftende Kontaminationen während der Extraktion der Probe mit dem Twister®, ebenfalls koextrahiert werden konnten. Hinweisen aus Literaturquellen [59, 64, 77, 176, 180, 182] zur Phthalatanalytik folgend, wurde ein Reinigungsverfahren entwickelt, dass verschiedene Maßnahmen kombiniert.

Nach Gebrauch wurden die Probengläser und Glaspipetten sorgfältig unter fließendem VE-Wasser gespült. Anschließend wurden sie bei 400 °C über Nacht in einem Muffelofen ausgeheizt. Nach Abkühlung wurden die verschlossenen Probengläser bis zum Gebrauch im Schrank aufbewahrt. Glaspipetten wurden mit Aluminiumfolie an beiden Öffnungen verschlossen. Die Probengläser wurden unmittelbar vor Gebrauch mit Isooktan durchgespült, um die durch das Ausheizen aktivierte Glasoberfläche zu deaktivieren. Danach sind sie mit Aceton gespült worden, um Isooktanreste zu entfernen und zu trocknen.

Die Twister® Desorption Liner wurden nach Gebrauch in Methanol eingelegt und für mindestens 15 min mit Ultraschall behandelt. Das Methanol wurde daraufhin entsorgt und die Twister® Desorption Liner mit VE-Wasser gespült, bevor sie für mehrere Stunden, wie die übrigen Glasgeräte, bei 400 °C im Ofen ausgeheizt wurden. Nach Abkühlen wurden sie in mit Aluminiumfolie abgedeckten Glasgefäßen aufbewahrt.

Abbildung 5-20 zeigt zwei Chromatogramme der gleichen Wasserprobe (Wasser für die Chromatographie), die mit internem Standard versetzt worden war. Für die Extraktion der Wasserprobe wurden die speziell gereinigten Glasgeräte verwendet (oberes Chromatogramm), sowie mit VE-Wasser ausgespülte und zum Trocknen im Labor abgestellte Gläser (unteres Chromatogramm). Deutlich ist die herabgesetzte Kontamination der Probe mit den Weichmachern DEP, DMPP, DBP und DEHP in den speziell gereinigten Glasgefäßen zu erkennen.

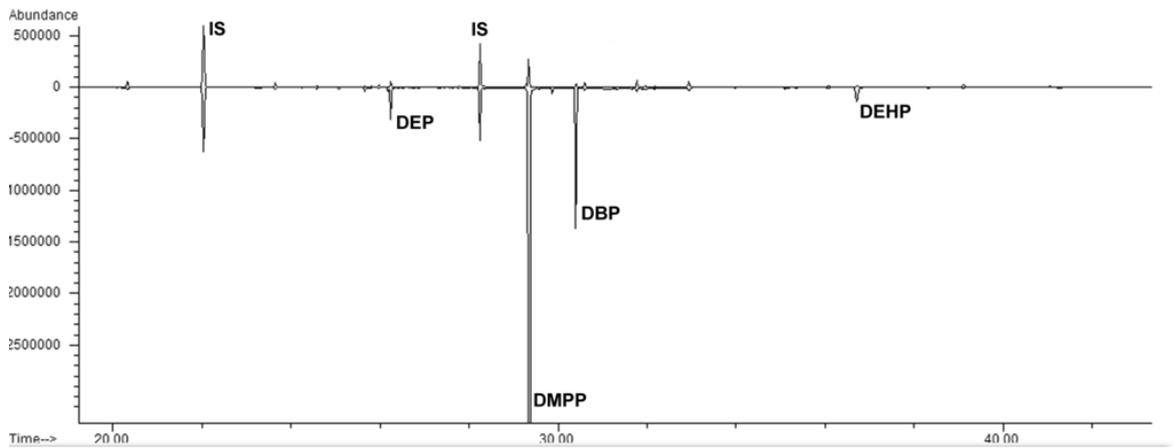


Abbildung 5-20: Wirkung der Reinigungsmaßnahmen (Chromatogramme einer Wasserprobe, SIM-Modus). Oben: speziell gereinigtes Glasgefäße. Unten: mit VE-Wasser gespülte und im Labor getrocknete Glasgefäße; die Kontamination mit Phthalaten (DEP, DMPP, DBP und DEHP) ist deutlich größer (IS = interner Standard).

5.2.6 Optimierung der Twister®-Extraktion wässriger Proben

Da es sich bei der Extraktion mit dem Twister® um einen Gleichgewichtsprozess handelt, ist neben dem eingesetzten Probenvolumen und der Rührgeschwindigkeit die Rührdauer von entscheidender Bedeutung. Nachfolgend werden Optimierungsschritte dieser Parameter erläutert.

Probenvolumen

Üblicherweise liegt das Probenvolumen für Twister®-Extraktionen zwischen 10 und 20 mL [85, 180, 181, 188–191], es wurde aber auch von Probenvolumina von 100 mL berichtet [192]. Aufgrund der Größe der verwendeten Rührgefäße (50 mL) wurde ein Probenvolumen von 20 mL eingesetzt. Kleinere Volumina führten bei starkem Rühren (900 UPM) zur Bildung von so großen Luftstrudeln, dass der Twister® nicht mehr vollständig von Probenlösung bedeckt war.

Rührgeschwindigkeit

Nach der Literatur [85, 149, 180, 181, 189–192] werden allgemein Rührgeschwindigkeiten von 700–1200 UPM verwendet. Eine hohe Rührgeschwindigkeit verkürzt die Extraktionszeit [181], daher wurde die höchstmöglich anwendbare Rührgeschwindigkeit gewählt. Bei einer Geschwindigkeit von 900 UPM und einem Probenvolumen von 20 mL blieben die Twister® in den eingesetzten Rührgefäßen vollständig mit Lösung bedeckt und rührten stabil. Höhere Umdrehungsgeschwindigkeiten führten aufgrund der Geometrie des Rührglases (leicht gewölbter Boden) gelegentlich dazu, dass die Rotation der Twister® plötzlich außer Kontrolle geriet, und dadurch keine gleich-

mäßige Durchmischung der Probe mehr gegeben war. Daher wurde eine Geschwindigkeit von 900 UPM bei allen weiteren Twister®-Extraktion verwendet.

Extraktionsdauer

Um eine möglichst hohe Anreicherung bei minimaler Rührdauer zu erreichen, wurde die Zeitabhängigkeit der Extraktion mit einer 1 µg/L Multistandardlösung aus 8 Phthalaten (DMP, DEP, DPeP, DEBP, DEHP, BBzP, DCHP, DOP) bestimmt. Dazu wurden jeweils 20 mL Probenlösung für 0,5, 1, 2 und 5 Stunden bei 900 UPM gerührt (3-fach Bestimmung), anschließend wurden die beladenen Twister® zur Analyse thermisch desorbiert. Die aus den Chromatogrammen ermittelten Peakflächen der einzelnen Phthalate wurden im Diagramm (Abbildung 5-21) aufgetragen.

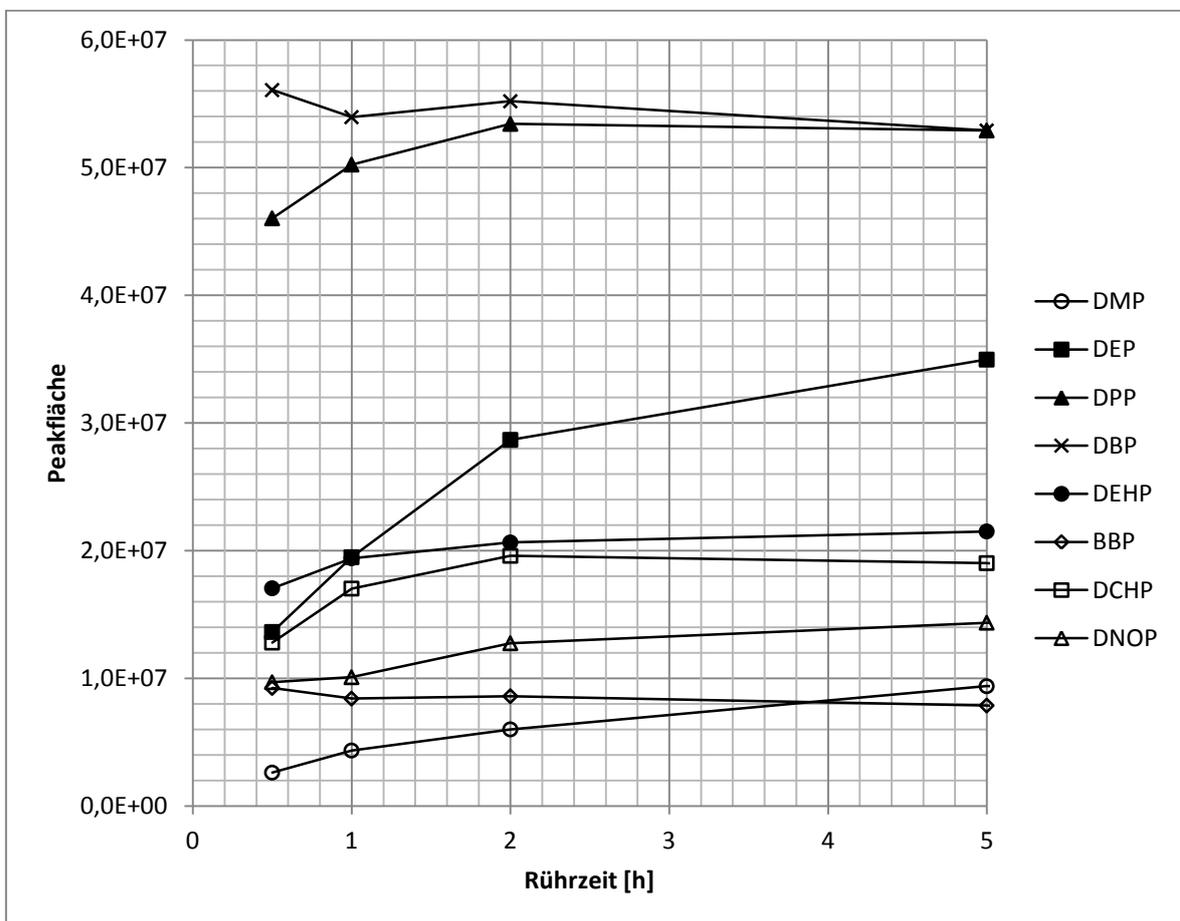


Abbildung 5-21: Peakflächen eines 1 µg/L Multistandards von 8 Phthalaten (DMP, DEP, DPeP, DBP, DEHP, BBzP, DCHP und DOP) als Funktion der Rührdauer mit dem Twister®. Nach einer Rührdauer von 2 h war für die meisten Substanzen ein Gleichgewichtszustand erreicht.

Für die meisten Substanzen war nach einer Rührdauer von 2 h annähernd ein Maximum an Signalintensität erhalten worden, was bedeutet, dass für diese Analyten ein Sorptionsgleichgewicht zwischen Twister® und flüssiger Phase erreicht worden war. Bei den Substanzen mit niedrigen $K_{O/W}$ -Werten, DMP und DEP (siehe Tabelle 3-6), konnte auch nach 5 h noch ein Anstieg an Signalintensität festgestellt werden, d. h. es lag noch kein Gleichgewichtszustand vor. Eine Quantifizierung dieser Substanzen war dennoch möglich, allerdings musste die Extraktionszeit der Probe möglichst genau eingehalten werden, um reproduzierbare Analysendaten zu erhalten. Eine Rührdauer von 2 Stunden wurde als optimale Extraktionszeit angesehen und für alle weiteren Extraktionen verwendet.

5.2.7 Quantifizierung der Analyten

Um Messwertabweichungen zu minimieren, mögliche Unterschiede der Extraktionsleistungen der Twister® und Adsorption der Analyten an der Glasoberfläche auszugleichen, wurde den Proben vor der Extraktion ein interner Standard hinzugegeben.

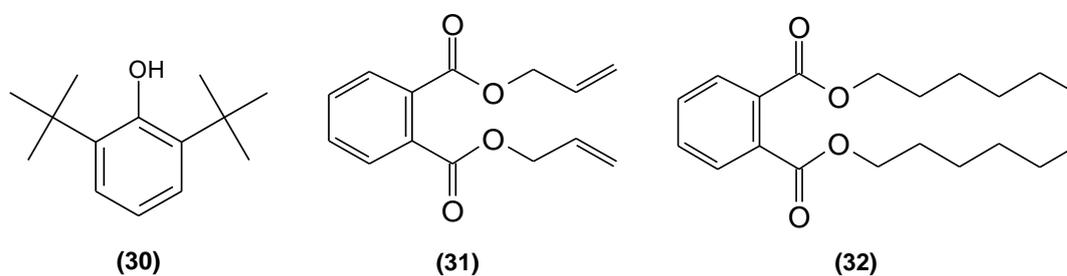


Abbildung 5-22 Verwendete Interne Standard-Substanzen, von links: 2,6-Di-*tert*-butylphenol, Diallylphthalat und Dihexylphthalat.

Da es sich bei den Analyten um unterschiedliche Substanzgruppen und im Fall der Phthalate um solche mit niedrigem $\log K_{O/W}$ -Wert und welche mit hohem $\log K_{O/W}$ -Wert handelt, wurden drei unterschiedliche, polaritätsangepasste Substanzen als interne Standards verwendet. Für die beiden Antioxidantien Butylhydroxytoluol und 2,4-Di-*tert*-butylphenol, wurde die strukturähnliche Substanz 2,6-Di-*tert*-butylphenol (30) ausgewählt. Die Weichmacher mit einem $\log K_{O/W}$ -Wert $< 4,5$ (DMP, DEP, DPP, DBP, DMPP) sowie 2-Butoxyethylacetat wurden über Diallylphthalat (31, $\log K_{O/W} = 3,2$) als internen Standard quantifiziert. Für die übrigen Weichmacher mit einem $\log K_{O/W} > 4,5$ (DPeP, BBzP, DEHP, DHpP, DCHP, DOP, DINCH, DPhP und DBzP) wurde Dihexylphthalat (32, $\log K_{O/W} = 6,0$) als interner Standard verwendet (vgl. Abbildung 5-22).

Der interne Standard wurde täglich als Mischstandard mit einer Konzentration von 0,50 mg/L aus den entsprechenden Einzelstammlösungen der genannten Substanzen frisch hergestellt. Von diesem Mischstandard wurden zu jeder Probe 20 µL hinzugegeben, was bei 20 mL Probenvolumen einer Konzentration des internen Standards von 0,5 µg/L entspricht.

Die Quantifizierung erfolgte im SIM-Modus. Die signalintensivsten massenspektrometrischen Ionen dienen zur Quantifizierung, zwei weitere „Qualifier-Ionen“ zur Bestätigung des Signals (Tabelle 5-7).

Tabelle 5-7: Ionen, über welche die Analyten und die zugehörigen internen Standards (grau unterlegt) quantifiziert werden („Quantifier“), sowie die Ionen, welche zur Bestätigung herangezogen werden („Qualifier“).

Analyt	Quantifier [m/z]	Qualifier 1 [m/z]	Qualifier 2 [m/z]
2,6-DTBP	191	206	192
BHT	205	220	206
2,4-DTBP	191	206	192
DAIP	149	189	132
2-BEA	57	43	87
DMP	163	194	164
DEP	149	150	177
DPP	149	191	209
DBP	149	150	223
DMPP	149	150	223
DHP	149	251	233
DPeP	149	219	237
BBzP	149	206	91
DEHP	149	167	279
DHpP	149	265	nicht verwendet
DCHP	149	167	249
DOP	149	279	261
DINCH	155	252	127
DPhP	225	226	nicht verwendet
DBzP	91	149	107

5.2.8 Zusammenfassung der Probenvorbereitung für wässrige Proben

Es werden 20 mL Probe in die dafür vorgesehenen 50 mL Probengefäße überführt. Anschließend werden 20 µL frisch hergestellter Interner Standard (0,5 mg/L) zur Probe pipettiert und der Twister® zum Rühren hineingegeben. Nun wird die Probe für 2 Stunden bei 900 UPM extrahiert. Nach der Extraktion wird der Twister® mit einem Magnetrührstäbchen aus der Probe entnommen, mit Wasser abgespült und mit einem fusselfreien Papiertuch trocken getupft. Der Twister® wird in einen Twister®-Desorption-Liner überführt. Dieser wird mit einem speziellen Transportadapter verschlossen und im Probentray zur Analyse bereitgestellt (Abbildung 5-23).

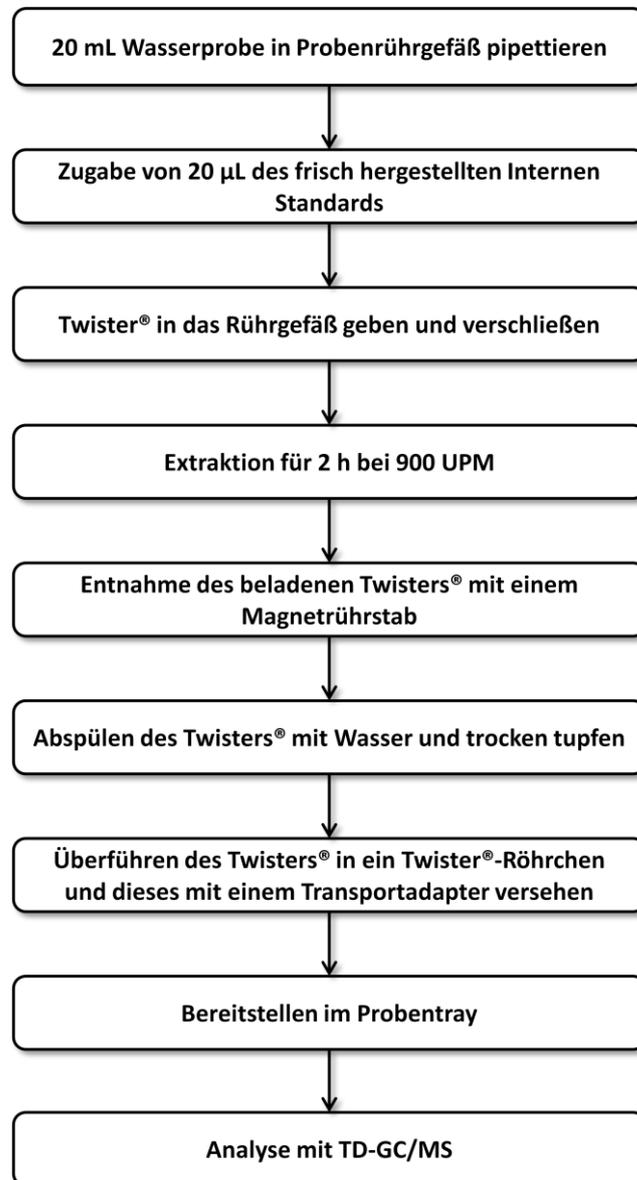


Abbildung 5-23: Schematischer Ablauf der SBSE-Probenvorbereitung einer wässrigen Probe.

Diese erarbeitete Methode wurde validiert (Kapitel 5.2.9) und zur Analyse von Mineralwässern verwendet (Kapitel 5.3).

5.2.9 Validierung der Extraktionsmethode für Mineralwasser

Die Validierung wurde anhand folgender Fachliteratur und Normen durchgeführt:

- W. FUNK, V. DAMMANN, G. DONNEVERT. Qualitätssicherung in der analytischen Chemie. Anwendungen in der Umwelt-, Lebensmittel- und Werkstoffanalytik, Biotechnologie und Medizintechnik, Wiley-VCH, Weinheim, 2005. [193]
- DIN 38402-51. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung. Allgemeine Angaben (Gruppe A). Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktion für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen. [194]
- DIN 32645. Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze – Ermittlung unter Wiederholbedingungen; Begriffe, Verfahren, Auswertung. [195]
- DIN ISO 11843-1. Erkennungsfähigkeit - Teil 1: Begriffe [196]
- DIN ISO 11843-2. Erkennungsfähigkeit - Teil 2: Verfahren im Fall der linearen Kalibrierung. [197]
- J.N. MILLER, J.C. MILLER. Statistics and chemometrics for analytical chemistry, Pearson Prentice Hall, Harlow, England, 2009. [198]

5.2.9.1 Wahl des Arbeitsbereiches

Mit der entwickelten Messmethode sollten Konzentrationen der Analyten im Spurenbereich von 0,01 µg/L bis hin zu Konzentrationen von einigen µg/L quantifiziert werden können. Als Arbeitsbereich wurde daher zunächst für alle Analyten ein Konzentrationsbereich von 0,01 µg/L bis 1,00 µg/L festgelegt. Es zeigte sich, dass aufgrund von unvermeidbarer Hintergrundbelastung, besonders bei DMPP und DEP, oder zu geringer Signalintensität, wie bei DMP, diese niedrigen Konzentrationen nicht für alle Analyten bestimmbar waren. Daher wurden die Arbeitsbereiche zunächst auf die in Tabelle 5-8 angegebenen Werte festgelegt.

Tabelle 5-8: Gewählte Arbeitsbereiche aller Analyten.

Analyt	Arbeitsbereich [$\mu\text{g/L}$]	Analyt	Arbeitsbereich [$\mu\text{g/L}$]
BHT	0,01 – 1,00	DPeP	0,01 – 1,00
2,4-DTBP	0,01 – 1,00	BBzP	0,01 – 1,00
2-BEA	0,07 – 1,00	DEHP	0,01 – 1,00
DMP	0,03 – 1,00	DHpP	0,01 – 1,00
DEP	0,10 – 1,00	DCHP	0,01 – 1,00
DPP	0,01 – 1,00	DOP	0,01 – 1,00
DMPP	0,10 – 1,00	DINCH	0,03 – 1,00
DBP	0,03 – 1,00	DPhP	0,01 – 1,00

5.2.9.2 Überprüfung auf Linearität

Die Überprüfung der Kalibrierdaten auf Linearität erfolgte wie in DIN 38402-51 [194] beschrieben (Anpassungstest nach Mandel). Dazu wird die lineare Kalibrierfunktion mit der quadratischen Kalibrierfunktion verglichen. Ist die Restvarianz der Kalibrierfunktion 2. Grades signifikant kleiner, als die der Kalibrierfunktion 1. Grades, so ist die Kalibrierfunktion im untersuchten Arbeitsbereich nicht linear. Eine ausführliche Beschreibung des Testes sowie die Auswertung der Kalibrierdaten finden sich im Anhang A.5.1. An dieser Stelle kann festgehalten werden, dass alle Kalibrierfunktionen in den gewählten Arbeitsbereichen linear sind.

5.2.9.3 Überprüfung auf Ausreißer

Messreihen müssen ausreißerfrei sein. Zur Überprüfung können verschiedene Verfahren herangezogen werden.

Der Ausreißertest nach Grubbs kann für Messreihen angewendet werden, die unter Wiederhol- oder Vergleichsbedingungen durchgeführt worden sind [193]. Hier wird er angewendet auf die Messdaten der niedrigsten und höchsten Kalibrierkonzentration zur Überprüfung auf Varianzhomogenität (jeweils 10-fach Bestimmung). Wird ein Messwert als Ausreißer erkannt, muss er aus der Messreihe entfernt werden. Danach wird erneut auf Ausreißer getestet. Ist die Messreihe ausreißerfrei, so darf sie zum Test auf Varianzhomogenität verwendet werden. Eine ausführliche Beschreibung des Testes sowie die Anwendung auf die ermittelten Messdaten, finden sich im Anhang A.5.2.

Zur Überprüfung der Kalibrierdaten auf Ausreißer, können die Residuen, d. h. die vertikale Abstände der Messwerte von der Regressionsgeraden ($d_i = y_i - \hat{y}_i$) zur Bestimmung eines

ausreißerverdächtigen Wertes verwendet werden. Es wird überprüft, ob sich die Reststandardabweichung der Kalibriergeraden mit dem ausreißerverdächtigen Wert signifikant von der Reststandardabweichung der Kalibriergeraden ohne diesen Wert unterscheidet (F-Test). Wird ein Ausreißer erkannt, so muss die Fehlerursache gefunden und die Kalibrierung wiederholt werden. Eine ausführliche Beschreibung des Testes sowie die Anwendung auf die Kalibrierdaten, finden sich im Anhang A.5.3.

5.2.9.4 Überprüfung auf Varianzhomogenität

Die ermittelten Kalibrierdaten wurden auf Varianzhomogenität hin untersucht, wie es in DIN 38402-51 [194] beschrieben wird. Dazu wurden jeweils 10 Wiederholmessungen ($J = 10$) der niedrigsten (x_i) und der höchsten Kalibrierkonzentration (x_N) durchgeführt und deren Varianzen verglichen. Besteht nach dem F-Test kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Varianzen, so sind die Kalibrierdaten im gewählten Arbeitsbereich als varianzhomogen anzusehen. Eine ausführliche Beschreibung des Testes, findet sich im Anhang A.5.4. Ebenfalls wird dort gezeigt, dass die Kalibrierfunktionen in den gewählten Arbeitsbereichen nicht varianzhomogen sind (Ausnahme DEP). Es wurde daher ein Verfahren zu Bestimmung von Nachweis- und Erfassungsgrenze angewendet, das keine Varianzhomogenität voraussetzt (vgl. Kapitel 5.2.9.6).

5.2.9.5 Überprüfung der Werte auf Normalverteilung

Mit Hilfe des Kolmogorov-Smirnov-Tests (K-S-Test) können Messreihen auf Normalverteilung untersucht werden. Dazu wird die Verteilungsfunktion der Messwerte verglichen mit der Standardnormalverteilung. Diese Methode eignet sich auch zur Überprüfung kleinerer Messreihen. Eine ausführliche Beschreibung des Testes, findet sich im Anhang A.5.5.

Mit Hilfe des K-S-Tests wurden die Analysenwerte der Kalibrierung jeder Konzentrationsstufe (Mehrfachbestimmung, $N = 3$), jedes Analyten auf Normalverteilung überprüft (Anhang A.5.5). In jedem Fall konnte Normalverteilung festgestellt werden. Normalverteilung ist Bedingung zur Bestimmung der Nachweis- und Erfassungsgrenze (vgl. Kapitel 5.2.9.6).

5.2.9.6 Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze

In der DIN-Norm 32645 [195] wird die Nachweisgrenze (NWG) definiert als „derjenige Gehalt, der unter Verwendung der ermittelten Kalibrierfunktion dem kritischen Wert der Messgröße zuzu-

ordnen ist“. Der kritische Wert der Messgröße wird in dieser Norm bezeichnet als „derjenige Messwert, bei dessen Überschreitung unter Zugrundelegung einer festgelegten Irrtumswahrscheinlichkeit α (Fehler 1. Art, meist 5 %) erkannt wird, dass der Gehalt des Bestandteiles in der Analysenprobe größer ist als derjenige in der Leerprobe“. Einfacher ausgedrückt, gibt die Nachweisgrenze denjenigen Mindestgehalt eines Analyten in einer Probe an, bei dem es sich mit einer Wahrscheinlichkeit von $\alpha = 5\%$ doch noch um einen Blindwert handelt und nicht um einen „echten“ Analytgehalt in der Probe (Abbildung 5-24).

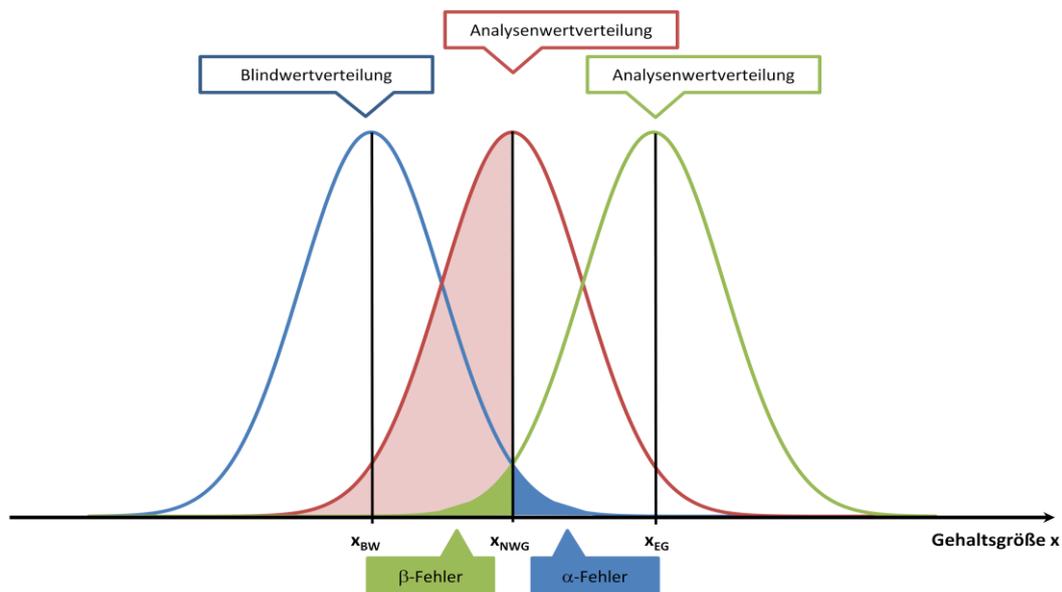


Abbildung 5-24: Darstellung der Nachweisgrenze (NWG) und der Erfassungsgrenze (EG). Die NWG wird über den α -Fehler definiert (blaue Fläche), die Erfassungsgrenze über den β -Fehler (grüne Fläche). Erst wenn $x \geq x_{NWG}$, gilt die Substanz als nachgewiesen; die Irrtumswahrscheinlichkeit für einen Nachweis bei $x = x_{NWG}$ beträgt 50% (rote Fläche). Wenn $x = x_{EG}$, entspricht die Irrtumswahrscheinlichkeit für den Nachweis, dem β -Fehler.

Werden Wiederholmessungen einer Probe mit einem Analytgehalt, der der Nachweisgrenze entspricht, durchgeführt, so stellt man fest, dass in 50 % der Fälle der Analyt als nicht nachgewiesen gilt (rote Fläche in Abbildung 5-24).

Die Erfassungsgrenze (EG) wird in dieser Norm als „kleinster Gehalt einer gegebenen Probe, bei dem mit der Wahrscheinlichkeit von $1-\beta$ ein Nachweis erfolgt“ definiert. Hiermit ist gemeint, dass ein Analyt, bei einem β (Wahrscheinlichkeit für den Fehler 2. Art) von üblicherweise 5 %, mit 95 %-iger Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden kann. Erst ab diesem Wert gilt ein Analyt

auch als quantifizierbar. Wird ein Wert für β von 50 % gewählt, so ist die Erfassungsgrenze gleich der Nachweisgrenze.

Die Bestimmungsgrenze (BG) wird in oben genannter Norm definiert als „Gehalt, bei dem die relative Ergebnisunsicherheit, definiert als Quotient aus dem halben zweiseitigen Vorhersagebereich auf einem festgelegten Vertrauensniveau $1-\alpha$ und dem zugehörigen Gehalt, einen vorgegebenen Wert annimmt“. Das bedeutet, die Bestimmung eines Analyten, also die Ermittlung des Gehaltes eines Analyten in der Probe, ist nur dann zulässig, wenn die relative Ergebnisunsicherheit $\Delta BG/BG$ einen bestimmten Mindestwert erreicht (z. B. 33 %). Wählt man eine höhere relative Ergebnisunsicherheit, so wird der berechnete Wert für die Bestimmungsgrenze kleiner. Es gilt aber, dass die Bestimmungsgrenze nicht kleiner sein darf, als die Erfassungsgrenze.

Für die Ermittlung der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze nach DIN 32645 kann man zwei Verfahren verwenden: Die direkte Methode (Leerwertmethode) oder die indirekte Methode (Kalibriergeradenmethode). Bei der direkten Methode wird durch Mehrfachmessung einer geeigneten Leerprobe die Unsicherheit des Leerwertes direkt ermittelt. Bei der indirekten Methode ermittelt man die Unsicherheit des Leerwertes über die Extrapolation von Regressionsdaten einer Kalibrierung. Mathematische Voraussetzungen für die Berechnungen der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen nach DIN 32645 sind, Normalverteilung der Messwerte der Kalibrierproben und der Leerproben, Varianzhomogenität zwischen den Messwerten des Leerwertes und den Messwerten des höchsten Kalibrierwertes sowie ein linearer Zusammenhang zwischen der Messgröße und dem Gehalt des Analyten in der Probe. Sind diese Voraussetzungen nicht erfüllt, so ist die Anwendung des in der DIN beschriebenen Rechenverfahrens nicht zulässig.

Es konnte nur für DEP im gewünschten Arbeitsbereich von 0,01 $\mu\text{g/L}$ bis 1,00 $\mu\text{g/L}$ eine Homogenität der Varianzen erreicht werden (vgl. Kapitel 5.2.9.4). Somit ist die Bestimmung der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze nach DIN 32645 nicht zulässig.

In der DIN ISO 11843-2 [197] wird ein Verfahren beschrieben, mit dem auch von nicht varianzhomogenen Kalibrierdaten Nachweis- und Erfassungsgrenze berechnet werden können. Bedingungen hierfür sind eine lineare Kalibrierfunktion, Normalverteilung der Messwert und eine lineare Beziehung der Standardabweichung zur Zustandsgrößendifferenz. Die Kalibrierdaten werden aus I Kalibrierstufen (mindestens drei), in jeweils J -facher Wiederholung gewonnen (die Kalibrierungen in dieser Arbeit wurden mit Dreifachbestimmungen, $J = 3$, durchgeführt). Die genaue Durchführung der Bestimmung der Erfassungsgrenze und des Erfassungsvermögens findet sich in Anhang A.5.6.

Hinweis: Es werden in der DIN 32645 und der DIN ISO 11843-2 unterschiedliche Terminologien für die Nachweis- bzw. Erfassungsgrenze verwendet. In Tabelle 5-9 sind die jeweiligen Entsprechungen aufgeführt. Im Folgenden werden die geläufigeren Ausdrücke der DIN 32645 verwendet.

Tabelle 5-9: Entsprechungen der Terminologien von DIN 32645 in DIN ISO 11843-2.

DIN 32645	DIN ISO 11843-2
Kritischer Wert der Messgröße	Erkennungsgrenze
Nachweisgrenze	Erfassungsgrenze
Erfassungsgrenze	Erfassungsvermögen
Bestimmungsgrenze	(keine Entsprechung)

Tabelle 5-10: Nach DIN 11843-2 ermittelte Nachweis- und Erfassungsgrenzen.*

Substanz	Konzentrationsbereich [µg/L]	Nachweisgrenze [µg/L]	Erfassungsgrenze [µg/L]
BHT	0,01 – 1,00	0,001	0,003
2,4-DTBP	0,01 – 1,00	0,004	0,008
2-BEA	0,07 – 1,00	0,040	0,103
DMP	0,04 – 1,00	0,010	0,024
DEP	0,10 – 1,00	0,119	0,289
DPP	0,01 – 1,00	0,002	0,005
DMPP	0,10 – 1,00	0,132	0,320
DBP	0,01 – 1,00	0,012	0,027
DPeP	0,01 – 1,00	0,001	0,002
BBzP	0,02 – 1,00	0,005	0,014
DEHP	0,01 – 1,00	0,004	0,009
DHpP	0,02 – 1,00	0,003	0,007
DCHP	0,01 – 1,00	0,001	0,002
DOP	0,01 – 1,00	0,003	0,007
DINCH	0,04 – 1,00	0,008	0,019
DPhP	0,02 – 1,00	0,005	0,013

* Beachte Tabelle 5-9

Die ermittelten Nachweis- und Erfassungsgrenzen sind in Tabelle 5-10 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass das entwickelte Analysenverfahren, bestehend aus den speziellen Reinigungsmaßnahmen für das Arbeitsmaterial, Extraktion der Proben mit dem Twister® und thermische Desorption des Twisters® gefolgt von gaschromatographischer Trennung und Massendetektion, sich hervorragend eignet, um Phthalate und spezielle Antioxidantien im Spurenbereich $\geq 0,01 \mu\text{g/L}$ nachzu-

weisen und zu quantifizieren. Daten zu erweiterten Kalibriergeraden bis zu Höchstkonzentrationen der Analyten von 13 µg/L finden sich in Anhang A.5.7.

Der Vergleich der ermittelten Nachweisgrenzen mit denen, die von FURTMANN [59] entwickelten SPE-GC/MS-Methode, zeigt für viele Analyten niedrigere Nachweisgrenzen, zumindest aber gleiche. Vorteile der entwickelten SBSE-GC/MS-Methode gegenüber der SPE-GC/MS-Methode sind ein deutlich geringerer Probenmengenbedarf (20 mL gegenüber 250 mL) sowie die „unbeaufsichtigte“ Extraktion der Proben mit dem Twister® (während der Extraktion mit dem Twister® ist keine Kontrolle durch einen Labormitarbeiter notwendig, gegenüber einer Extraktion mit Festphasenkartuschen).

5.3 Untersuchung von Mineralwässern

Die entwickelte Analysenmethode wurde dazu verwendet, abgefüllte Mineralwässer unterschiedlicher Produzenten, Sorten (mit oder ohne Kohlensäure) und Verpackungstypen (Glas, PET) auf Phthalat-Weichmacher und spezielle Antioxidantien zu untersuchen. Insgesamt wurden 75 Mineralwässer untersucht, davon waren 18 Wässer in Mehrweg-Glasflaschen, 15 Wässer in Mehrweg-PET-Flaschen, 41 Wässer in Einweg-PET-Flaschen und ein Wasser in eine Tetra Pak-Verpackung abgefüllt. Zwölf der untersuchten Wasserproben wurden vom Chemischen und Veterinäruntersuchungsamt Rhein-Ruhr-Wupper (CVUA-RRW), Dr. O. Aust, zur Verfügung gestellt. Diese Mineralwässer waren als sensorisch auffällig eingestuft worden. Die übrigen Wässer wurden von regionalen und überregionalen Discountern und Supermärkten bezogen.

Bei allen Analysen wurden zusätzlich zu den im SIM-Modus aufgenommenen Chromatogrammen, auch Chromatogramme im SCAN-Modus (m/z 33 bis 360) aufgezeichnet (Screening). So konnten weitere Substanzen mit Hilfe der NIST-Datenbank in diesen Mineralwässern identifiziert werden.

In keinem der untersuchten Mineralwässer wurden die Weichmacher DPP, DPpP, DHpP, DOP, DCHP, DBzP, und DPhP nachgewiesen, daher wird in den nachfolgenden Betrachtungen nicht auf sie eingegangen.

5.3.1 Mineralwässer aus Glasflaschen

Es wurden Mineralwässer von 7 verschiedenen Marken, abgefüllt in Mehrweg-Glasflaschen, untersucht (GM1 – GM7). Alle Glasflaschen waren mit Metalldeckeln mit eingespritzter, schaumartiger, weißer Dichtmasse verschlossen. Einzige Ausnahme waren die Mineralwässer der Marke GM4, deren Dichtung im Metalldeckel aus einer eingeklebten, glatten, weißen Dichtscheibe bestand. Die Mineralwässer der Marken GM5 – GM7 waren als sensorisch auffällig (muffiger bis pappiger Geschmack) charakterisiert worden (CVUA-RRW).

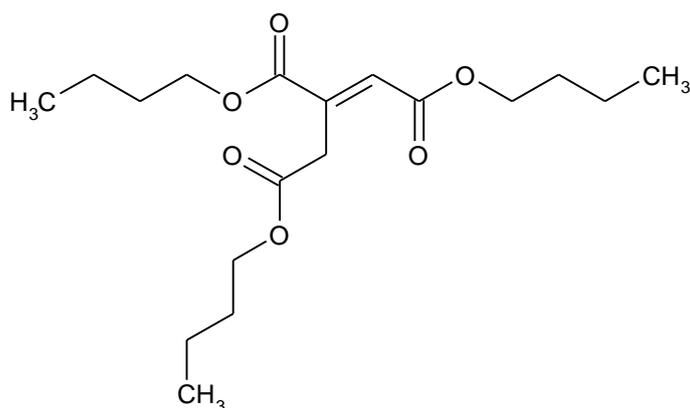
In allen Mineralwässern der Marken GM1 – GM3 und GM5 – GM7, deren Metalldeckel mit der eingespritzten Dichtmasse versehen waren, konnten entweder DEHP oder DINCH nachgewiesen werden. Probe GM1/2 enthielt außerdem 0,51 µg/L DMPP. In den Mineralwässern der Marke GM4 (Dichtscheibe) wurden keine Weichmacher gefunden, dafür aber geringe Konzentrationen von 2,4-Di-*tert*-butylphenol (0,10 – 0,40 µg/L). In der Probe GM4/3 konnte BHT in einer Konzentration von 5,9 µg/L bestimmt werden (vgl. Tabelle 5-11).

Tabelle 5-11: Konzentrationen von Weichmachern und Antioxidantien in untersuchten Mineralwässern aus Mehrweg-Glasflaschen (Doppelbestimmung n=2).

Probe	Kohlensäure	Deckeldichtung	DEHP [µg/L]	DMPP [µg/L]	DINCH [µg/L]	BHT [µg/L]	2,4-DTBP [µg/L]
GM1/1	Normal	eingespritzt	-	-	18 *	-	-
GM1/2	Medium	eingespritzt	-	0,51	10 *	-	-
GM1/3	Wenig	eingespritzt	-	-	12 *	-	-
GM2/1	Ohne	eingespritzt	10 *	-	-	-	-
GM2/2	Medium	eingespritzt	13 *	-	-	-	-
GM2/3	Normal	eingespritzt	12 *	-	-	-	-
GM2/4	Normal	eingespritzt	-	-	5,1	-	-
GM2/5	Medium	eingespritzt	17 *	-	-	-	-
GM2/6	Normal	Eingespritzt	-	-	8,3	-	-
GM3/1	Normal	eingespritzt	13 *	-	-	-	-
GM3/2	Medium	eingespritzt	-	-	7,9	-	-
GM4/1	Normal	Dichtscheibe	-	-	-	-	0,14
GM4/2	Medium	Dichtscheibe	-	-	-	-	0,10
GM4/3	Medium	Dichtscheibe	-	-	-	5,90	0,40
GM5/1	Normal	eingespritzt	0,03	-	10 *	-	-
GM6/1	Normal	eingespritzt	0,03	-	7,0	0,01	-
GM7/1	Normal	eingespritzt	0,02	-	54 *	0,01	0,01
GM7/2	Normal	eingespritzt	-	-	66 *	-	-

-: nicht nachgewiesen; *: die ermittelte Konzentration liegt oberhalb des kalibrierten Bereichs; grau unterlegt: vier sensorisch auffällige Mineralwässer (die übrigen 14 sind sensorisch nicht charakterisiert worden)

Neben DINCH war immer auch Tributylaconitat (Abbildung 5-25) vorhanden, welches aber aufgrund eines fehlenden Referenzsubstanzen nicht quantifiziert werden konnte. Diese Substanz wird als ein Abbauprodukt des Weichmachers Acetyltributylcitrat angesehen, welches möglicherweise erst bei den hohen Temperaturen im GC-Injektionssystem bzw. während der thermischen Desorption in der TDU, entsteht [11]. Andererseits kann diese Substanz selbst als Weichmacher für PVC eingesetzt werden und wird als Kandidat zur Substitution von DiNP in PVC-Verbraucherprodukten genannt [128].



(33)

Abbildung 5-25: Chemische Struktur von Tributylaconitat (CAS-Nr.: 7568-58-3).

Durch die Auswertung der im SCAN-Modus aufgenommenen Chromatogramme der sensorisch auffälligen Mineralwässer konnten mit Hilfe der NIST-Datenbank weitere Substanzen in diesen Mineralwässern identifiziert werden (Tabelle 5-12).

Tabelle 5-12: Weitere identifizierte Substanzen in sensorisch auffälligen Mineralwässern aus Mehrweg-Glasflaschen; Verschluss: Metalldeckel mit eingespritzter Dichtmasse.

	GM5/1	GM6/1	GM7/1	GM7/2
C9-Alkohole (Isomergemisch)	+	+	+	+
Dibutylitaconat (CAS: 2155-60-4)	+	+	+	+
Dodecanamid (CAS: 1120-16-7)	-	-	+	+
<i>n</i> -Butylcitrat (CAS: 77-94-1)	-	-	+	+
Acetyltributylcitrat (CAS: 77-90-7)	+	+	+	+

+: Substanz konnte über die NIST-Datenbank identifiziert werden; -: Substanz nicht identifiziert

Die isomeren C9-Alkohole, sind wahrscheinlich nicht umgesetzte Edukte oder Abbauprodukte des DINCH. Dibutylitaconat und *n*-Butylcitrat könnten Abbauprodukte von ATBC sein [11]. Die Herkunft des identifizierten Dodecanamids ist unklar (möglicherweise ein Gleitmittel).

5.3.2 Mineralwasser aus PET-Flaschen

Mineralwasser, abgefüllt in Einweg-PET-Flaschen und Mineralwässer, die in Mehrweg-PET-Flaschen abgefüllt waren, werden separat diskutiert.

Mineralwasser aus Mehrweg-PET-Flaschen

Es wurden Mineralwässer, abgefüllt in Mehrweg-PET-Flaschen, von 11 unterschiedlichen Herstellern bzw. Marken untersucht, die im Folgenden mit PM1 bis PM11 bezeichnet werden. Einzig die Mineralwässer der Marke PM4 waren mit einem Metalldeckel verschlossen. Bei diesen Deckeln war einer mit einer eingeklebten Dichtscheibe versehen worden und zwei weitere mit eingespritzter Dichtmasse. Die Kunststoffdeckel der übrigen Flaschen besaßen alle eine Dichtscheibe, vermutlich aus Polyethylen. Von den insgesamt 15 untersuchten Mineralwässern waren sieben Proben (PM2, PM3, PM7 – PM11) als sensorisch auffällig (kunststoffartiger Geschmack) eingestuft worden (CVUA-RRW). Die übrigen acht wurden sensorisch nicht geprüft.

In nahezu allen Mineralwässern, deren Flaschendeckel mit einer eingelegten Dichtscheibe versehen waren, konnten 2,4-Di-*tert*-butylphenol und BHT nachgewiesen werden (vgl. Tabelle 5-13). Auch geringe Konzentrationen DEHP waren in 8 von 13 Proben mit Dichtscheibe zu finden. Proben der Marke PM6 wiesen erhöhte Konzentrationen DEHP mit 0,11 µg/L bzw. 0,77 µg/L auf. Außerdem war in diesen Proben DMPP in Konzentrationen von 0,25 µg/L und 0,29 µg/L bestimmbar.

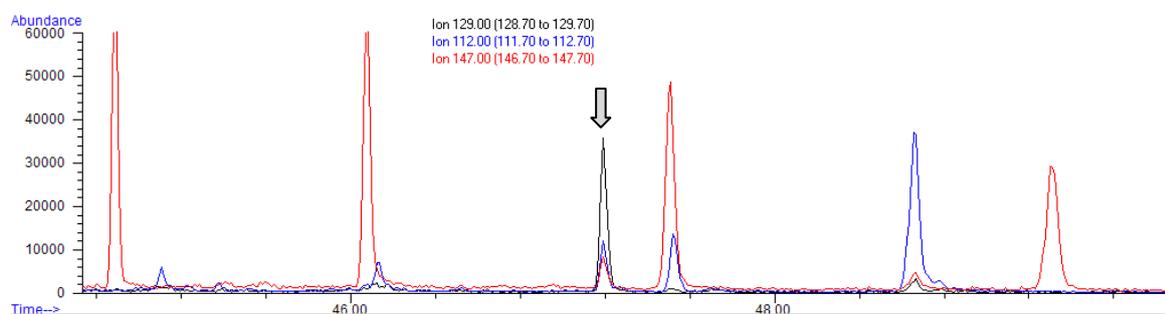


Abbildung 5-26: Ausschnitt des Chromatogramms (Massenspektren m/z 129, 112 und 147 des TIC) von Mineralwasser PM6/2. Das Signal von DEHA ist markiert.

Neben den Phthalaten konnte auch der Weichmacher Di(2-ethylhexyl)adipat (DEHA) nachgewiesen werden (Abbildung 5-26). Eine Probe (PM2/1) war mit 0,57 µg/L DEP belastet. Vier Mineralwässer (PM5/1, PM7/1, PM8/1 und PM11/1) enthielten zudem 2-Butoxyethylacetat (2-BEA). Diese Substanz wird als Lösemittel in Druckerfarben und -tinten verwendet (vgl. Kapitel 3.3).

Tabelle 5-13: Konzentrationen der quantifizierten Substanzen in den untersuchten Mineralwässern aus Mehrweg-PET-Flaschen (Doppelbestimmung n=2).

Marke/ Probe	Kohlen- säure	Deckel- dichtung	2,4- DTBP [µg/L]	BHT [µg/L]	DEP [µg/L]	DEHP [µg/L]	DMPP [µg/L]	DBP [µg/L]	2-BEA [µg/L]
PM1/1	Normal	Dichtscheibe	0,15	-	-	-	-	-	-
PM2/1	Normal	Dichtscheibe	0,16	0,01	0,57	0,02	-	-	-
PM3/1	Normal	Dichtscheibe	0,07	0,02	-	0,01	-	-	-
PM4/1	Wenig	Dichtscheibe	13 *	-	-	-	-	-	-
PM4/2	Normal	ingespritzt	-	-	-	3,53	-	-	-
PM4/3	Medium	ingespritzt	-	-	-	0,84	-	-	-
PM5/1	Normal	Dichtscheibe	-	-	-	-	-	-	+
PM6/1	Normal	Dichtscheibe	0,06	0,02	-	0,11	0,25	0,01	-
PM6/2	Medium	Dichtscheibe	0,02	0,07	-	0,77	0,29	0,03	-
PM6/3	Ohne	Dichtscheibe	-	-	-	-	-	-	-
PM7/1	Normal	Dichtscheibe	0,11	0,03	-	0,04	-	-	1,27
PM8/1	Normal	Dichtscheibe	0,09	0,03	-	0,01	-	-	0,09
PM9/1	Normal	Dichtscheibe	0,06	0,03	-	0,05	-	-	-
PM10/1	Normal	Dichtscheibe	0,07	0,03	-	0,03	-	-	-
PM11/1	Ohne	Dichtscheibe	0,06	6,17	-	-	-	-	1,13

-: Substanz wurde nicht nachgewiesen; +: Substanz wurde nachgewiesen, konnte zum Zeitpunkt der Analyse aber nicht quantifiziert werden (kein Referenzsubstantz); *: die ermittelte Konzentration liegt außerhalb des kalibrierten Bereichs; grau unterlegt: sieben sensorisch auffällige Mineralwässer (die übrigen acht sind sensorisch nicht charakterisiert worden)

In den sensorisch auffälligen Mineralwässern konnten weitere Substanzen, vor allem Fettsäureamide, identifiziert werden (vgl. Tabelle 5-14). Fettsäureamide werden als Gleitmittel im Herstellungsprozess von Kunststofffolien eingesetzt [10]. Bei der Substanz Methyl-3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate (Handelsname: Metilox®) handelt es sich um ein Antioxidationsmittel für Kunststoffe [199]. Oleanitril wird unter dem Namen „Arneel OM“ von der Firma Akzo Nobel als Surfactant (Tensid) vertrieben [200]. N,N-dimethyl-1-dodecanamin ist ein Zwischenprodukt bei der Herstellung von Aminoxiden, Betainen und quartären Ammoniumverbindungen. Diese Pro-

dukte werden beispielsweise von der Kunststoffindustrie als Desinfektionsmittel, Reinigungsmittel oder Molekulargewichts-Regulatoren eingesetzt [201].

Tabelle 5-14: Weitere identifizierte Substanzen in sensorisch auffälligem Mineralwasser aus Mehrweg-PET-Flaschen.

	PM2/1	PM3/1	PM7/1	PM8/1	PM9/1	PM10/1	PM11/1
Tetradecanamid (CAS: 638-58-4)	+	+	+	+	+	+	+
Hexadecanamid (CAS: 629-54-9)	+	+	+	+	+	+	+
Oleamid (CAS: 301-02-0)	+	+	+	+	+	+	+
Erucamid (CAS: 112-84-5)	+	-	-	-	-	-	+
Oleanitril (CAS: 112-91-4)	+	+	+	+	+	+	+
Methyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate (CAS: 6386-38-5)	+	-	-	-	-	-	+
N,N-Dimethyl-1-dodecanamin (CAS: 112-18-5)	-	-	-	-	-	-	+

+: Substanz konnte über die NIST-Datenbank identifiziert werden; -: Substanz wurden nicht nachgewiesen

Mineralwasser aus Einweg-PET-Flaschen

Es sind 41 Mineralwässer von 21 Herstellern bzw. Marken, aus Einweg-PET-Flaschen untersucht worden. Alle Flaschen waren mit einem Kunststoffdeckel aus PE ohne extra Dichtung verschlossen. Ein Mineralwasser (PE4/2) war als sensorisch auffällig (kunststoffartiger Geschmack) beurteilt worden (CVUA-RRW).

In 36 von 41 (88 %) dieser Mineralwässer wurde 2,4-DTBP nachgewiesen, dessen Eintrag auf den PE-Deckel als Quelle zurückzuführen war (vgl. Kapitel 5.5.1). In einigen Mineralwässern wurde BHT gefunden, welches immer in Verbindung mit DEHP und DBP vorkam. Die Konzentrationen von BHT und DBP bewegten sich aber durchweg im unteren Spurenbereich < 0,04 µg/L. DEHP wurde in leicht höheren Konzentrationen, bis 0,30 µg/L, quantifiziert. Eine Probe (PE5/1) war mit 0,57 µg/L DMPP belastet. Auffällig viele Proben (14 von 41) enthielten die Substanz 2-Butoxyethylacetat (vgl. oben „Mineralwässer aus Mehrweg-PET-Flaschen“).

Tabelle 5-15: Konzentrationen von Antioxidantien und Weichmachern in Mineralwässern aus Einweg-PET-Flaschen (Doppelbestimmung n=2).

Marke/ Probe	Kohlen- säure	2,4-DTBP [µg/L]	BHT [µg/L]	DEHP [µg/L]	DMPP [µg/L]	DBP [µg/L]	BBzP [µg/L]	2-BEA [µg/L]
PE1/1	Normal	0,45	0,05	0,30	-	0,03	-	+
PE2/1	Normal	0,10	-	-	-	-	-	-
PE3/1	Normal	-	-	-	-	-	-	-
PE3/2	Ohne	0,03	-	-	-	-	-	-
PE3/3	Ohne	0,01	-	-	-	-	-	-
PE4/1	Normal	0,09	-	-	-	-	-	-
PE4/2	Normal	0,01	-	-	-	-	-	-
PE5/1	Normal	0,21	-	-	0,57	0,03	-	0,19
PE6/1	Medium	0,09	-	-	-	-	-	+
PE7/1	Normal	0,58	-	-	-	-	-	-
PE7/2	Medium	0,37	-	-	-	-	-	0,08
PE8/1	Ohne	0,04	-	-	-	-	-	-
PE9/1	Normal	0,40	-	-	-	-	-	+
PE10/1	Normal	0,01	0,03	0,24	-	0,02	-	+
PE10/2	Medium	-	-	-	-	-	-	+
PE10/3	Normal	0,33	0,03	0,15	-	0,01	-	+
PE10/4	Ohne	0,02	0,02	0,09	-	0,01	-	+
PE10/5	Normal	0,31	-	-	-	-	-	+
PE11/1	Medium	0,01	0,01	0,07	-	0,01	0,02	-
PE11/2	Normal	0,05	0,02	0,07	-	0,02	-	-
PE11/3	Ohne	-	-	0,14	-	0,02	0,02	-
PE11/4	Medium	0,25	0,02	0,04	-	0,02	-	-
PE12/1	Ohne	0,01	0,02	0,11	-	0,02	-	-
PE12/2	Medium	-	-	-	-	-	-	-
PE12/3	Normal	0,06	0,01	0,19	-	0,03	-	-
PE12/4	Normal	0,15	-	-	-	-	-	+
PE13/1	Normal	0,20	-	-	-	-	-	-
PE14/1	Normal	0,30	-	-	-	-	-	-
PE15/1	Normal	0,16	0,02	0,22	-	0,03	0,02	-
PE16/1	Medium	0,12	-	-	-	-	-	-
PE16/2	Ohne	0,24	-	-	-	-	-	-
PE16/3	Normal	0,02	-	-	-	-	-	-
PE17/1	Medium	-	-	0,11	-	-	-	-
PE18/1	Medium	0,08	-	-	-	-	-	+
PE18/2	Medium	0,32	-	-	-	-	-	0,10
PE18/3	Normal	0,28	-	-	-	-	-	-
PE19/1	Normal	0,33	-	-	-	-	-	-

Tabelle 5-15: Fortsetzung.

Marke/ Probe	Kohlen- säure	2,4-DTBP [µg/L]	BHT [µg/L]	DEHP [µg/L]	DMPP [µg/L]	DBP [µg/L]	BBzP [µg/L]	2-BEA [µg/L]
PE19/2	Normal	0,38	-	-	-	0,03	-	-
PE20/1	Ohne	0,47	-	-	-	-	-	-
PE21/1	Medium	0,84	-	-	-	0,04	-	+
PE21/2	Medium	0,42	-	-	-	-	-	-

-: Substanz wurde nicht nachgewiesen; +: 2-BEA wurde nachträglich in den Chromatogrammen identifiziert, zum Zeitpunkt der Analyse war diese Substanz aber noch nicht Bestandteil der Analysenmethode, weshalb sie nicht quantifiziert wurde; grau unterlegt: sensorisch auffälliges Mineralwasser (die übrigen sind sensorisch nicht charakterisiert worden)

Die als sensorisch auffällig charakterisierte Mineralwasserprobe PE4/2 wies nur eine sehr geringe Konzentration von 2,4-DTBP (0,01 µg/L) auf. Auch sonst konnten keine weiteren auffälligen Substanzen identifiziert werden. Wodurch die sensorische Abweichung hervorgerufen wurde, kann nicht beantwortet werden.

5.3.3 Mineralwasser aus Tetra Pak

Es stand ein Mineralwasser aus einem Tetra Pak zu Verfügung. Die Analyse des Wassers war bis auf eine geringe Konzentration an BHT (0,02 µg/L) ohne Befund. Erwartet worden wäre eine höhere Belastung mit 2,4-DTBP (vgl. Kapitel 5.6) oder Gleitmitteln, aufgrund der PE-Innenfolie einer solchen Verbundstoffverpackung.

5.3.4 Fazit

Insgesamt wurde festgestellt, dass sich die Belastungsprofile von Mineralwässern aus PET-Flaschen von denen aus Glasflaschen unterscheiden. Einen Einfluss auf die Belastung hat offensichtlich der Flaschendeckel bzw. die Deckeldichtung (vgl. Kapitel 5.5). Während Deckel für Einweg-PET-Flaschen aus Polyethylen bestehen, sind Deckel von Glasflaschen üblicherweise aus Metall. Auch einige Mehrweg-PET-Flaschen werden mit Metalldeckeln verschlossen. Diese Metalldeckel besitzen auf der Innenseite eine Dichtung, die Kontakt zum Mineralwasser hat. Diese Dichtung kann aus einer eingelegten oder eingeklebten Polyolefin-Dichtscheibe, wahrscheinlich PE, bestehen, oder es ist eine mit dem Deckel verklebte, aufgeschäumte, gummiartige Substanz, bei der es sich vermutlich um PVC handelt.

5.4 Untersuchung von Fruchtsaftgetränken

Die entwickelte Analysemethode sollte neben Mineralwässern auch auf andere Getränke angewendet werden. Ein besonderes Interesse galt der Untersuchung von Apfel- und Orangensäften. Erste Ansätze, die Säfte unverdünnt mit dem Twister® zu Extrahieren, zeigten schnell, dass bei Orangensäften und -nektaren eine vorherige Verdünnung notwendig ist, da durch die hohe Konzentration an Aromakomponenten, besonders Limonen, die chromatographische Trennung gestört wurde. Apfelsäfte konnten aufgrund ihrer Aromazusammensetzung – geringere Konzentration und unterschiedliche Substanzklassen (Ester, im Unterschied zu Terpenen bei Orange) – unverdünnt eingesetzt werden.

Bei der Untersuchung von unverdünnten Orangensäften wurden aber, trotz der Störungen durch Aromakomponenten, geringe Mengen Phthalatweichmacher (BBzP, DEHP, DBP und DMPP) nachgewiesen. Eine 1:1-Verdünnung der Säfte mit Wasser (LiChrosolv, Merck) vor der Analyse ergab unerwartete Ergebnisse. Erwartet wurden etwa gleiche Weichmacherkonzentrationen im unverdünnten sowie im verdünnten (Verdünnungsfaktor berücksichtigt) Saft. Stattdessen waren die ermittelten Konzentrationen der vier genannten Weichmacher im verdünnten Saft etwa doppelt bis dreifach höher, als im unverdünnten Saft (Tabelle 5-16). Die Blindwerte des verwendeten Wassers (Tabelle 5-17) wurden vernachlässigt, d. h. der Beitrag von Weichmachern aus dem Wasser zum Gesamtgehalt der Probe blieb unberücksichtigt.

Tabelle 5-16: Konzentrationen (in µg/L) von Weichmachern in unverdünnten und 1:1 mit Wasser (LiChrosolv, Merck) verdünnten Orangensäften; für verdünnte Säfte wurde der Verdünnungsfaktor 2 berücksichtigt (n=2).

Probe	BBzP		DEHP		DBP		DMPP	
	unverdünnt	1:1 verdünnt						
OS 1 / Tetra Pak / 1,5 L	0,6	1,1	0,8	2,3	0,3	0,6	0,8	2,5
OS 2 / PET / 1,0 L	0,7	1,3	0,2	0,7	0,5	1,0	1,0	2,5
OS 3 / PET / 1,0 L	0,9	1,6	0,3	2,4	0,6	1,2	1,2	2,8

Tabelle 5-17: Konzentrationen (in µg/L) der Analyten in HPLC-Wasser (LiChrosolv, Merck).

Analyt	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4	Mittelwert ± Standardabw.
BHT	0,01	< 0,01 (0,00)	< 0,01 (0,00)	< 0,01 (0,00)	0,00 ± 0,01
2,4-DTBP	0,01	< 0,01 (0,00)	0,01	0,01	0,01 ± 0,01
DEP	< 0,20 (0,19)	< 0,20 (0,13)	< 0,20 (0,08)	< 0,20 (0,08)	0,12 ± 0,05
DMPP	< 0,29 (0,16)	0,32	< 0,29 (0,10)	0,51	0,27 ± 0,18
DBP	0,02	0,03	0,01	0,06	0,03 ± 0,02
DEHP	0,11	0,07	0,06	0,35	0,15 ± 0,14
BBzP	0,02	0,02	0,02	0,04	0,03 ± 0,01

Konzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze, sind durch „<“ und unter Angabe der Bestimmungsgrenze gekennzeichnet, in Klammern dahinter ist die nach Kalibrierung berechnete Konzentration angegeben, welche ebenfalls zur Berechnung des Mittelwertes und der Standardabweichung verwendet wurde; durch Rundung auf zwei Nachkommastellen können Werte mit 0,00 vorkommen

Dies deutete auf Matrixeffekte des Orangensaftes hin, wodurch die Extraktion der Analyten mit dem Twister® offenbar gestört wurde. Ein Vergleich der Peakflächen von BBzP aus den Messungen von unverdünnten und 1:1-verdünnten Orangesäften zeigte, dass sie sich nur geringfügig unterschieden (Tabelle 5-18). Daher wurde vermutet, dass es durch die hohe Limonenkonzentration im Orangensaft (80 – 100 mg/L) zu einer übermäßigen Belegung des Twisters® mit Limonen kam und so Analyte, deren Konzentrationen im unteren µg/L-Bereich lagen, diskriminiert wurden.

Tabelle 5-18: Peakflächen von BBzP aus unverdünnten und mit HPLC-Wasser (Lichrosolv, Merck) verdünnten (Verdünnungsfaktor 2) Orangesäften.

Produkt	Messung 1 unverdünnt	Messung 2 unverdünnt	Messung 1 1:1 verdünnt	Messung 2 1:1 verdünnt	Mittelwert
OS 1 / Tetra Pak / 1,5 L	$1,27 \cdot 10^6$	$1,50 \cdot 10^6$	$1,22 \cdot 10^6$	$1,36 \cdot 10^6$	$1,34 \cdot 10^6 \pm 0,12 \cdot 10^6$ (9%)
OS 2 / PET / 1,0 L	$1,50 \cdot 10^6$	$1,80 \cdot 10^6$	$1,67 \cdot 10^6$	$1,72 \cdot 10^6$	$1,67 \cdot 10^6 \pm 0,13 \cdot 10^6$ (8%)
OS 3 / PET / 1,0 L	$2,68 \cdot 10^6$	$2,77 \cdot 10^6$	$2,24 \cdot 10^6$	$2,24 \cdot 10^6$	$2,48 \cdot 10^6 \pm 0,28 \cdot 10^6$ (11%)

Um zu ermitteln, ob sich dieser Effekt auch bei weiterer Verdünnung noch bemerkbar macht, wurde eine Verdünnungsreihe von Orangensaft mit Wasser (Lichrosolv, Merck) hergestellt.

Die folgenden Verdünnungen – Orangensaft : Wasser (V/V) – wurden angesetzt und mit dem Twister® extrahiert (Gesamtvolumen jeweils 20 mL):

- 5 : 15 (Verdünnungsfaktor F = 4),
- 2 : 18 (F = 10),
- 1 : 19 (F = 20),
- 0,5 : 19,5 (F = 40)

Das zur Verdünnung verwendete HPLC-Wasser enthielt geringe Konzentrationen Weichmacher (vgl. Tabelle 5-17), die bei der Quantifizierung von Weichmachern im verdünnten Orangensaft berücksichtigt werden mussten. Von der berechneten Konzentration eines Analyten in der verdünnten Probe, war der Teil zu subtrahieren, der durch das verwendete Wasser hineingelangt war. Wie Tabelle 5-17 zu entnehmen ist, streuen die Messwerte der Weichmacherkonzentrationen im Wasser, weshalb zusätzlich ein Unsicherheitsfaktor berücksichtigt werden musste. Hier wurde auf DIN 32645 [195] zurückgegriffen, in der die Bestimmung des kritischen Wertes der Messgröße für die Bestimmung der Nachweisgrenze aus Wiederholmessungen einer Blindprobe beschrieben wird. Der kritische Wert der Messgröße entspricht bei einer vorgegebenen Irrtumswahrscheinlichkeit, dem Wert, den der Blindwert maximal erreicht, um noch als solcher zu gelten (vgl. Definition des kritischen Wertes der Messgröße in Kapitel 5.2.9.6). Desweiteren mussten die Anteile Wasser (welches zur Verdünnung eingesetzt wurde) bei den Berechnungen berücksichtigt werden: Anteile Wasser = Verdünnungsfaktor F – 1. Formel (6) beschreibt den geschilderten Zusammenhang.

$$\beta_{\text{korrigiert}} = \beta - \hat{\beta}_{\text{Wasser}} \cdot (F - 1) = \beta - \left(\bar{\beta}_{\text{Wasser}} + s_{\text{Wasser}} \cdot t_{f; \alpha} \sqrt{1 + \frac{1}{n}} \right) \cdot (F - 1) \quad (6)$$

Mit $\beta_{\text{korrigiert}}$ = Korrigierte Konzentration des Analyten im Orangensaft

β = Ermittelte Konzentration des Analyten im Orangensaft (Verdünnungsfaktor berücksichtigt)

$\hat{\beta}_{\text{Wasser}}$ = Mit der Irrtumswahrscheinlichkeit α berechnete maximale Konzentration des Analyten im Wasser

- F = Verdünnungsfaktor
- $\bar{\beta}_{\text{Wasser}}$ = Mittelwert der ermittelten Konzentration des Analyten im Wasser
- s_{Wasser} = Standardabweichung der ermittelten Konzentration des Analyten im Wasser
- $t_{f,\alpha}$ = Quantil der t-Verteilung bei einseitiger Fragestellung für den Fehler 1. Art
- f = Freiheitsgrade (n-1)
- α = Wahrscheinlichkeit für einen Fehler 1. Art
- n = Anzahl der Wiederholmessungen des Blindwertes

Je größer der Verdünnungsfaktor F und die Standardabweichung s_{Wasser} sind, desto stärker wirkt sich der Wasserblindwert auf die korrigierte Analytkonzentration $\beta_{\text{korrigiert}}$ aus. Es ist also davon auszugehen, dass die nach (6) berechneten Analytkonzentrationen $\beta_{\text{korrigiert}}$ eher kleiner sind, als der tatsächliche Gehalt des Analyten in der Probe. Auch negative Werte sind rechnerisch möglich. In diesem Fall ist die Verdünnung zu hoch gewählt und/oder die Blindwertstreuung ist zu groß. Durch eine größere Anzahl an Wasserblindwerten kann die statistische Sicherheit des berechneten Wertes $\hat{\beta}_{\text{Wasser}}$ vergrößert werden. Im Hinblick auf die Routinefähigkeit der Methode, sollten dennoch mindestens drei Wasserblindwerte bestimmt werden.

In Tabelle 5-19 ist der Einfluss des Verdünnungsgrades unter Berücksichtigung der Wasserblindwerte (Tabelle 5-17) angegeben.

Der Verdünnungsfaktor F = 10 führt für die betrachteten Analyten (Ausnahmen: BHT und DMPP) nach (6) zu den höchsten Gehalten an Weichmachern in den Proben. Daraus kann geschlossen werden, dass bei kleineren Verdünnungsfaktoren Matrixeffekte des Orangensaftes zu einer weniger effizienten Twister®-Extraktion führen. Der Verdünnungsfaktor F = 20 hat trotz geringfügig geringer berechneten Analytkonzentrationen in der Probe, gegenüber F = 10 den Vorteil, dass störende Signale der Aromakomponenten des Orangensaftes, besonders von Limonen, verringert werden. Bei einer Verdünnung Faktor F = 40 hingegen werden die Analytkonzentrationen in der Verdünnung so gering und zugleich der Einfluss der Wasserblindwerte so groß, dass rechnerisch negative Konzentrationen ermittelt werden. Es ist daher für Orangensäfte eine Verdünnung von F = 20 zu empfehlen.

Tabelle 5-19: Orangensaftprobe OS2: Blindwertkorrigierte Gehalte $\beta_{\text{korrigiert}}$ an Weichmachern und Antioxidantien – Einfluss des Verdünnungsfaktors.

Analyt	Verdünnungsverhältnis (OS:Wasser)	Verdünnungsfaktor F	Konzentration β [$\mu\text{g/L}$]	korrigierte Konzentration $\beta_{\text{korrigiert}}$ [$\mu\text{g/L}$]
BHT	unverdünnt	1	<0,1	<0,1
	1:1	2	<0,1	-
	5:15	4	0,1	0,1
	2:18	10	0,1	-
	1:19	20	0,1	-
	0,5:19,5	40	<0,1	-
2,4-DTBP	unverdünnt	1	0,1	0,1
	1:1	2	0,2	0,2
	5:15	4	0,3	0,2
	2:18	10	0,5	0,3
	1:19	20	0,6	0,2
	0,5:19,5	40	0,7	-
DEP	unverdünnt	1	1,4	1,4
	1:1	2	4,4	4,1
	5:15	4	8,5	7,7
	2:18	10	11,0	8,7
	1:19	20	12,6	7,7
	0,5:19,5	40	17,0	7,0
DMPP	unverdünnt	1	0,9	0,9
	1:1	2	2,3	1,5
	5:15	4	3,7	1,4
	2:18	10	14,3	7,5
	1:19	20	27,3	12,9
	0,5:19,5	40	22,4	-
DBP	unverdünnt	1	0,5	0,5
	1:1	2	1,7	1,6
	5:15	4	1,6	1,3
	2:18	10	3,0	2,2
	1:19	20	3,6	2,0
	0,5:19,5	40	2,1	-
BBzP	unverdünnt	1	0,6	0,6
	1:1	2	1,3	1,2
	5:15	4	1,7	1,5
	2:18	10	3,1	2,6
	1:19	20	3,2	2,2
	0,5:19,5	40	1,5	-
DEHP	unverdünnt	1	0,2	0,2
	1:1	2	0,7	0,2
	5:15	4	3,7	2,2
	2:18	10	10,3	5,7
	1:19	20	12,6	3,0
	0,5:19,5	40	13,3	-

-.: rechnerisch negative Werte; Gesamtvolumen jeweils 20 mL

5.4.1 Analysergebnisse der Fruchtsaftuntersuchungen

Es wurden sechs Orangensäfte aus Konzentrat (OS), vier Orangenektare (ON), sechs Orangendirektsäfte (ODS), sechs zitrusshaltige Erfrischungsgetränke (EFG), ein Apfelsaft aus Konzentrat (AS), zwei Apfelschorlen (ASO) und ein naturtrüber Apfeldirektsaft (ASNT) untersucht. Die Orangensäfte und –nektare wurden vor der Analyse 20-fach mit Wasser verdünnt ($F = 20$). Die Erfrischungsgetränke zweifach ($F = 2$; unverdünnt störte vielfach die hohe Limonenkonzentration die chromatographische Auswertung). Apfelsaftgetränke wurden unverdünnt analysiert.

In Tabelle 5-20 sind die blindwertkorrigierten Analytgehalte $\beta_{\text{korrigiert}}$ nach Produkt sortiert aufgelistet. Allgemein kann eine höhere Belastung von Orangensäften bzw. Orangenektaren festgestellt werden. Auffällig sind die vergleichsweise hohen Konzentrationen an BBzP in Orangensäften und Orangenektaren (beide aus Orangensaftkonzentrat), gegenüber den übrigen Getränken (Abbildung 5-27). Bei Analysen des Verpackungsmaterials ist BBzP nicht aufgefallen (vgl. Kapitel 5.5 bis 5.7). Die Quelle muss demnach an anderer Stelle lokalisiert sein.

Einige Proben wiesen bis zu $40,8 \mu\text{g/L}$ hohe Konzentrationen an BHT auf. Durch eine Zuordnung der Messwerte aus Tabelle 5-20 nach Verpackungsart (Tabelle 5-21), ist schnell erkennbar, dass diese hohen Belastungen, mit einer Ausnahme (OS4, Orangensaft aus Glasflasche), ausschließlich bei ELOPAK-Getränkekartons auftreten und zwar besonders bei Orangensäften. Als eine mögliche Quelle für BHT ist der ELOPAK-Karton identifiziert worden (vgl. Kapitel 5.6).

Nicht so deutlich zeigt sich, dass Getränke aus PET-Flaschen und Tetra Pak-Kartons leicht höhere Konzentrationen von 2,4-DTBP aufweisen (Abbildung 5-28). Diese Befunde stehen aber ebenfalls im Einklang mit den Ergebnissen, dass Flaschendeckel aus Polyethylen und Tetra Pak-Kartons 2,4-DTBP freisetzen können (vgl. Kapitel 5.5.1 und 5.6). Der hohe Befund ($15,6 \mu\text{g/L}$) von 2,4-DTBP in einem Orangensaft aus einer Glasflasche lässt sich wahrscheinlich auf die Deckeldichtung (Dichtscheibe) zurückführen.

Tabelle 5-20: Blindwertkorrigierte Ergebnisse $\beta_{\text{korrigiert}}$ (in $\mu\text{g/L}$) der Getränkeanalysen, sortiert nach Produkt.

Produkt	Verpackung	2,4-DTBP	BHT	DMPP	DBP	BBzP	DEHP
AS1	ELOPAK	<0,1	0,9	0,7	0,3	0,1	0,3
ASO1	PET	0,2	<0,1	0,8	0,4	0,1	0,2
ASO2	PET	0,2	<0,1	0,9	0,3	0,1	0,2
ASNT1	ELOPAK	<0,1	1,3	0,3	<0,1	<0,1	0,1
EFG1 (n=2)	PET	3,2	0,1	0,4	0,1	0,1	-
EFG2 (n=2)	PET	7,0	0,3	n. a.	0,2	0,2	0,2
EFG3 (n=2)	PET	1,1	0,2	n. a.	0,1	0,3	-
EFG4 (n=2)	PET	0,9	<0,1	0,5	0,2	0,5	-
EFG5 (n=2)	PET	1,6	n. a.	n. a.	0,2	0,7	0,1
EFG6 (n=2)	PET	0,6	0,1	0,4	0,5	0,1	1,6
ON1	PET	3,1	<0,1	-	0,1	1,5	-
ON2	PET	3,5	<0,1	-	0,1	1,9	1,8
ON3	PET	1,0	-	-	-	5,1	-
ON4	Tetra Pak	2,5	-	3,5	<0,1	7,2	-
OS1	PET	1,5	-	-	0,7	1,1	-
OS2	Tetra Pak	0,5	0,5	1,6	<0,1	5,3	-
OS3	Glas	-	-	2,1	0,1	0,9	-
OS4	Glas	-	62,1	-	-	0,2	-
OS5	PET	0,3	-	13,1	1,9	2,3	2,9
OS6	ELOPAK	<0,1	8,1	0,2	0,9	1,8	4,9
ODS1 (n=2)	ELOPAK	0,5	27,3	0,8	-	0,1	-
ODS2 (n=2)	ELOPAK	0,4	27,7	1,4	-	0,1	-
ODS3	Tetra Pak	2,3	0,3	-	-	0,4	-
ODS4	PET	13,0	<0,1	-	-	0,9	1,2
ODS5	ELOPAK	0,3	40,8	-	2,9	0,7	0,3
ODS5	Glas	15,6	0,1	-	3,4	0,2	6,0

AS = Apfelsaft aus Konzentrat, ASO = Apfelschorle, ASNT = naturtrüber Apfelsaft, EFG = Erfrischungsgetränk, ON = Orangennektar, OS = Orangensaft, ODS = Orangendirektsaft; Doppelbestimmungen sind hinter dem Produkt angegeben; n. a.: Signal im Chromatogramm war nicht auswertbar; -: der Zahlenwert des korrigierten Ergebnisses war negativ

Tabelle 5-21: Blindwertkorrigierte Ergebnisse $\beta_{\text{korrigiert}}$ (in $\mu\text{g/L}$) der Getränkeanalysen, sortiert nach Verpackungsart.

Produkt	Verpackung	2,4-DTBP	BHT	DMPP	DBP	BBzP	DEHP
AS1	ELOPAK	<0,1	0,9	0,7	0,3	0,1	0,3
ASNT1	ELOPAK	<0,1	1,3	0,3	<0,1	<0,1	0,1
OS6	ELOPAK	<0,1	8,1	0,2	0,9	1,8	4,9
ODS1 (n=2)	ELOPAK	0,5	27,3	0,8	-	0,1	-
ODS2 (n=2)	ELOPAK	0,4	27,7	1,4	-	0,1	-
ODS5	ELOPAK	0,3	40,8	-	2,9	0,7	0,3
OS3	Glas	-	-	2,1	0,1	0,9	-
OS4	Glas	-	62,1	-	-	0,2	-
ODS5	Glas	15,6	0,1	-	3,4	0,2	6,0
ASO1	PET	0,2	<0,1	0,8	0,4	0,1	0,2
ASO2	PET	0,2	<0,1	0,9	0,3	0,1	0,2
EFG1 (n=2)	PET	3,2	0,1	0,4	0,1	0,1	-
EFG2 (n=2)	PET	7,0	0,3	n. a.	0,2	0,2	0,2
EFG3 (n=2)	PET	1,1	0,2	n. a.	0,1	0,3	-
EFG4 (n=2)	PET	0,9	<0,1	0,5	0,2	0,5	-
EFG5 (n=2)	PET	1,6	n. a.	n. a.	0,2	0,7	0,1
EFG6 (n=2)	PET	0,6	0,1	0,4	0,5	0,1	1,6
ON1	PET	3,1	<0,1	-	0,1	1,5	-
ON2	PET	3,5	<0,1	-	0,1	1,9	1,8
ON3	PET	1,0	-	-	-	5,1	-
OS1	PET	1,5	-	-	0,7	1,1	-
OS5	PET	0,3	-	13,1	1,9	2,3	2,9
ODS4	PET	13,0	<0,1	-	-	0,9	1,2
ON4	Tetra Pak	2,5	-	3,5	<0,1	7,2	-
OS2	Tetra Pak	0,5	0,5	1,6	<0,1	5,3	-
ODS3	Tetra Pak	2,3	0,3	-	-	0,4	-

AS = Apfelsaft aus Konzentrat, ASO = Apfelschorle, ASNT = naturtrüber Apfelsaft, EFG = Erfrischungsgetränk, ON = Orangenektar, OS = Orangensaft, ODS = Orangendirektsaft; Doppelbestimmungen sind hinter dem Produkt angegeben; n. a.: Signal im Chromatogramm war nicht auswertbar; -: der Zahlenwert des korrigierten Ergebnisses war negativ

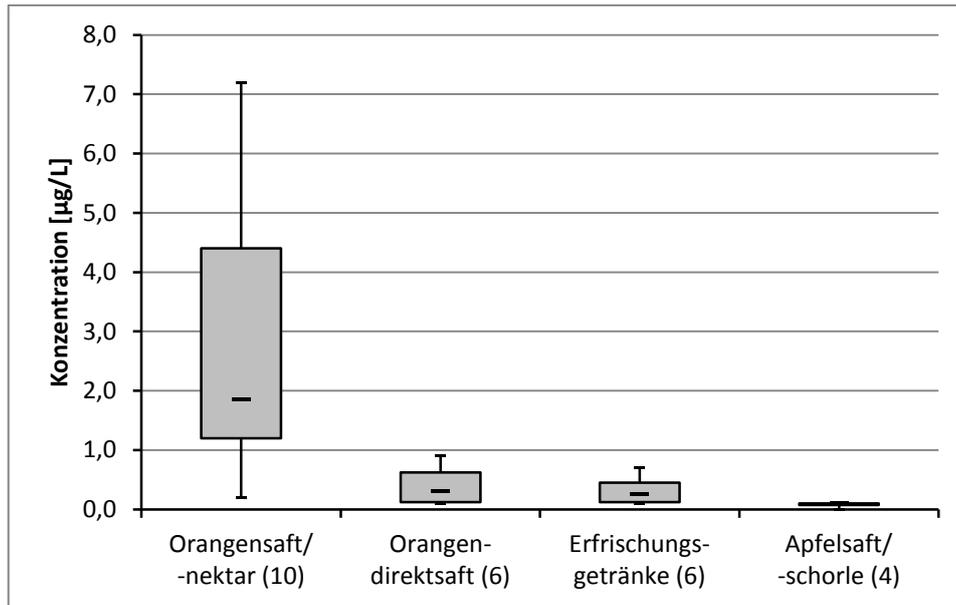


Abbildung 5-27: Boxplot der BBzP-Konzentrationen in den untersuchten Getränken; angegeben sind Minimum, Median und Maximum sowie das untere und obere Quartil (graue Box).

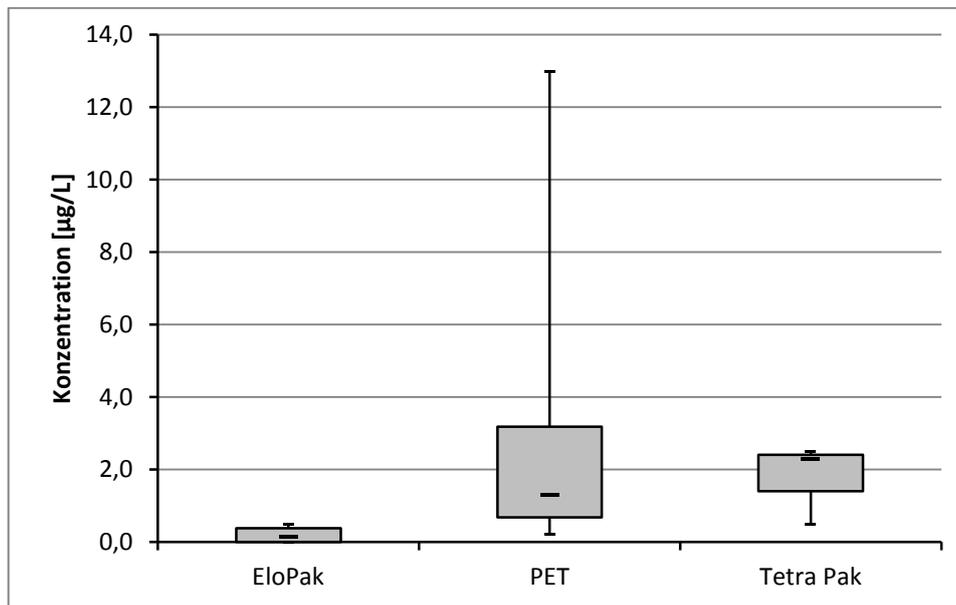


Abbildung 5-28: Boxplot der 2,4-DTBP-Konzentrationen in den untersuchten Getränken, in Abhängigkeit von der Verpackung; angegeben sind Minimum, Median und Maximum sowie das untere und obere Quartil (graue Box).

5.4.2 Fazit

Wie auch die Mineralwässer zeigen Fruchtsäfte und Fruchtsafthaltige Getränke eine verpackungsspezifische Kontamination mit den Antioxidantien BHT und 2,4-DTBP. Während ELOPAK-Getränkekartons offensichtlich BHT an das Lebensmittel abgeben, migriert 2,4-DTBP aus Tetra Pak-Getränkekartons und PE-Deckeln von PET-Flaschen.

Es konnte gezeigt werden, dass Orangensäfte und Orangennektare (beides aus Orangensaftkonzentrat), nicht aber Orangendirektsäfte, eine erhöhte Belastung mit BBzP aufwiesen (bis 7 µg/L). Eine Korrelation mit der Verpackungsart war nicht zu erkennen. Die Quelle der Kontamination konnte nicht ermittelt werden.

5.5 Untersuchung der Flaschendeckel

Zur Überprüfung, ob die Flaschendeckel bzw. die Dichtungen aus den Deckeln, die Quellen für die in den Mineralwässern nachgewiesenen Weichmacher, Antioxidantien oder Gleitmittel sind, wurden ausgewählte Deckel und Dichtungen analysiert. Dazu wurden PE-Deckel für Einweg-PET-Flaschen als Ganzes verwendet. Bei Deckeln von Mehrwegflaschen wurde entweder nur die Dichtscheibe oder die Dichtmasse, nachdem sie so vollständig wie möglich aus dem Deckel gekratzt worden ist, analysiert.

5.5.1 Analyse von PE-Deckeln für Einweg-PET-Flaschen

Die Untersuchungen der PE-Deckel für Einweg-PET-Flaschen erfolgten nach zwei Methoden. Zum einen durch ultraschallgestützte Extraktion der Deckel mit Wasser und Analyse des wässrigen Extrakts, zum anderen durch einen 11-tägigen Migrationsversuch mit Wasser bei 40 °C, welcher in Anlehnung an DIN 131301-1 [140] stattfand.

Extraktion der Deckel mit Wasser und Ultraschall

Um Substanzen aus dem Deckelmaterial (Polyethylen) von Einweg-PET-Flaschen zu extrahieren, wurden die Deckel in 100 mL Wasser für 30 min ultraschallgestützt (35 kHz) extrahiert. Anschließend wurde ein Aliquot von 20 mL mit der entwickelten SBSE-Methode untersucht (Tabelle 5-22). Für die Analysen standen unbenutzte Kunststoffverschlüsse mit den Durchmessern 28 mm und 38 mm in verschiedenen Farben, mit und ohne Aufdruck, der Hersteller A und B zur Verfügung.

In allen Ultraschallextrakten konnte 2,4-DTBP nachgewiesen werden. Dies bestätigte die Vermutung, dass positive Befunde in Mineralwässern (Tabelle 5-15) auf den Flaschendeckel zurückzuführen waren. Octanal, Nonanal und Decanal sind Bestandteile von Aromen, daher besteht die Möglichkeit, dass es sich um Kontaminationen aus dem Labor handelte. Welchem Zweck die höheren Carbonsäuren in Polyethylen dienen, ist nicht bekannt. Für Oleamid und Erucamid vgl. Kapitel 3.3.

Tabelle 5-22: Identifizierte Substanzen (NIST-Datenbank [172]) in wässrigen Ultraschallextrakten von PE-Deckeln für Einweg-PET-Flaschen.

Deckel-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Hersteller	A										B					
Durchmesser [mm]	28	28	38	28	28	28	28	28	28	28	38	38	38	38	38	38
Aufdruck (Ja / Nein)	N	J	N	N	N	J	J	N	N	J	N	N	J	N	N	N
2,4-DTBP	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2-BEA	(-)	(-)	+	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(+)	+	+	(+)	(+)	+
Octanal	+	+	+	+	+	+	+	+	+	(+)	+	(+)	+	(+)	+	+
Nonanal	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Decanal	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Tetradecan	(-)	+	+	+	+	(+)	+	(+)	+	(-)	+	+	+	+	+	+
Tetradecansäure	(+)	+	+	(+)	+	+	+	+	(+)	(+)	+	+	+	(+)	+	+
Pentadecansäure	(-)	+	(+)	(+)	(+)	(-)	+	(-)	(-)	(+)	(-)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
Hexadecansäure	(-)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Octadecansäure	(-)	+	(-)	(+)	+	+	+	+	(+)	(-)	+	+	+	+	+	+
Hexadecanamid	(+)	+	+	+	+	+	+	(+)	(+)	+	+	+	+	+	+	+
Oleamid	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Erucamid	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

+: Substanz wurde identifiziert; (+): Substanz wurde identifiziert, das Signal im Chromatogramm war schwach (Verdachtsbefund); (-): Substanz konnte nicht sicher identifiziert werden

Migrationsuntersuchungen mit PE-Deckeln

Es wurden die Kunststoffdeckel Nr. 3, 11, 12, 13 und 16 (\varnothing 38 mm) auf ihr Migrationsverhalten bezüglich der Substanz 2,4-Di-*tert*-butylphenol hin untersucht. Dazu wurden unbenutzte 1 L PET-Flaschen mit VE-Wasser gefüllt und mit den Kunststoffdeckeln verschlossen. Für die Blindprobe wurde die Öffnung der PET-Flasche zuvor mit Aluminiumfolie abgedeckt, um den Kontakt von Wasser und Deckel zu verhindern. Die Flaschen mit den zu testenden Deckeln wurden liegend für 11 Tage bei 40 °C im Dunkeln gelagert. Die Blindprobe wurde als einzige Flasche stehend gelagert (es sollte sichergestellt werden, dass nur Kontakt zum PET-Material bestand). Zur Analyse wurde

jeder Flasche ein Aliquot von 20 mL entnommen und mit der entwickelten SBSE-Methode untersucht.

In allen Wasserproben konnte 2,4-Di-*tert*-butylphenol in Konzentrationen von 0,52-0,96 µg/L nachgewiesen werden, in der Blindprobe nicht (Tabelle 5-23). Diese Befunde belegen, dass die Deckel als Quelle für 2,4-Di-*tert*-butylphenol anzusehen sind.

Tabelle 5-23: Migration von 2,4-Di-*tert*-butylphenol aus Schraubdeckeln für PET-Flaschen in Lebensmittelsimulanzlösemittel A (Wasser) nach 11-tägigem Kontakt bei 40 °C (n=2).

Deckel-Nr.	2,4-DTBP [µg/L]
Blindprobe	nicht nachweisbar
3	0,60
20	0,67
21	0,78
23	0,52
26	0,96

5.5.2 Analyse von Dichtscheiben aus Deckeln für Mehrweg-Flaschen

Es wurden die Dichtscheiben aus drei Deckeln von Mehrweg-Flaschen herausgelöst, mit 20 mL Wasser in die 50 mL Probenrührgläser gegeben und für 30 min unter Ultraschall extrahiert. Anschließend standen die Extrakte im Kontakt mit den Dichtscheiben über Nacht im Dunkeln. Zur Analyse der wässrigen Extrakte mit der entwickelten SBSE-Methode, wurden zuvor die Dichtscheiben aus den Rührgefäßen entfernt. Die Befunde der zugehörigen Mineralwässer sind mit den Befunden der Extrakte zu vergleichen (Tabelle 5-24).

Es zeigte sich ein Zusammenhang zwischen den hohen Konzentrationen von BHT und 2,4-DTBP in den Mineralwässern GM4/3 und PM4/1 und den verwendeten Dichtscheiben. Möglicherweise bestanden diese beiden Dichtungen aus verschiedenen Polymeren, oder sie waren nach zwei unterschiedlichen Rezepturen/Verfahren hergestellt worden. Auch die nicht nachweisbaren Fettsäureamide in GM4/3 ließen diesen Schluss zu. Die Herkunft der nachgewiesenen Substanzen, speziell die Weichmacher DEHP und DMPP, im Mineralwasser PM6/2 und die Abwesenheit derselben in dem Extrakt der Dichtscheibe wurde nicht geklärt.

Tabelle 5-24: Vergleich der nachgewiesenen Substanzen im Mineralwasser und in den Extrakten der Dichtscheiben der zugehörigen Flaschendeckel.

Marke/ Probe		2,4-DTBP [µg/L]	BHT [µg/L]	DEHP [µg/L]	DMPP [µg/L]	DBP [µg/L]	Verschiedene Fettsäureamide
GM4/3	Mineralwasser	0,40	5,90	-	-	-	-
	Dichtscheibe (weiß)	+	++	+	-	-	-
PM4/1	Mineralwasser	13 *	-	-	-	-	+
	Dichtscheibe (türkis)	++	-	+	-	-	+
PM6/2	Mineralwasser	0,02	0,07	0,77	0,29	0,03	+
	Dichtscheibe (blau)	-	-	-	-	-	+

++: qualitativer Nachweis durch intensives Signal der Substanz; +: qualitativer Nachweis der Substanz;
-: Substanz wurde qualitativ nicht nachgewiesen

5.5.3 Analyse der Dichtmasse aus Metalldeckeln für Mehrweg-Flaschen

Es wurde aus Metalldeckeln die weiße Dichtmasse herausgekratzt und in Probenrührgefäße überführt. Die anschließende Ultraschall-Extraktion wurde durchgeführt, wie in Kapitel 5.5.2 beschrieben. Der Vergleich der Analysenergebnisse der Extrakte mit denen der entsprechenden Mineralwässer belegte, dass die Dichtmasse die Quelle für die Kontamination durch Weichmacher ist. Ein Beispiel ist in Tabelle 5-25 gegeben.

Tabelle 5-25: Vergleich der nachgewiesenen Substanzen im Mineralwasser und in dem Extrakt der Dichtmasse des zugehörigen Flaschendeckels.

Marke/ Probe		2,4-DTBP [µg/L]	BHT [µg/L]	DEHP [µg/L]	DMPP [µg/L]	DINCH [µg/L]	TBA	Sonstige Substanzen
GM1/3	Mineralwasser	-	-	-	-	12	+	ATBC Dibutylitaconat n-Butylcitrat
	Dichtmasse	-	-	+	-	++	++	ATBC Dibutylitaconat n-Butylcitrat

++: intensives Signal der Substanz; +: Signal der Substanz; -: Substanz wurde nicht nachgewiesen

5.5.4 Fazit

Sowohl PE-Deckel, wie auch Metalldeckel mit PE-Dichtscheibe oder einer Dichtmasse, sind als Kontaminationsquellen für abgefüllte Getränke anzusehen. Es wurde gezeigt, dass PE-Deckel und -Dichtungen Antioxidantien und Gleitmittel (Fettsäureamide) abgeben können. In einem Migrationsexperiment sind aus PE-Deckeln bis zu 0,96 µg/L 2,4-DTBP in Wasser (Lebensmittelsimulanzlösungsmittel A) übergegangen. Ultraschallgestützte Extraktion von Dichtmasse bestätigte diese als Kontaminationsquelle für Weichmacher.

5.6 Untersuchung von Verbundstoffverpackungen (ELOPAK / Tetra Pak)

Es sollte geklärt werden, ob aus ELOPAK- bzw. Tetra Pak-Verbundstoffmaterialien Kontaminanten in das abgefüllte Lebensmittel migrieren. Dazu wurden zwei 1 L ELOPAK-Kartons (Apfelsaft) und zwei 1,5 L Tetra Pak-Kartons (Eistee Pfirsich) geleert und mit VE-Wasser sorgfältig gespült. Anschließend wurden die mit VE-Wasser gefüllten Kartons für 13 Tage bei 40 °C gelagert.

Die Analysen der Wässer ergaben zwei deutliche Unterschiede. Neben typischen Aromen der zuvor in die Kartons abgefüllten Getränke, konnten im Wasser aus den ELOPAK-Kartons erhöhte BHT-Konzentrationen (0,47 und 0,65 µg/L gegenüber 0,03 µg/L) und im Wasser aus den Tetra Pak-Kartons erhöhte 2,4-DTBP-Konzentrationen (0,72 und 0,24 µg/L gegenüber 0,11 und 0,09 µg/L) festgestellt werden (Tabelle 5-26).

Tabelle 5-26: Befunde von Antioxidantien bzw. deren Abbauprodukte, in ELOPAK- und Tetra Pak-Kartons; Angaben in µg/L (n=1).

Substanz	ELOPAK		Tetra Pak	
	Packung 1	Packung 2	Packung 1	Packung 2
BHT	0,47	0,65	0,03	<0,01
2,4-DTBP	0,11	0,09	0,72	0,24

Dies ließ vermuten, dass die Hersteller ELOPAK und Tetra Pak unterschiedliche PE-Innenbeschichtungen verwenden. Dies wurde überprüft, indem aus unbenutzten ELOPAK- und Tetra Pak-Kartons Teilstücke (ca. 4 cm × 12 cm) herausgeschnitten und längs der inneren Pappschicht zerteilt (gespalten) wurden. Man erhielt von jedem Karton einen Teil Innenseite und einen Teil Außenseite. Diese Teile wurden, wie in Kapitel 5.5.1 beschrieben, ultraschallgestützt extrahiert und das Extrakt analysiert. Die Chromatogramme enthielten eine Reihe von Substanzen

(Tabelle 5-27) deren Verwendungszweck nicht bekannt ist, oder die nicht identifiziert werden konnten. Eine Reihe dieser Substanzen ist sicherlich Kleb- und Farbstoffen zuzuordnen, die zur Fertigung des Verbundstoffkartons verwendet wurden. Die Befunde von BHT und 2,4-DTBP (Tabelle 5-28) in den Ultraschallextrakten von ELOPAK bzw. im Tetra Pak-Verpackungen, bestätigen die Vermutung, dass die Hersteller unterschiedliche PE-Materialien verwenden.

Tabelle 5-27: Identifizierte Substanzen (NIST-Datenbank [172]) in wässrigen Ultraschallextrakten der Innen- und Außenseiten der Verbundstoffverpackungen.

Substanz [CAS-Nr.]	ELOPAK		Tetra Pak	
	Außen	Innen	Außen	Innen
1-Phenyl-2-butanon [1007-32-5]	+	+	-	-
TXIB oder strukturähnliche Substanz	+	+	-	-
Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentylester [74367-34-3]	+	+	-	-
2-Methyl-3-isobutoxycyclohex-2-enon [37457-15-1]	-	-	+	+
9,10-Anthracenedion [84-65-1]	-	-	+	+
Tetraethylenglycoldiacrylat (TEGDA) [17831-71-9]	+	+	-	-
Tripropylenglykoldiacrylat (TPGDA) [42978-66-5]	+	+	-	-

+ (intensives) Signal der Substanz; - Substanz konnte nicht identifiziert werden

Tabelle 5-28: Befunde von BHT, 2,4-DTBP und Weichmachern in wässrigen Ultraschallextrakten von ELOPAK- und Tetra Pak-Kartons (Innenseite und Außenseite); Angaben in µg/L.

Substanz	ELOPAK		Tetra Pak	
	Innenseite	Außenseite	Innenseite	Außenseite
BHT	0,14	0,19	n. n.	n. n.
2,4-DTBP	n. n.	n. n.	0,37	0,20
DMPP	0,52	0,40	0,38	1,02
DBP	0,07	0,12	0,07	0,21
DEHP	n. n.	0,03	n. n.	n. n.

n. n.: Substanz wurde nicht nachgewiesen

Des Weiteren waren die Befunde von DMPP und DBP auffällig. DMPP kann in Klebstoffen für Papiere und Verpackungen sowie Farben und Druckertinten enthalten sein. DBP wird ebenfalls in Farben, Lacken und Klebstoffen eingesetzt (vgl. Kapitel 3.1.2.3). Die Verwendung dieser Substanzen wäre ein potentielles Risiko zur Migration in das abgepackte Lebensmittel. Auch durch Kontakt der Außenseite mit der Innenseite von aufgerollten Verbundstoffen, vor der Produktion der

eigentlichen Verpackung, könnte zu einer Belastung des später abgefüllten Lebensmittels führen (vgl. ITX-Problematik [202]).

5.7 Untersuchung von PET-Material

PET-Material für Getränkeflaschen kann von unterschiedlicher Qualität sein. Neben dem reinen, neuwertigen PET-Material, können auch Additive, wie Sauerstoff- oder Acetaldehydblocker zugesetzt sein. Auch Verunreinigungen in neuwertigem PET können nicht ausgeschlossen werden. Mit der in Kapitel 5.7.1 beschriebenen Methode wurden daher PET-Proben von aufgeblasenen, unbenutzten Flaschen mit und ohne Sauerstoffblocker, von gebrauchten Mineralwasserflaschen (Einweg und Mehrweg) und von gebrauchten Apfelschorle- und Orangensaftflaschen (Einweg) untersucht. Insgesamt wurden ca. 100 Analysen durchgeführt.

5.7.1 Thermische Desorption von PET – Probenvorbereitung und Geräteparameter

Eine vielfach eingesetzte Methode zur Analyse von flüchtigen Verbindungen aus Feststoffen ist die Headspace-Technik. Auch zur Analyse von PET ist sie bereits häufig eingesetzt worden, entweder zum Screening auf Verunreinigungen [203, 204], oder zur gezielten Bestimmung von Acetaldehyd [28], Benzol [205] oder von Aromakomponenten [206].

Im Rahmen dieser Arbeit sollte eine weitere Methode entwickelt werden, die das vorhandene GC/MS System mit TDU und KAS-Injektoreinheit nutzt, um ein Screening von PET-Material von Einweg- und Mehrwegflaschen auf Verunreinigungen durchzuführen. Eine direkte thermische Desorption des PET-Materials in der TDU und Kryofokussierung der desorbierten Substanzen vor der Chromatographie, sollte eine hohe Nachweisempfindlichkeit, bei gleichzeitiger Minimierung von Kontaminationsquellen, ermöglichen.

Zum Einbringen der PET-Probe in die TDU wurden die Twister[®]-Desorption-Liner verwendet. Die PET-Pellets bzw. die mit Methanol und einem fusselfreien Papiertuch abgewischten und mit einer Schere zerschnittenen PET-Proben (Kantenlänge der PET-Stückchen etwa 3-4 mm), wurden in die Desorption-Liner gefüllt. Um ein Hinausfallen des PET-Materials zu verhindern, wurden zuvor zwei Glaskügelchen (2-3 mm Durchmesser) in den Liner gegeben, wodurch die verjüngte Öffnung des Liners verkleinert wurde. Die Füllhöhe betrug etwa 2 cm oberhalb der Verjüngung der Liner, entsprach also dem Bereich, den ein Twister[®] in dem Röhrchen einnimmt. Die Masse PET-Material, die unter diesen Bedingungen in einen solchen Liner eingefüllt werden konnte, lag zwischen

0,1-0,2 g. Das befüllte Twister®-Röhrchen wurde mit einem Transportadapter versehen und im Probentray zur Analyse bereitgestellt (siehe Abbildung 5-29).

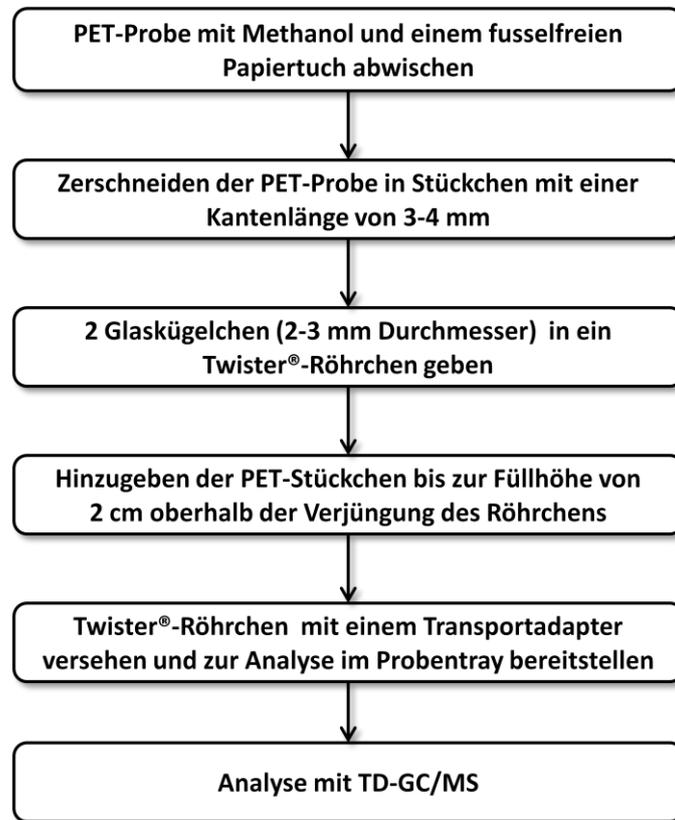


Abbildung 5-29: Schematischer Ablauf der Probenvorbereitung zur thermischen Desorption von PET-Proben.

Für die Desorption des PET-Materials mussten die Geräteparameter der TDU und der KAS angepasst werden. In den folgenden Tabellen sind die TDU-Parameter (Tabelle 5-29), die KAS-Parameter (Tabelle 5-30), Einstellungen des GC-Inlets (Tabelle 5-31) sowie das GC-Ofen-Temperaturprogramm (Tabelle 5-32) für die Analyse von PET-Material zusammengefasst. Für eine schnellere Analyse wurde zusätzlich ein eigenes GC-Ofenprogramm entwickelt (Tabelle 5-33).

Tabelle 5-29: TDU-Parameter zur thermischen Desorption von PET.

Start-temperatur	Dauer	Aufheizrate	End-temperatur	Dauer	Transfer-temperatur	Modus
20 °C	0 min	720 °C/min	200 °C	40,0 min	240 °C	Splitlos, Sample Re- move

Tabelle 5-30: KAS-Parameter für Kryofokussierung der desorbierten Substanzen aus dem PET-Material.

Start-temperatur	Dauer	Aufheizrate	End-temperatur	Dauer
-35 °C	0 min	12,0 °C/s	300 °C	10,0 min

Tabelle 5-31: Parameter des GC-Inlets im Solvent-Vent-Modus für die Analyse von PET-Material.

Vent Flow	Vent Pressure	Vent Time	Purge Flow	Purge Time
40,0 mL/min	48 kPa	0,01 min	40,0 mL/min	10,00 min

Tabelle 5-32: GC-Ofen-Temperaturprogramm (Gesamtlaufzeit 85,5 min) für die Analyse von PET-Material.

Aufheizrate	Temperatur	Dauer
	38 °C	10 min
4 °C/min	170 °C	0 min
8 °C/min	270 °C	30 min

Tabelle 5-33: Alternatives GC-Ofen-Temperaturprogramm (Gesamtlaufzeit 45,3 min) für die Analyse von PET-Material.

Aufheizrate	Temperatur	Dauer
	40 °C	5 min
15 °C/min	270 °C	25 min

5.7.2 Weichmacherbefunde in PET-Flaschen

In den PET-Proben konnten keine signifikanten Signale von Phthalat-Weichmachern identifiziert werden. Alle Chromatogramme der PET-Proben wiesen allerdings Signale geringer Intensität auf, die DMPP zuzuordnen waren. Da die Analyse von DMPP, aufgrund seiner Kontaminationsproblematik im Labor, aufwendige Reinigungsmaßnahmen des Arbeitsmaterials voraussetzte, die mit den PET-Flaschen aber nicht durchgeführt werden konnten, wurde davon ausgegangen, dass es sich bei dem Befund von DMPP um Kontaminationen aus der Laborluft handelt.

Dennoch konnten in zwei PET-Proben, einer Einweg- und einer Mehrwegflasche (beide gebraucht), mit Hilfe der NIST-Datenbank [172] die beiden Substanzen N-Ethyl-*o*-toluolsulfonamid (CAS-Nummer: 1077-56-1) sowie N-Ethyl-*p*-toluolsulfonamid (CAS-Nummer: 80-39-7) identifiziert werden (Abbildung 5-30 und Abbildung 5-31). Diese werden als Isomeregemisch unter dem Handelsnamen Uniplex 108, ein Weichmacher für Nylon, Schellack und Celluloseacetat, geführt.

Weiterhin sind in zwei PET-Mehrwegflaschen (derselben Marke) Signale des Weichmachers Di-(2-ethylhexyl)adipat identifiziert worden (Abbildung 5-31 und Abbildung 5-32). Im untersuchten Mineralwasser aus einer der Flaschen (PM6/2) wurden ebenfalls Spuren dieses Weichmachers gefunden (Kapitel 5.3.2, Abbildung 5-26).

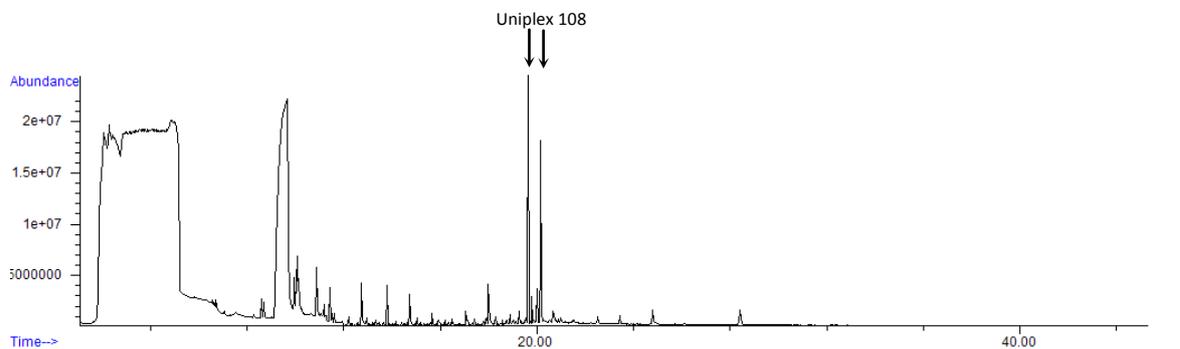


Abbildung 5-30: Chromatogramm (TIC) einer Materialprobe aus einer PET-Einwegflasche (Apfelschorle); markiert sind die Signale des Weichmachers Uniplex 108.

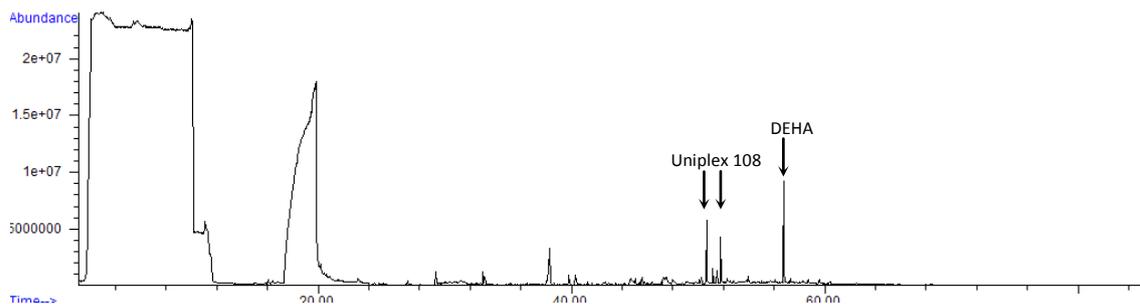


Abbildung 5-31: Chromatogramm (TIC) einer Materialprobe aus einer PET-Mehrwegflasche (Mineralwasser); markiert sind die Signale der Weichmacher Uniplex 108 und DEHA.

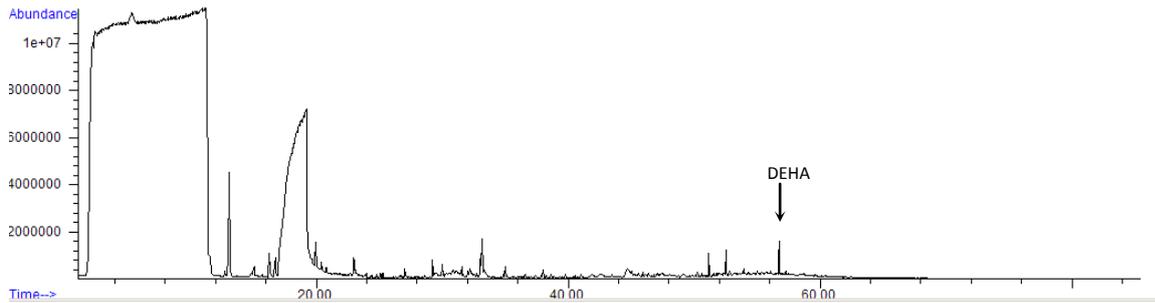


Abbildung 5-32: Chromatogramm (TIC) einer Materialprobe aus einer PET-Mehrwegflasche (Mineralwasser); markiert ist das Signal des Weichmachers DEHA.

5.7.3 Klassifizierung der PET-Materialien

Die Chromatogramme der untersuchten PET-Flaschenmaterialien unterschieden sich teilweise deutlich. Im Folgenden werden typische Chromatogramme aus verschiedenen Gruppen von PET-Materialien aufgeführt.

Tabelle 5-34: PET-typische Substanzen (in Abbildung 5-33 bis Abbildung 5-44 durch „●“ markiert).

Retentionszeit	Substanz	CAS-Nr.	Bemerkung
ca. 2 min	Formaldehyd	50-00-0	Entsteht beim Erhitzen von PET [5]
ca. 2 min	Acetaldehyd	75-07-0	Thermisches Zersetzungsprodukt [207]
5,2 min	2-Methyl-1,3-dioxolan	947-26-7	Kondensationsprodukt von Acetaldehyd und Ethylenglycol [207]
etwa 19 min	Ethylenglycol	107-21-1	PET-Monomer
23,0 min	2-Hydroxyethylacetat	542-59-6	Wahrscheinlich thermisches Zersetzungsprodukt
45,5 min	2-Hydroxyethylbenzoat	94-33-7	Wahrscheinlich thermisches Zersetzungsprodukt
48,0 min	2-Hydroxyethyl-4-methylbenzoat	28129-15-9	Wahrscheinlich thermisches Zersetzungsprodukt

In den Chromatogrammen überlagerten im vorderen Retentionszeit-Bereich (bis ca. 11 min) Signale von Luft und Wasser (Eintrag in das System ist technisch bedingt → Transportphase der Twister®-Röhrchen) die Signale von PET-typischen Substanzen. Durch Herausfiltern der entsprechenden m/z-Werte für Wasser (m/z 18), Sauerstoff (m/z 32), Stickstoff (m/z 28) und Kohlendioxid (m/z 44) mit der verwendeten Spektrometrie-Software, konnten mit Hilfe der NIST-Datenbank

[172] die in Tabelle 5-34 aufgeführten PET-typischen Substanzen identifiziert werden (in Abbildung 5-33 bis Abbildung 5-44 durch „●“ markiert).

Neuwertiges PET ohne Zusätze

Von den Herstellern PET-A und PET-B standen Flaschen aus neuem PET-Material ohne Additive zur Verfügung. Das Chromatogramm einer solchen Probe (Abbildung 5-33) zeigte außer den in Tabelle 5-34 genannten PET-typischen Signalen keine Auffälligkeiten.

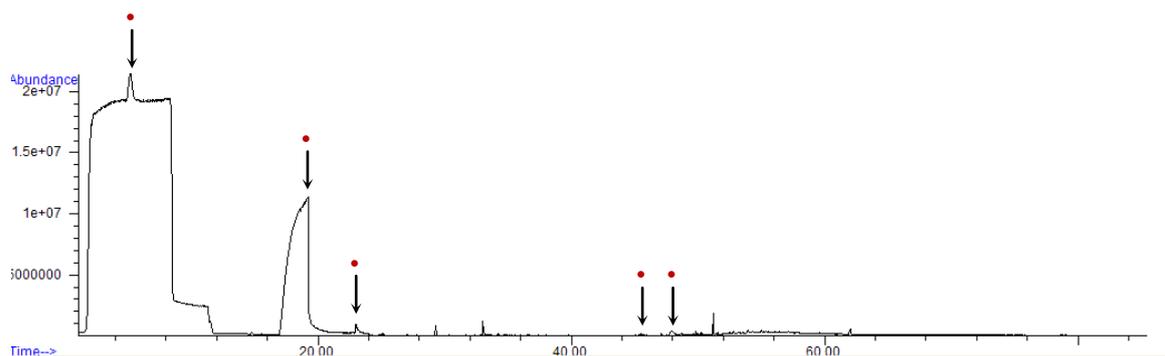


Abbildung 5-33: Chromatogramm (TIC) eines typischen neuwertigen PET-Materials ohne Zusätze; PET-typische Signale (Tabelle 5-34, ●).

Neuwertiges PET mit unbekanntem Zusätzen

Das PET der Firma PET-C lag in zwei nicht näher spezifizierten Qualitäten Q1 und Q2 vor, jeweils farblos oder blau eingefärbt (Q1-b und Q2-b). Im Gegensatz zum PET-Material der Firmen PET-A und PET-B, wies das Chromatogramm des PET-Materials Q1 der Firma PET-C zwei weitere Signale auf (Tabelle 5-35, in Abbildung 5-34 bis Abbildung 5-40 durch „◆“ markiert). Das Chromatogramm des PET-Materials Q2 (Abbildung 5-35) zeigte weitere Signale. In Tabelle 5-36 sind die identifizierten Substanzen aufgelistet, sie werden in Abbildung 5-35 und Abbildung 5-37 mit „✱“, die nicht identifizierbaren Signale mit „✂“ gekennzeichnet.

Tabelle 5-35: Identifizierte Substanzen in PET-Material Q1 der Firma PET-C (in Abbildung 5-34 bis Abbildung 5-40 durch „◆“ markiert); aufgrund eines schnelleren Ofentemperaturprogramms sind die Retentionszeiten verkürzt.

Retentionszeit	Substanz	CAS-Nr.
20,2 min	4-Amino-quinolin-2-ol	110216-87-0
20,3 min	4(1H)-Quinazolinon	491-36-1

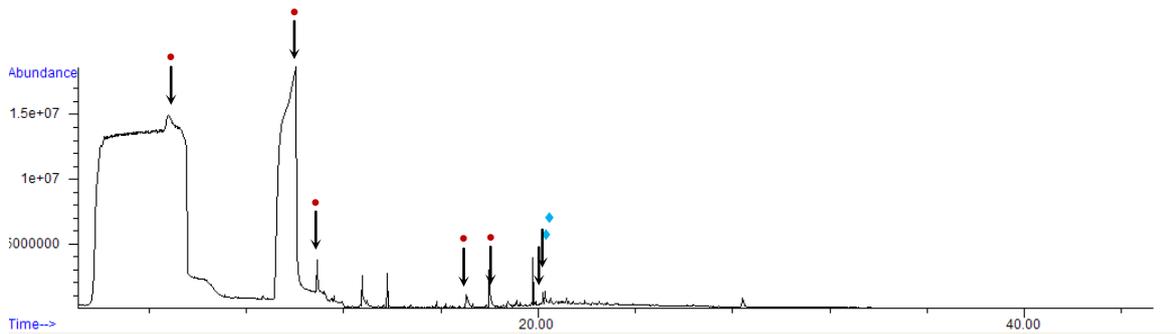


Abbildung 5-34: Chromatogramm (TIC) einer Probe des PET-Materials Q1 der Firma PET-C; PET-typische Signale (●); auffällige Signale des PET-Materials Q1 (Tabelle 5-35, ◆).

Tabelle 5-36: Identifizierte Substanzen in PET-Material Q2 der Firma PET-C (in Abbildung 5-35 und Abbildung 5-37 mit „✱“ gekennzeichnet).

Retentionszeit	Substanz	CAS-Nr.
19,7 min	o-Terphenyl	84-15-1
20,7 min	2-Benzyl-3,4-dihydro-1(2H)-naphthalenon	27019-08-5
21,5 min	1,1'-Diphenylcyclohexan	21113-53-3
21,9 min	p-Terphenyl	92-94-4

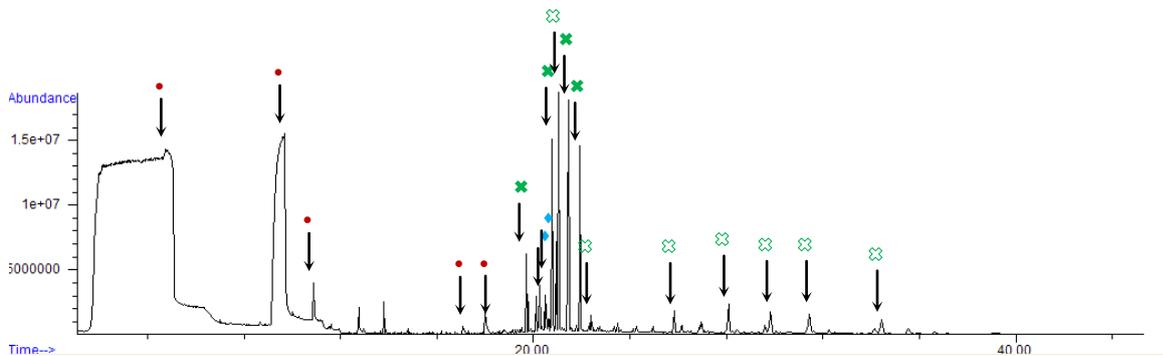


Abbildung 5-35: Chromatogramm (TIC) einer Probe des PET-Materials Q2 der Firma PET-C; PET-typische Signale (●); Signale, die auch im Material Q1 vorkommen (◆); Signale von Material Q2 (identifizierte Substanz, Tabelle 5-36, ✱); Signale von Material Q2 (nicht identifizierte Substanz, ✧).

Die Chromatogramme des blauen PET-Materials Q1-b (Abbildung 5-36) und Q2-b (Abbildung 5-37) zeichnen sich dadurch aus, dass sie im Wesentlichen den Chromatogrammen des klaren PET-Materials Q1 und Q2 entsprechen, aber, vermutlich durch den blauen Farbstoff, zusätzliche intensive Signale zeigen. In den folgenden Abbildungen werden die identifizierten Signale mit „■“ (Tabelle 5-37) und die nicht identifizierten Signale mit „□“ gekennzeichnet.

Tabelle 5-37: Im blauen PET-Material Q1-b und Q2-b der Firma PET-C identifizierte Substanzen (in den folgenden Abbildungen 5-36 bis 5-44 mit „■“ gekennzeichnet).

Retentionszeit	Substanz	CAS-Nr.
12 min	Essigsäure	64-19-7
39,3 min	1,2,3-Propantriolmonoacetat	26446-35-5
46,4 min	Phthalimid	85-41-6
62,3 min	2-(Acetyloxy)-1-[(acetyloxy)methyl]-ethylpalmiat	55268-69-4
68,4 min	2-(Acetyloxy)-1-[(acetyloxy)methyl]-ethylstearat	55401-62-2

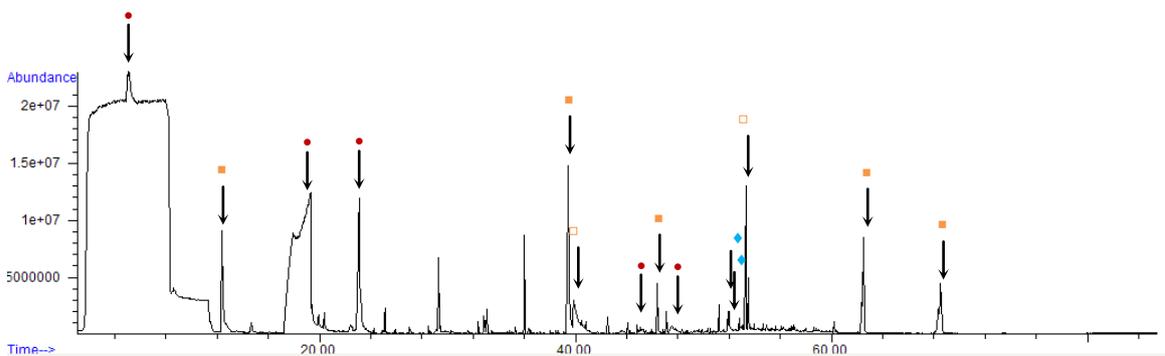


Abbildung 5-36: Chromatogramm (TIC) einer Probe des blauen PET-Materials Q1-b der Firma PET-C; PET-typische Signale (●); Signale, die auch im Material Q1 vorkommen (◆); zusätzliche Signale im blauen PET (identifizierte Substanz, Tabelle 5-37, ■); zusätzliche Signale im blauen PET (nicht identifizierte Substanz, □).

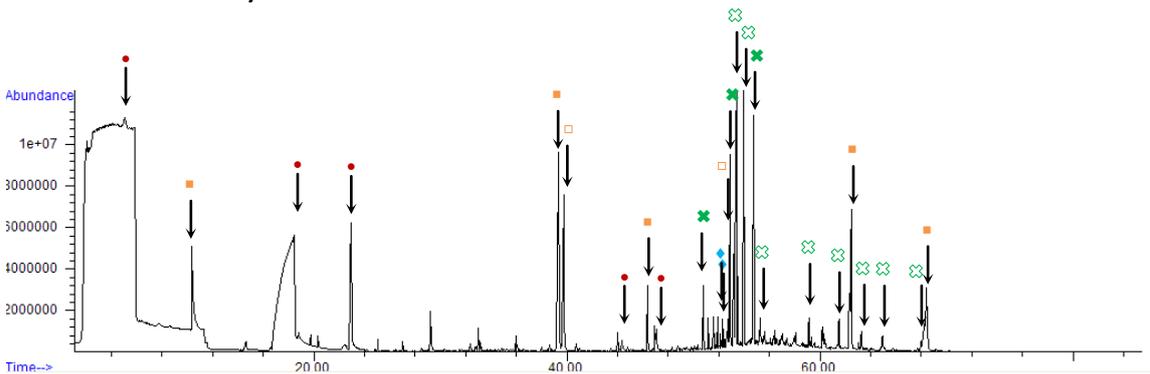


Abbildung 5-37: Chromatogramm (TIC) einer Probe des blauen PET-Materials Q2-b der Firma PET-C; PET-typische Signale (●); Signale, die auch im Material Q1 vorkommen (◆); Signale, die auch im Material Q2 vorkommen (identifizierte Substanz, ◆); Signale, die auch im Material Q2 vorkommen (nicht identifizierte Substanz, ⊗); zusätzliche Signale im blauen PET (identifizierte Substanz, Tabelle 5-37 ■); zusätzliche Signale im blauen PET (nicht identifizierte Substanz, □).

Ungebrauchtes PET mit O₂-Blocker Amosorb®

PET mit dem Additiv Amosorb® wird verwendet, um sauerstoffempfindliche Lebensmittel besser zu schützen. Die Analyse von PET-Material der Firma PET-D zeigte ein charakteristisches, von Chromatogrammen anderer PET-Materialien unterscheidbares Chromatogramm (Abbildung 5-38). Vor allem wurden verschiedene Carbonsäuren identifiziert (Tabelle 5-38). In den nachfolgenden Abbildungen werden Amosorb®-typische, identifizierte Substanzen mit „▲“ und nicht identifizierte mit „△“ gekennzeichnet.

Tabelle 5-38: In Amosorb®-haltigem PET der Firma PET-D identifizierte Substanzen (in Abbildung 5-38 bis Abbildung 5-44 mit „▲“ gekennzeichnet).

Retentionszeit	Substanz	CAS-Nr.
12 min	Ameisensäure	64-18-6
13 min	Essigsäure	64-19-7
14 min	Hydroxyaceton	116-09-6
16,5 min	Xylol (Isomer nicht eindeutig bestimmbar)	85-47-6 oder 108-38-3 oder 106-42-3
17 min	Propansäure	79-09-4
18,5 min	Xylol (Isomer nicht eindeutig bestimmbar)	85-47-6 oder 108-38-3 oder 106-42-3
20,5 min	1,2-Ethandiolmonoformat	628-35-3
49,5 min	Tetradecansäure	544-63-8
50,4 min	Hexadecansäuremethylester	112-39-0
50,9 min	Pentadecansäure	1002-84-2
52,2 min	Hexadecansäure	57-10-3
52,9 min	Octadecansäuremethylester	112-61-8
53,4 min	Heptadecansäure	506-12-7
54,6 min	Octadecansäure	57-11-4
56,4 min	2-Hydroxy-1-methylpropylstearat	14251-39-9

Im Gegensatz zu allen anderen thermisch desorbierten PET-Proben, färbte sich das Amosorb® enthaltende PET bei thermischer Belastung braun. BUXBAUM [23] schrieb, dass PET während seiner Zersetzung seine Farbe über gelb und braun bis hin zu schwarz ändert. Desweiteren stellte er fest, dass mit steigender Sauerstoffkonzentration die Zersetzungsgeschwindigkeit von PET zunimmt, was sich durch Änderung der Farbe und einem erhöhten Gehalt an Carboxylverbindungen bei den Zersetzungsprodukten bemerkbar macht. Es wurde daher vermutet, dass durch Amosorb® gebundener Sauerstoff den Zersetzungsprozess beschleunigte und deshalb die Farbveränderung

auftrat. Ein weiterer Hinweis, der diese These stärkte, war die Feststellung, dass älteres, ca. 1 Jahr altes Amosorb®-haltiges PET, welches bereits mehr Sauerstoff aufgenommen hatte, nach der Thermodesorption eine stärkere Braunverfärbung aufwies, als jüngerer Amosorb®-haltiges PET (zur Reaktion des Amosorb® mit Sauerstoff siehe Kapitel 2.1 unter „PET-Additive“).

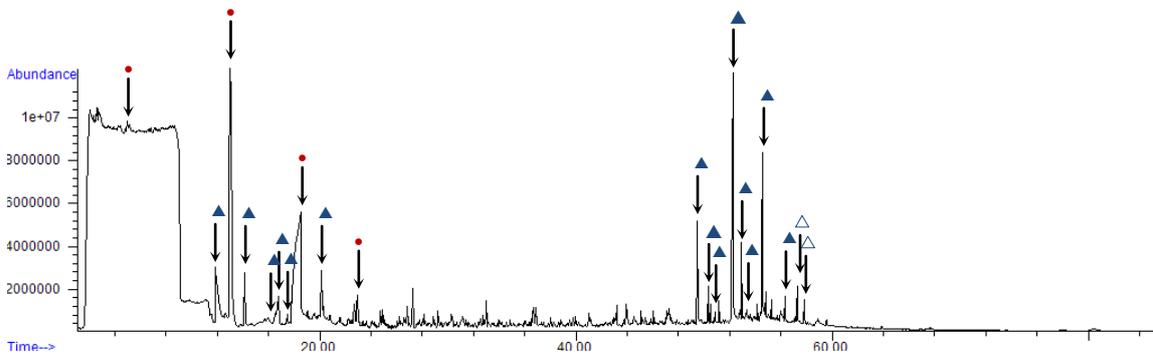


Abbildung 5-38: Chromatogramm (TIC) einer Probe von Amosorb®-haltigem PET-Material der Firma PET-D; PET-typische Signale (●); Amosorb®-typische Signale (identifizierte Substanz) (▲); Amosorb®-typische Signale (nicht identifizierte Substanz) (△).

PET-Material mit Acetaldehydblocker von gebrauchten Mineralwasserflaschen

Die Untersuchung von verschiedenen gebrauchten PET-Mineralwasserflaschen (von handelsüblichen Mineralwässern) zeigte in den meisten, jedoch nicht allen Fällen, dass dem Kunststoff der Acetaldehydblocker 2-Aminobenzamid (Anthranilamid) zugesetzt worden war. Diese Substanz zeigte ein starkes Signal im Chromatogramm (Abbildung 5-39). Daneben wurden in diesen PET-Materialien noch weitere Substanzen identifiziert (vgl. Tabelle 5-39). Ein Vergleich mit neuwertigem PET-Material dieser Flaschen war nicht möglich, da kein solches PET-Material zur Verfügung stand.

Bei Untersuchungen von Mineralwässern auf hormonelle Aktivität, wurde bereits ein gemeinsames Vorkommen des Acetaldehydblockers 2-Aminobenzamid, zusammen mit 2-Aminobenzonitril und 4(1H)-Quinazolinon festgestellt [11]. Der Verwendungszweck der beiden letztgenannten Substanzen ist unbekannt.

Tabelle 5-39: Im PET-Material (mit AA-Blocker) von gebrauchten Mineralwasserflaschen identifizierte Substanzen.

Retentionszeit	Substanz	CAS-Nr.	Bemerkung
12 min	Essigsäure	64-19-7	Auch in blauen PET der Firma PET-C
39,4 min	1,2,3-Propantriolmonoacetat	26446-35-5	in blauen PET der Firma PET-C
40,7 min	2-Aminobenzonitril	1885-29-6	Verwendungszweck unbekannt
49,2 min	2-Aminobenzamid (Anthranilamid)	88-68-6	Acetaldehydblocker
53,2 min	4-Amino-quinolin-2-ol	110216-87-0	Verwendungszweck unbekannt, auch im PET der Firma PET-C
53,3 min	4(1H)-Quinazolinon	491-36-1	Verwendungszweck unbekannt, auch im PET der Firma PET-C
62,3 min	2-(Acetyloxy)-1-[(acetyloxy)methyl]-ethylpalmitat	55268-69-4	Verwendungszweck unbekannt, auch im blauen PET der Firma PET-C
68,4 min	2-(Acetyloxy)-1-[(acetyloxy)methyl]-ethylstearat	55401-62-2	Verwendungszweck unbekannt, auch im blauen PET der Firma PET-C

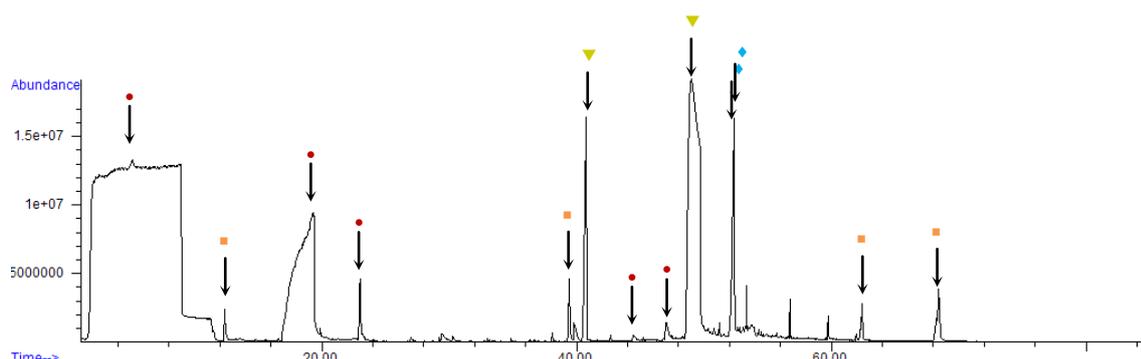


Abbildung 5-39: Chromatogramm (TIC) einer PET-Probe einer gebrauchten Mineralwasserflasche, die den Acetaldehydblocker Anthranilamid enthält; PET-typische Signale (●); Signale, die auch im PET der Firma PET-C vorkommen (◆); Signale, die im blauen PET-Material der Firma PET-C vorkommen (■); Signale die dem Acetaldehydblocker zuzuordnen sind (▼).

PET-Material von gebrauchten Fruchtsaft-Getränkeflaschen

Während die Analyse des PET-Materials von gebrauchten Mineralwasserflaschen unproblematisch war, da aus dem Mineralwasser keine störenden Substanzen in die PET-Matrix migrieren, zeigten die Aromakomponenten von Fruchtsäften, besonders von Orangensäften, eindeutige Migrationseffekte. Das Chromatogramm in Abbildung 5-40 stammt von einer PET-Probe aus einer Einwegflasche (Firma PET-C), in der Apfelschorle abgefüllt war. Neben den für dieses Material typischen Signalen, waren auch schwache Signale von Apfelaromakomponenten vorhanden (vgl. Tabelle 5-40).

Tabelle 5-40: Identifizierte Apfelaromakomponenten im PET-Material einer gebrauchten Flasche für Apfelschorle (in Abbildung 5-40 mit □ gekennzeichnet).

Retentionszeit	Substanz	CAS-Nr.
14,7 min	Butylacetat	123-86-4
24,7 min	Hexylacetat	142-92-7

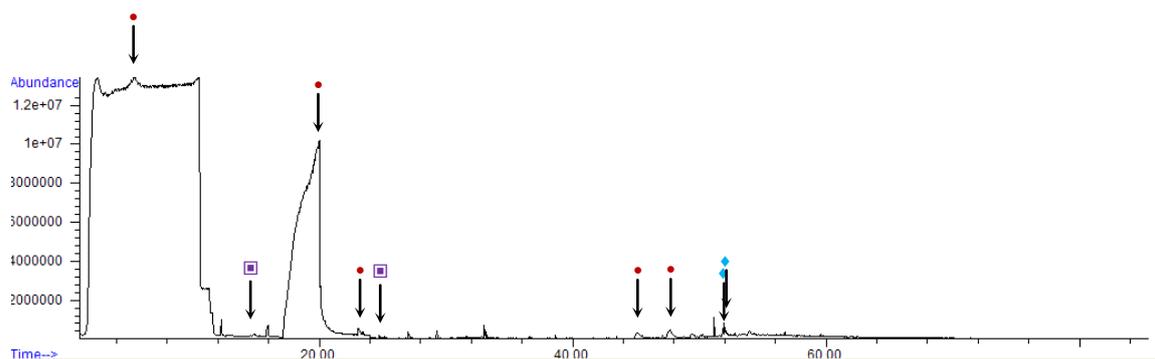


Abbildung 5-40: Chromatogramm (TIC) einer PET-Probe aus einer Apfelschorleflasche (Firma PET-C); PET-typische Signale (●); Signale von PET-Q1 (◆); Signale von Apfelaromakomponenten (□).

Ein Chromatogramm einer Probe einer PET-Flasche ohne Additive, in der ein Orangensaft abgefüllt war, zeigt deutliche Signale von Orangenaromakomponenten (Tabelle 5-41, Abbildung 5-41). Besonders Limonen, welches bis zu 100 mg/L im Orangensaft vorliegt, erzeugte ein intensives Signal.

Tabelle 5-41: Identifizierte Orangenaromakomponenten im PET-Material einer gebrauchten Flasche für Orangensaft (in den Abbildungen 5-41 bis 5-44 mit ◆ gekennzeichnet).

Retentionszeit	Substanz	CAS-Nr.
15,2 min	Essigsäure	64-19-7
21,9 min	β-Myrcen	123-35-3
23,6 min	Limonen	138-86-3
24,3 min	p-Cymene	99-87-6
26,1 min	α-Terpinolen	586-62-9

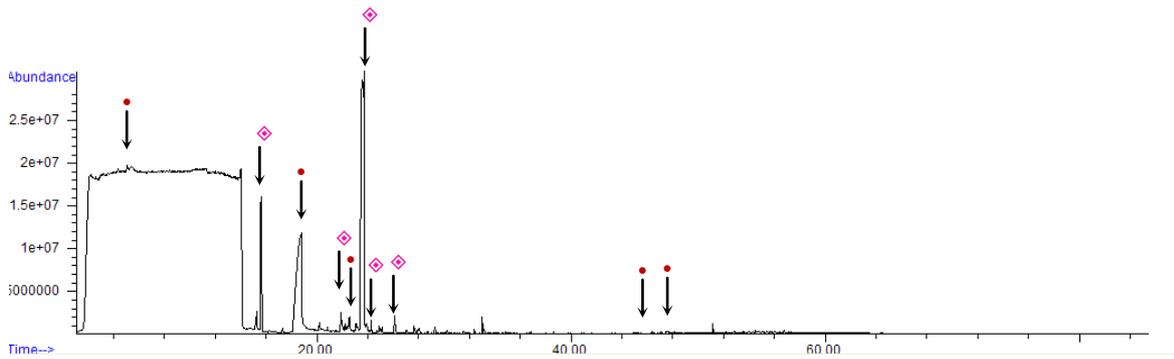


Abbildung 5-41: Chromatogramm (TIC) einer PET-Probe aus einer Orangensaftflasche (Firma PET-A); PET-typische Signale (●); Signale von Orangenaromakomponenten (◇)

Das Chromatogramm der Analyse einer PET-Flasche mit Amosorb[®], welche mit Orangensaft gefüllt war, weist neben den Signalen der Aromakomponenten auch die typischen Signale auf, die durch das Amosorb[®] hervorgerufen wurden (Abbildung 5-42).

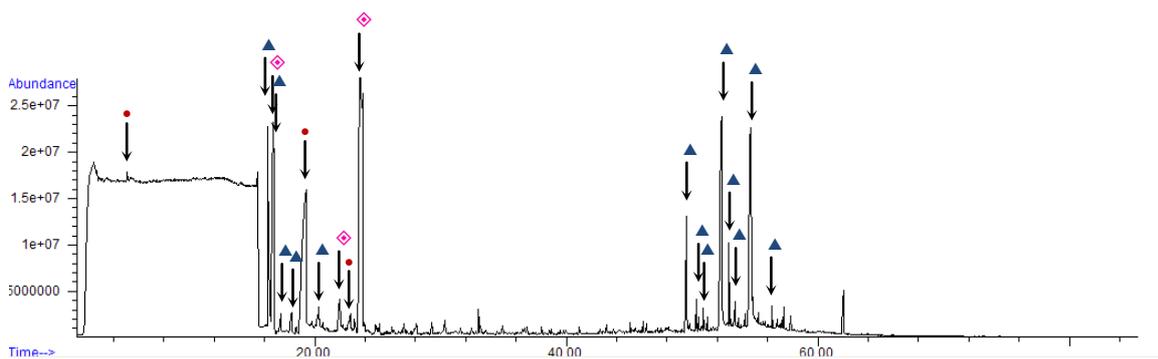


Abbildung 5-42: Chromatogramm (TIC) einer PET-Probe aus einer Orangensaftflasche mit Amosorb (Firma PET-D); PET-typische Signale (●); Amosorb[®]-typische Signale (▲); Signale von Orangenaromakomponenten (◇).

Im Unterschied zu neuwertigem PET-Material lässt gebrauchtes PET-Material von Getränkeflaschen (für aromatisierte Getränke) teils deutliche Signale von migrierten Aromakomponenten der Getränke erkennen. Diese Aromakomponenten könnten bei Wiederverwendung von PET-Flaschen zurück in das Getränk migrieren und zu einem Fehlgeschmack führen. Ebenfalls muss beim Recycling des PET-Materials sichergestellt sein, dass solche Substanzen entfernt werden (siehe Kapitel 2.1.3).

PET-Material von gebrauchten Multilayer-Fruchtsaft-Getränkeflaschen

Neben den bisher beschriebenen einschichtigen PET-Flaschen, werden für die Getränkeabfüllung auch Multilayerflaschen aus 3 Schichten verwendet. Sie bestehen aus einer äußeren und einer

inneren Schicht aus PET sowie einer mittleren Schicht aus Nylon 6. Dieses hat die Funktion einer passiven O₂- und CO₂-Barriere.

Abbildung 5-43 zeigt das Chromatogramm einer klaren Multilayerflasche, in die ein Apfelsaft abgefüllt worden war. Bei ca. 40 min erschien ein sehr starkes Signal von Caprolactam (Monomer für Nylon 6), welches aus der Nylon 6-Zwischenschicht stammte. Weitere Substanzen, die vermutlich dieser Zwischenschicht zuzuordnen sind, werden in Tabelle 5-42 aufgeführt. Einige Substanzen (Xylol, Tetradecansäure, Hexadecansäure, Octadecansäure) fanden sich auch in Amosorb®-haltigem PET. Möglicherweise wurde im PET dieser Flasche auch Amosorb®, oder ein ähnlicher Sauerstoffblocker eingesetzt. Auffällig sind intensive Signale von Xylol im Multilayer-PET (Kennzeichnung ▲; zwischen 16 und 20 min). Nach FRANZ und WELLE [208] handelt es sich um Verunreinigungen der Nylon-6-Barrierschicht.

Tabelle 5-42: Identifizierte Substanzen im Multilayer-PET, die der Nylon 6-Zwischenschicht zuzuordnen sind Orangensaft (in Abbildung 5-43 und Abbildung 5-44 mit „★“ gekennzeichnet).

Retentionszeit	Substanz	CAS-Nr.
23,8 min	Acetamid	60-35-5
33,3 min	Pentanamid	626-97-1
37,4 min	1-Ethenyl-2-pyrrolidion	88-12-0
etwa 40 min	Caprolactam	105-60-2

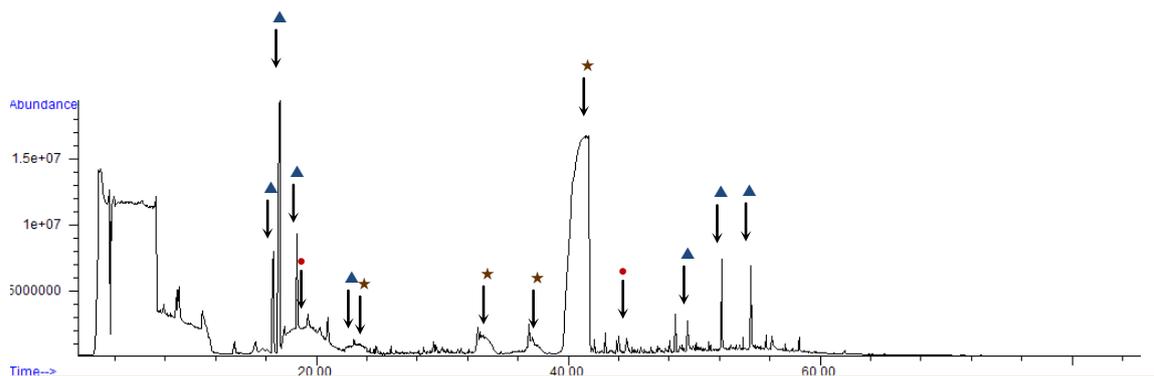


Abbildung 5-43: Chromatogramm (TIC) einer Probe von einer Multilayer-PET-Flasche, in der Apfelsaft abgefüllt war; PET-typische Signale (●); Amosorb®-typische Signale (▲); der Nylon 6-Zwischenschicht zuzuordnende Signale (★).

Deutlich komplexer ist das Chromatogramm der Probe einer braun gefärbten Multilayer-PET-Flasche, in die ein Orangensaft abgefüllt worden war (Abbildung 5-44). Es fanden sich neben den PET-typischen Substanzen (●), auch welche, die für Amosorb®-haltiges PET charakteristisch sind

(▲) und solche, die der Nylon 6-Zwischenschicht zuzuordnen sind (★). Desweiteren enthielt die Probe Substanzen, die auch im blau gefärbten PET der Firma PET-C vorkamen (■) sowie Orangenaromakomponenten (◇). Außerdem konnte die Substanz Dichlorbenzol (12,1 min) identifiziert werden, bei der es sich möglicherweise um eine Verunreinigung des Farb-Masterbatches handelte [208].

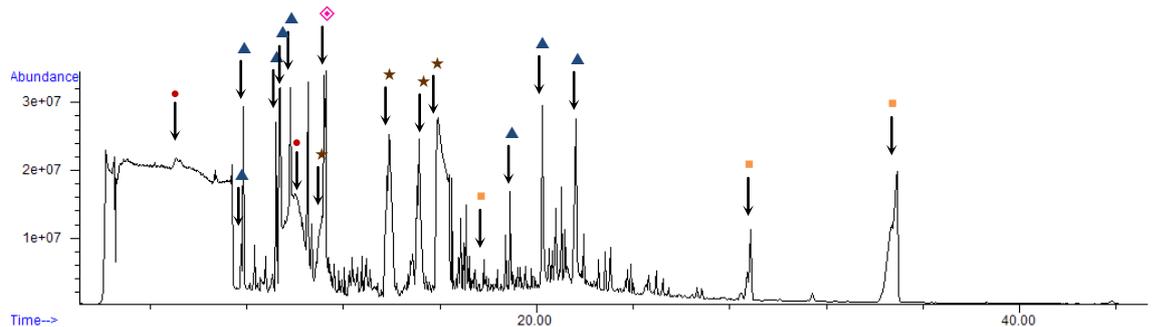


Abbildung 5-44: Chromatogramm (TIC) einer Probe von einer braunen Multilayer-PET-Flasche, in der Orangensaft abgefüllt war; PET-typische Signale (●); Signale, wie im blauen PET der Firma PET-C (■); Amosorb®-typische Signale (▲); Orangenaromakomponente (◇); der Nylon 6-Zwischenschicht zuzuordnende Signale (★).

Aus den Chromatogrammen (Abbildung 5-33 bis Abbildung 5-44) ist schnell erkennbar, dass PET-Additive charakteristische Signalen erzeugen. Zwar ist nicht unbedingt ersichtlich, ob bestimmte Substanzen Bestandteil des PET-Materials sind oder erst bei der thermischen Desorption durch Hitzeeinwirkung entstehen, wie vermutlich die Carboxylverbindungen bei Amosorb®-haltigem PET (vgl. Tabelle 5-38). Dennoch kann man die chromatographischen Daten verwenden, um das PET-Material zu klassifizieren. Mit Hilfe der Chemometrie ist es möglich, diesen Klassifizierungsprozess zu automatisieren.

5.7.4 Chemometrische Auswertung der Analysendaten

Die Software *Gerstel Maestro* (GC/MS-Software) kann einen sogenannten „Fingerabdruck“ (Fingerprint) aus einer chromatographischen Messung erstellen. Dabei wird aus den gesamten massenspektrometrischen Daten einer Messung ein einziges Massenspektrum erzeugt. Es werden dazu jeweils die Intensitäten aller gleichen Massensignale zu jeder Zeit im Chromatogramm aufaddiert. Diese Daten können in das Chemometrie-Programm *Piourette lite* eingelesen werden. Die Software kann die Daten, je nach Bedarf, vor der Auswertung mathematisch bearbeiten

(transformieren). Die Auswertung ist nach verschiedenen Algorithmen durchführbar. Durch die Wahl geeigneter Algorithmen können Datensätze so zusammengefasst werden, dass sich unterschiedliche Gruppen mit jeweils ähnlichen Datensätzen bilden. Die große Anzahl an gesammelten chromatographischen Daten der PET-Analysen ließ sich nutzen, um sie mit Hilfe der Chemometrie-Software *Piourette lite*, auszuwerten. Nach Auswertung der Daten war es möglich, ein Modell zu erstellen, nach welchem auch PET-Proben unbekannter Qualität, z. B. bei der betrieblichen Eingangskontrolle, klassifiziert werden können. Entsprechen die unbekanntes Datensätze bereits bekannten Daten (PET gleicher Qualität wurde bereits in das Modell aufgenommen), so gibt das Programm eine Zuordnung zu der entsprechenden Gruppe aus. Dieser Möglichkeit sind allerdings Grenzen gesetzt. So ist es nicht möglich, ein Modell, welches auf Grundlage von neuen, ungebrauchten PET-Flaschen erstellt worden ist, auf PET-Material aus gebrauchten Flaschen von aromahaltigen Getränken, z. B. Orangensaftflaschen, anzuwenden. Die in das PET-Material migrierten Aromakomponenten des Saftes verändern das Massenspektrum der Probe (Fingerprint) so sehr, dass keine Zuordnung mehr möglich ist. In diesem Fall muss ein neues Modell auf Grundlage von gebrauchten Orangensaft-PET-Flaschen erstellt werden.

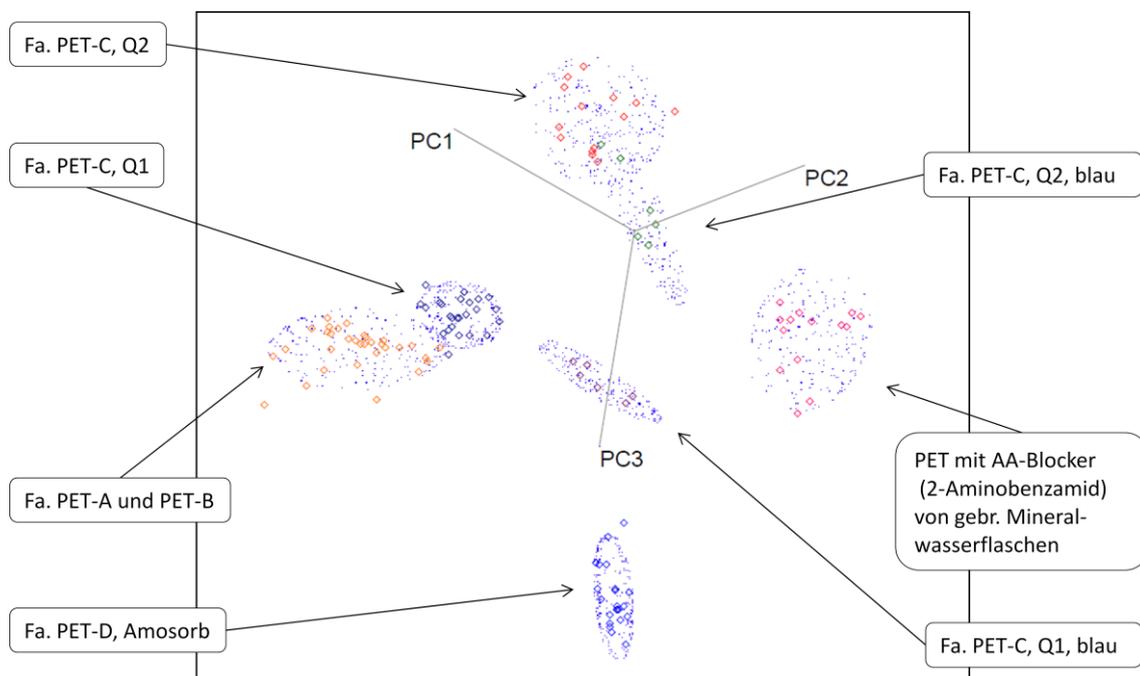


Abbildung 5-45: Klassenprojektion einer SIMCA-Analyse von verschiedenen neuwertigen PET-Materialien sowie PET mit Acetaldehyd-Blocker von Mineralwasserflaschen.

Durch die chemometrische Auswertung von Daten der in Kapitel 5.7.3 beschriebenen PET-Sorten (ausgenommen gebrauchtes PET von Flaschen aromahaltiger Getränke), konnten unterschiedliche

Gruppen gebildet werden (Abbildung 5-45). Deutlich getrennt voneinander sind die Gruppen der PET-Sorten, deren Chromatogramme ebenfalls sehr unterschiedlich sind, z. B. PET mit zugesetztem Acetaldehydblocker (Abbildung 5-39) und PET mit Amosorb® (Abbildung 5-38). Aber auch PET der Firmen PET-A und PET-B (Abbildung 5-33) lässt sich, trotz sehr ähnlicher Chromatogramme, vom PET Material Q1 der Firma PET-C unterscheiden (Abbildung 5-34).

Führt man eine Analyse der Datensätze von Proben gebrauchter PET-Flaschen durch, so bilden sich ebenfalls Gruppen (Abbildung 5-46). Scharf abgegrenzt werden PET-Proben von Flaschen mit Amosorb®, welche mit Orangensaft oder –nektar gefüllt waren. Ebenso ist PET mit Acetaldehydblocker von Mineralwasserflaschen und Multilayer PET mit Nylon-Zwischenschicht unterscheidbar. Für Flaschenmaterial der Firmen PET-A und PET-B („normales“ PET) werden Gruppen gebildet, in Abhängigkeit davon, welches Getränk in die Flaschen abgefüllt war.

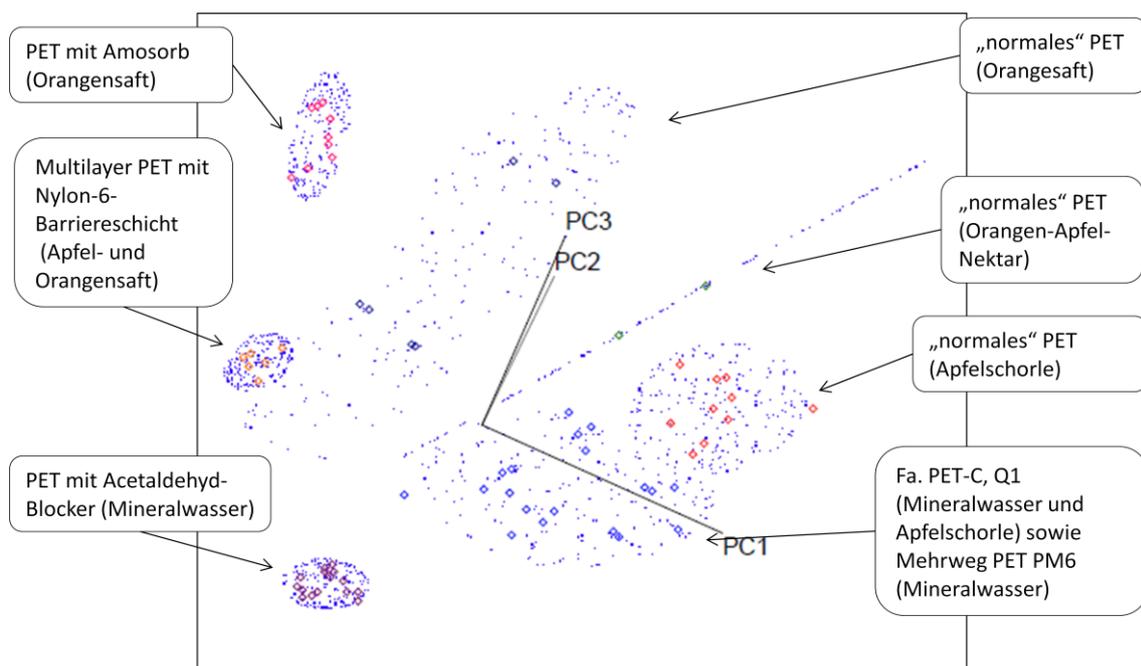


Abbildung 5-46: Klassenprojektion einer SIMCA-Analyse von verschiedenen gebrauchten PET-Materialien

Damit wurde gezeigt, dass es prinzipiell möglich ist – eine ausreichende Datengrundlage vorausgesetzt – unbekanntes, neuwertiges PET-Material chemometrisch zu klassifizieren. Durch weitere Optimierung der chromatographischen Methode sowie der chemometrischen Parameter lassen sich die erzeugten Gruppen mit Sicherheit noch deutlicher voneinander trennen. Besonders für die Anwendbarkeit auf gebrauchtes PET erfordert es zudem noch weiterer Daten.

6 Zusammenfassung

Trinken ist für den Menschen überlebenswichtig. Getränke sollten daher von hoher Qualität und frei von Kontaminationen sein. Diese Forderung stellt hohe Ansprüche an die Getränkeverpackung. Sie soll das Getränk vor Kontaminationen von außen schützen und es haltbar machen. Gleichzeitig muss die Getränkeverpackung gegenüber seinem Inhalt – dem Getränk – inert sein, d. h. sie darf keine Substanzen an das Getränk abgeben. Zahlreiche Beispiele in der wissenschaftlichen Literatur zeigen aber, dass es immer wieder zu Kontaminationen des Lebensmittels durch ihre Verpackung kommt: Antimon aus PET [4], Acetaldehyd aus PET [5–8], Blei aus Glas [9], Antioxidantien oder Weichmacher, z.B. Phthalate, aus Deckeldichtungen [10, 11].

Die Kontrolle von Lebensmitteln auf migrierte Substanzen aus ihrer Verpackung ist daher für den Verbraucherschutz ein wichtiger Aspekt. Hierfür werden empfindliche und sichere Analysemethoden benötigt. Wirtschaftliche Gründe erfordern gleichzeitig aber auch kostengünstige und schnelle Analysen.

Das Ziel dieser Arbeit war daher die Entwicklung einer einfachen und leistungsstarken Analysemethode, um die Kontamination von Mineralwässern mit Weichmachern, insbesondere Phthalaten, und Antioxidantien nachzuweisen und deren Gehalt, auch im Spurenbereich $\geq 0,01 \mu\text{g/L}$, sicher zu quantifizieren. Desweiteren sollte die entwickelte Methode auch auf andere Getränke (Fruchtsäfte) übertragen und bei Bedarf um weitere Analyten erweitert werden.

Da Phthalat-Weichmacher aufgrund ihrer vielfältigen Einsatzgebiete praktisch ubiquitär in unserer Umwelt – auch im Labor – vorhanden sind, wird eine Analyse im Spurenbereich aufgrund hoher Blindwerte enorm erschwert. Voraussetzungen für eine sichere und empfindliche Analytik waren daher die Auswahl geeigneter Laborgerätschaften (möglichst kein Kunststoff, sondern Glas) sowie ein effektives Reinigungsverfahren für die Labormaterialien, um Kontaminationen mit Weichmachern zu minimieren. Durch thermische Behandlung bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ in einem Ofen konnten die Glasoberflächen der Laborgeräte von Phthalaten befreit werden. Durch Einwickeln und Abdecken der Glasgeräte mit Aluminiumfolie wurde anschließend eine Kontamination durch Weichmachern aus der Laborluft verhindert. Mit diesen Voraussetzungen wurde eine SBSE-TD-GC/MS-Methode zur Extraktion und Analyse von Phthalaten und weiteren Kontaminanten aus Getränken entwickelt.

Die entwickelte SBSE-Methode wurde zur Analyse von Mineralwässern angewendet. Es konnte gezeigt werden, dass Mineralwässer verpackungsspezifische Kontaminationen aufwiesen, wobei als Kontaminationsquellen der Flaschendeckel bzw. die Dichtung desselben identifiziert wurden. Eine Dichtung aus PVC, wie sie häufig in Metalldeckeln für Glasflaschen zu finden ist, führte zu einer Belastung des Mineralwassers mit Weichmachern. Hauptsächlich wurden zwei Weichma-

cher identifiziert, DEHP und DINCH, die mit Konzentrationen über 10 µg/L im Mineralwasser bestimmt werden konnten. DEHP ist ein klassischer PVC-Weichmacher, der aufgrund seiner gesundheitlich Bedenklichkeit heutzutage an Bedeutung verliert. DINCH hingegen ist ein relativ neuer Weichmacher, der als Ersatz für DEHP dienen soll. PET-Flaschen werden häufig mit PE-Kunststoffdeckeln (vor allem für Einwegflaschen) oder mit Kunststoffdeckeln mit PE-Dichtscheibe (vor allem für Mehrwegflaschen) verschlossen. Bei Mineralwässern aus solchen Flaschen spielten Weichmacherbelastungen so gut wie keine Rolle. Die ermittelten Belastungen bewegten sich im Spurenbereich, meist <0,10 µg/L. Auffällig war aber das Vorhandensein von 2,4-DTBP, einem Hydrolyseprodukt des Antioxidationsmittels Irgafos 168 für PE, in beinahe allen diesen Mineralwässern. Die Konzentrationen lagen meist unterhalb von 0,50 µg/L. Ebenfalls zeigten sich bei einigen dieser Mineralwässer im Chromatogramm Signale von verschiedenen Fettsäureamiden, die wohl im Herstellungsprozess des Deckelmaterials eingesetzt wurden. Untersuchungen des Deckel- und Dichtungsmaterials bestätigten diese als Kontaminationsquellen.

Weiterhin ließ sich anhand einiger sensorisch auffälliger Mineralwässer eine Korrelation zwischen Kontamination und geschmacklicher Beeinträchtigung vermuten. So wurden Mineralwässer mit pappig bis muffig charakterisiert, in denen DINCH-Konzentrationen über 7 µg/L gefunden wurden. Mineralwässer deren Geschmack als kunststoffartig beschrieben wurde, wiesen u. a. verschiedene Fettsäureamide auf. Inwieweit der Fehlgeschmack allein auf die identifizierten Substanzen zurück ging, wurde nicht untersucht.

Die Analysen von Apfelsäften und Apfelschorlen ließen sich mit derselben Methode durchführen, wie die Mineralwasseruntersuchungen. Für Orangensäfte war vor der Twister®-Extraktion aber eine Vorverdünnung Faktor 20 erforderlich, da es, vermutlich aufgrund der hohen Limonenkonzentration (100 mg/L) im Orangensaft, zu starken Matrixeffekten kam, die die Extrahierbarkeit der Analyten (Weichmacher und Antioxidantien) negativ beeinträchtigte.

Die Analysen von Fruchtsäften (Apfel und Orange) aus Verbundstoff-Kartonverpackungen zeigten ebenfalls verpackungsspezifische Kontaminationen. Während aus ELOPAK-Verpackungen vor allem BHT in das Getränk migrierte, zeigen Tetra Pak-Verpackungen eine Tendenz zur Abgabe von 2,4-DTBP. Weiterhin ließ sich feststellen, dass Orangensäfte stärker belastet waren, als Apfelsäfte. Dies ist vermutlich auf die Aromazusammensetzung der Orangensäfte (hohe Konzentrationen unpolarer Substanzen, Orangenaromaölphase) zurückzuführen.

Ultraschallgestützte Extraktionen des Verbundstoff-Materials von ELOPAK- und Tetra Pak-Verpackungen und anschließende Analyse der wässrigen Extrakte mit der entwickelten SBSE-Methode bestätigen das Vorhandensein von BHT in der ELOPAK-Verpackung bzw. die Abgabe von

2,4-DTBP aus der Tetra Pak-Verpackung. Zusätzlich waren in Ultraschallextrakten Befunde von DMPP und DBP auffällig. Beide Substanzen werden auch in Klebstoffen sowie Farben und Druckertinten eingesetzt (vgl. Kapitel 3.1.2.3). Die Verwendung dieser Substanzen birgt das potentielle Risiko der Migration in das abgepackte Lebensmittel.

Die Analysen von PET-Flaschenmaterialien mit thermischer Desorption und GC/MS ergaben keine Hinweise auf eine Phthalatbelastung des Materials. Die Chromatogramme entsprechender PET-Proben unterschieden sich aber teilweise deutlich voneinander. Zusätze von Acetaldehydblocker oder Amosorb® ließen sich qualitativ erfassen.

Mit den gesammelten Daten von ca. 100 PET-Analysen wurde gezeigt, dass es prinzipiell möglich ist durch die Chemometriesoftware *Piourette lite* ein Modell zu erstellen, welches ähnliche Datensätze in Gruppen zusammenfasst, mit dem Ziel, unbekannte Datensätze einem bekannten Datensatz zuzuordnen und so eine Klassifizierung von unbekanntem PET-Material vorzunehmen. Einschränkungen zeigten sich, als versucht wurde gebrauchtes PET-Material von Fruchtsaftflaschen mit einem Modell, welches auf Daten von neuwertigem PET-Material aufgebaut wurde, zu klassifizieren. Hier konnte keine sinnvolle Zuordnung erreicht werden, da Aromakomponenten die in das PET migriert waren, die Auswertung störten. Als ein Lösungsansatz für dieses Problems wurde gezeigt, dass ein Modell auf Grundlage von gebrauchtem PET-Material, an dieser Stelle sinnvoll war.

Zur Verwendung dieser statistischen Methode zur Bewertung von PET-Material in einem Routinebetrieb, z. B. zur Wareneingangskontrolle, bedarf es aber noch weiterer Daten sowie einer Optimierung der Probenvorbereitung (Minimierung von Kontaminationen) und der analytischen Parameter.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die SBSE-TD-GC/MS-Analysentechnik eine einfache und leistungsstarke Methode zum Nachweis von Weichmachern und Antioxidantien in Mineralwässern und Fruchtsäften ist. Durch die Möglichkeit der parallelen Extraktion von 15 Proben sowie einem minimalem Lösemittelbedarf ist die Methode, auch unter wirtschaftlichen Aspekten, eine interessante Alternative zu den klassischen Extraktionstechniken Festphasenextraktion (SPE), Solid Phase Micro Extraktion (SPME) und Flüssig-Flüssig-Extraktion.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Deutsche Gesellschaft für Ernährung e. V. In der Hitze des Sommers viel trinken, 28.07.2006. <http://www.dge.de/modules.php?name=News&file=article&sid=623> (Zuletzt geprüft am: 18.01.2011).
- [2] J. HEINISCH. Verbrauch von Getränken in Einweg- und Mehrweg-Verpackungen Berichtsjahr 2008. Umweltbundesamt (Hrsg.), 22.04.2010. http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-medien/mysql_medien.php?anfrage=Kennnummer&Suchwort=3935 (Zuletzt geprüft am: 05.10.2010).
- [3] M. WAGNER, J. OEHLMANN. Endocrine disruptors in bottled mineral water: total estrogenic burden and migration from plastic bottles, *Environ Sci Pollut Res*, **16**, (3), 278–286 (2009). DOI: 10.1007/s11356-009-0107-7.
- [4] W. SHOTYK, M. KRACHLER. Contamination of Bottled Waters with Antimony Leaching from Polyethylene Terephthalate (PET) Increases upon Storage, *Environ. Sci. Technol*, **41**, (5), 1560–1563 (2007). DOI: 10.1021/es061511+.
- [5] M. MUTSUGA, Y. KAWAMURA, Y. SUGITA-KONISHI, Y. HARA-KUDO, K. TAKATORI, K. TANAMOTO. Migration of formaldehyde and acetaldehyde into mineral water in polyethylene terephthalate (PET) bottles, *TFAC*, **23**, (2), 212–218 (2006). DOI: 10.1080/02652030500398361.
- [6] S. EBERHARTINGER, I. STEINER, J. WASHÜTTL, G. KROYER. Untersuchungen zur Migration von Acetaldehyd aus Polyethylenterephthalat-Flaschen für kohlenensäurehaltige Erfrischungsgetränke, *Z Lebensm Unters Forsch*, **191**, 286–289 (1990). DOI: 10.1007/BF01202427.
- [7] J. EWENDER, R. FRANZ, A. MAUER, F. WELLE. Determination of the migration of acetaldehyde from pet bottles into non-carbonated and carbonated mineral water, *Deut Lebensm-Rundschr*, **99**, (6), 215–221 (2003).
- [8] B. NIJSSEN, T. KAMPERMAN, J. JETTEN. Acetaldehyde in mineral water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: Odour threshold and quantification, *Packag Technol Sci*, **9**, (4), 175–185 (1996).
- [9] W. SHOTYK, M. KRACHLER. Lead in Bottled Waters: Contamination from Glass and Comparison with Pristine Groundwater, *Environ. Sci. Technol*, **41**, (10), 3508–3513 (2007). DOI: 10.1021/es062964h.
- [10] BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung). BfR bewertet Untersuchungen zu hormonähnlichen Wirkungen von in natürlichen Mineralwässern vorkommenden Substanzen. Stellungnahme Nr. 007/2011 des BfR vom 2. Februar 2011, 2011. http://www.bfr.bund.de/cm/208/bfr_bewertet_untersuchungen_zu_hormonaehnlichen_wirkungen_von_in_natuerlichen_mineralwaessern_vorkommenden_substanzen.pdf (Zuletzt geprüft am: 20.03.2011).
- [11] K. BOPP. Abschlußbericht zum Forschungsprojekt „Hormonelle Aktivität in natürlichen Mineralwässern“. Projekt-Nr.: 0325 E, 2010.
- [12] BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung). Gesetzlicher Auftrag, 2011. http://www.bfr.bund.de/de/gesetzlicher_auftrag-7465.html (Zuletzt geprüft am: 16.07.2011).

- [13] Di-isobutylphthalat in Papieren und Kartons für den Kontakt mit Lebensmitteln. Kurzprotokoll einer außerordentlichen Sitzung der Arbeitsgruppe "Papier, Karton und Pappe" vom 5. Juli 2007 im BfR. BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung) (Hrsg.). http://www.bfr.bund.de/cm/216/di_isobutylphthalat_in_papieren_und_kartons_fuer_den_kontakt_mit_lebensmitteln.pdf (Zuletzt geprüft am: 16.11.2010).
- [14] Übergang von Phthalaten aus Twist off-Deckeln in Lebensmittel. Gesundheitliche Bewertung Nr. 042/2005 des BfR vom 11. Oktober 2005. BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung) (Hrsg.), 11.10.2005. http://www.bfr.bund.de/cm/208/uebergang_von_phthalaten_aus_twist_off_deckeln_in_lebensmit.pdf (Zuletzt geprüft am: 26.02.2011).
- [15] BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung). Übergang von Weichmachern aus Twist-off-Verschlüssen in Lebensmittel. Aktualisierte Stellungnahme Nr. 025/2007 des BfR vom 20. Juli 2007, 20.07.2007 (Zuletzt geprüft am: 19.12.2008).
- [16] BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung). Übergang von Weichmachern aus Schraubdeckel-Dichtmassen in Lebensmittel. Stellungnahme Nr. 010/2005 des BfR vom 14. Februar 2005, 2005 (Zuletzt geprüft am: 28.05.2010).
- [17] BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung). 116.-119. Sitzung der Vorläufigen Kunststoffkommission des BfR, 25.10.2006 (Zuletzt geprüft am: 28.05.2010).
- [18] Umweltmedizinische Hintergrundinformationen zu Phthalaten, Oberschleißheim, Deutschland. Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (Hrsg.), Dezember 2004. http://www.lgl.bayern.de/gesundheits/umweltmedizin/doc/projekt_phthalate.pdf (Zuletzt geprüft am: 26.02.2011).
- [19] C. RHODES, T.C. ORTON, I.S. PRATT. Comparative pharmacokinetics and subacute toxicity of di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in rats and marmosets: Extrapolation of effects in rodents to man, *ENVIRON. HEALTH PERSPECT.*, **VOL. 65**, 299–308 (1986).
- [20] J.M. WARD, B.A. DIWAN, M. OHSHIMA. Tumor-initiating and promoting activities of di(2-ethylhexyl) phthalate in vivo and in vitro, *ENVIRON. HEALTH PERSPECT.*, **VOL. 65**, 279–291 (1986).
- [21] T.J.B. GRAY, S.D. GANGOLLI. Aspects of the testicular toxicity of phthalate esters, *ENVIRON. HEALTH PERSPECT.*, **VOL. 65**, 229–235 (1986).
- [22] F. AWAJA, D. PAVEL. Recycling of PET, *European Polymer Journal*, **41**, (7), 1453–1477 (2005). DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005.
- [23] L.H. BUXBAUM. The Degradation of Poly(ethylene terephthalate), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **7**, (3), 182–190 (1968). DOI: 10.1002/anie.196801821.
- [24] IDM-Informationszentrale Deutsches Mineralwasser. <http://www.mineralwasser.com> (Zuletzt geprüft am: 30.04.2011).
- [25] PETCYCLE E.A.G.GmbH & Co. KG. <http://www.petcycle.de/> (Zuletzt geprüft am: 30.04.2011).

- [26] K. MÜLLER. Möglichkeiten und Grenzen. Verpackungsmaterialien in der Übersicht, *Getränkeindustrie*, (10), 14–16 (2005).
- [27] R. KALINOWSKI. Ein Urknall in jeder Flasche. Durch Plasmabeschichtung von Kunststoffflaschen zur idealen Barriere?, *Getränkeindustrie*, (4), 21–24 (2007).
- [28] J.P.H. LINSSEN, H. REITSMA, J. COZIJSSEN. Static headspace gas chromatography of acetaldehyde in aqueous foods and polythene terephthalate, *Z Lebensm Unters Forsch*, **201**, (3), 253–255 (1995). DOI: 10.1007/BF01192998.
- [29] S. SÄNGERLAUB. Scavenger und Feuchteabsorber – Funktionsweise und Nutzen. *Lebensmittelverpackung und EU-Gesetzgebung*, Freising, 19.06.2007 (Zuletzt geprüft am: 10.06.2009).
- [30] S. MOLONEY. Integrating active and passive barrier technologies – the future of high barrier packaging. *Hispack 2006*, Barcelona, 28.03.2006.
- [31] P.J. CAHILL; G.E. ROTTER; S.Y. CHEN. Zero oxygen permeation plastic bottle for beer and other applications, (US 6,558,762 B2), **428/35.700; B65D1/02; B65D81/26; B29D22/00** (03/28/2002). BP Corporation North America Inc. (Chicago, IL).
- [32] FDA. Inventory of Effective Food Contact Substance (FCS) Notifications. FCN No. 137, 2011.
<http://www.accessdata.fda.gov/scripts/fcn/fcnDetailNavigation.cfm?rpt=fcsListing&id=137> (Zuletzt geprüft am: 15.05.2011).
- [33] F. WELLE. PET in beverage packaging, *Kunsts. Int.*, **98**, (10), 106–109 (2008).
- [34] B.A. MROZINSKI. Acetaldehyde Scavengers for Poly(ethylene terephthalate): Chemistry of Reactions, Capacity, and Modeling of Interactions. Dissertation. *University of Toledo*, 2010.
<http://etd.ohiolink.edu/send-pdf.cgi/Mrozinski%20Brent%20A.pdf?toledo1288955969> (Zuletzt geprüft am: 23.07.2011).
- [35] F. WELLE, R. FRANZ. SiO_x layer as functional barrier in polyethylene terephthalate (PET) bottles against potential contaminants from post-consumer recycled PET, *Food Addit. Contam.*, **25**, (6), 788–794 (2008). DOI: 10.1080/02652030701704755.
- [36] P. AWAKOWICZ, M. DEILMANN. Plasmasterilisation von PET-Flaschen: Dicht und steril im Doppelpack, *Rubin*, (1), 43–48 (2006).
- [37] MULTIPET Recycling. PET-Info. <http://www.multi-pet.de/index.php?id=245> (Zuletzt geprüft am: 26.02.2011).
- [38] DPG Deutsche Pfandsystem GmbH. <http://www.dpg-pfandsystem.de> (Zuletzt geprüft am: 17.12.2011).
- [39] J. CANTNER, B. GERSTMAYR, T. PITSCHKE, D. TRONECKER, B. HARTLEITNER, S. KREIBE. Bewertung der Verpackungsverordnung. Evaluierung der Pfandpflicht. Umweltbundesamt (Hrsg.), 2011.
http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-medien/mysql_medien.php?anfrage=Kennnummer&Suchwort=3931 (Zuletzt geprüft am: 17.12.2011).

- [40] C.A. HARPER. Handbook of plastics technologies. The complete guide to properties and performance, McGraw-Hill, New York, NY, 2006, ISBN: 978-0071460682.
- [41] Bundesverband Glasindustrie e.V. <http://www.glasaktuell.de/> (Zuletzt geprüft am: 01.05.2011).
- [42] P. SALING; S. ACKERMANN. Mineralwasserflaschen aus PET sind "Testsieger". Ökoeffizienz-Analyse brachte Klarheit - PET-Mehrweg-Flasche für Mineralwasser wurde "Testsieger". <http://www.basf.com/group/corporate/de/sustainability/eco-efficiency-analysis/projects/mineralwasser-pet> (Zuletzt geprüft am: 01.05.2011).
- [43] Genossenschaft Deutscher Brunnen (GDB). Ökobilanz - Vorsprung für Mehrweg. Mehrweg- und Einwegflaschen im Mineralwassermarkt 2008. http://www.gdb.de/media/Oekobrschuere_WEB.pdf.
- [44] Fachverband Kartonverpackungen für flüssige Nahrungsmittel e.V. (FKN). FKN - Fachverband Kartonverpackung. <http://www.getraenkekarton.de/> (für flüssige Nahrungsmittel e.V.).
- [45] ELOPAK GmbH. Board-Technologie. http://www.elopak.de/board_technologie.html (Zuletzt geprüft am: 29.04.2011).
- [46] Tetra Pak GmbH & Co KG. Wie groß ist eigentlich der Anteil des Getränkekartons im Markt? <http://www.tetrapak.com/de/Pages/UnternehmenMarkt.aspx#anker3> (Zuletzt geprüft am: 29.04.2011).
- [47] Tetra Pak GmbH & Co KG. Umweltschutz & Recycling. <http://www.tetrapak.com/de/Pages/UmweltschutzRecycling.aspx> (Zuletzt geprüft am: 29.04.2011).
- [48] ELOPAK GmbH. Vorzüge von ELOPAK. http://www.elopak.de/umweltschutz_vorzuege.html (Zuletzt geprüft am: 29.04.2011).
- [49] I.S. ARVANITOYANNIS, L. BOSNEA. Migration of Substances from Food Packaging Materials to Foods, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **44**, (2), 63–76 (2004). DOI: 10.1080/10408690490424621.
- [50] BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung). Übergänge von Mineralöl aus Verpackungsmaterialien auf Lebensmittel. Stellungnahme Nr. 008/2010 des BfR vom 09. Dezember 2009. http://www.bfr.bund.de/cm/343/uebergaenge_von_mineraloel_aus_verpackungsmaterialien_auf_lebensmittel.pdf (Zuletzt geprüft am: 24.07.2011).
- [51] J. MUNCKE. Exposure to endocrine disrupting compounds via the food chain: Is packaging a relevant source? Review, *Sci. Total Environ.*, **407**, (16), 4549–4559 (2009). DOI: 10.1016/j.scitotenv.2009.05.006.
- [52] O.-W. LAU, S.-K. WONG. Contamination in food from packaging material. Review, *J. Chromatogr. A*, **882**, 255–270 (2000).
- [53] Stiftung Warentest. Scharf und gefährlich. Rückstände in Würzsoßen, *test*, (7), 24–27 (2007).
- [54] Stiftung Warentest. Zeit zu handeln. Speiseöle, *test*, (1), 23–24 (2006).

- [55] Öko-Test. Lebensmittel, Weichmacher. Deckel zu, Affe tot. Knack macht's - und schon kann man das Pesto über die frisch gekochten Spaghetti geben. Lecker und praktisch, aber so manches Mal auch ungesund., *Öko-Test*, (1) (2006).
- [56] G. WYPYCH. Handbook of plasticizers, ChemTec Publishing, Toronto, 2004, ISBN: 1-895198-29-1.
- [57] M. RAHMAN, C.S. BRAZEL. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges, *Progress in Polymer Science*, **29**, (12), 1223–1248 (2004). DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2004.10.001.
- [58] K. HEITMANN. Leitfaden zur Anwendung umweltverträglicher Stoffe. Teil 5.1: Weichmacher. Umweltbundesamt (Hrsg.), Februar 2003. http://www.umweltdaten.de/umweltvertraegliche-stoffe/Teil5_1.pdf (Zuletzt geprüft am: 14.10.2010).
- [59] K. FURTMANN. Phthalate in der aquatischen Umwelt - Analytik, Verbreitung, Verbleib und Bewertung. (LWA-Materialien 6/93), Düsseldorf. Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen (Hrsg.), September 1993.
- [60] C.-G. BORNEHAG, B. LUNDGREN, C.J. WESCHLER, T. SIGSGAARD, L. HAGERHED-ENGMAN, J. SUNDELL. Phthalates in Indoor Dust and Their Association with Building Characteristics, *Environ Health Perspect*, **113**, (10), 1399–1404 (2005). DOI: 10.1289/ehp.7809.
- [61] K. FURTMANN. Phthalate analysis as a tool for environmental assessment, *Anal Methods Instrum*, **2**, (5), 254–265 (1995).
- [62] The global plasticizer business: a supplier's perspective, *Plastics, Additives and Compounding*, **3**, (6), 34–35 (2001). DOI: 10.1016/S1464-391X(01)80189-6.
- [63] Phthalate – Die nützlichen Weichmacher mit den unerwünschten Eigenschaften, Dessau. Umweltbundesamt (Hrsg.), 09.02.2007. <http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-medien/dateien/3540.htm> (Zuletzt geprüft am: 26.02.2011).
- [64] A.P. COUSINS, M. REMBERGER, L. KAJ, Y. EKHEDE, B. DUSAN, E. BRORSTRÖM-LUNDÉN. Results from the Swedish National Screening Programme 2006. Subreport 1: Phthalates, Stockholm. IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd. (Hrsg.), 20.09.2007. <http://www3.ivl.se/rapporter/pdf/B1750.pdf> (Zuletzt geprüft am: 26.02.2011).
- [65] Data on manufacture, import, export, uses and releases of benzyl butyl phthalate (BBP) as well as information on potential alternatives to its use, 29.01.2009. http://echa.europa.eu/doc/consultations/recommendations/tech_reports/tech_rep_bbp.pdf (Zuletzt geprüft am: 09.11.2010).
- [66] S. BIEDERMANN-BREM, M. BIEDERMANN, S. PFENNINGER, M. BAUER, W. ALTKOFER, K. RIEGER, U. HAURI, C. DROZ, K. GROB. Plasticizers in PVC toys and childcare products: What succeeds the phthalates? Market survey 2007, *Chromatographia*, **68**, (3-4), 227–234 (2008).
- [67] X.-L. CAO. Determination of phthalates and adipate in bottled water by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **1178**, (1-2), 231–238 (2008).

- [68] EFSA (European Food Safety Agency). Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food (AFC) on a request from the Commission related to Butylbenzylphthalate (BBP) for use in food contact materials. Question N° EFSA-Q-2003-190, *The EFSA Journal*, (241), 1–14 (2005).
- [69] S. GÄRTNER, M. BALSKE, M. KOCH, A. NEHLS. Analysis and migration of phthalates in infant food packed in recycled paperboard, *J. Agric. Food Chem.*, **57**, (22), 10675–10681 (2009). DOI: 10.1021/jf902683m.
- [70] L.E. GRAY, JR., J. OSTBY, J. FURR, M. PRICE, D.N.R. VEERAMACHANENI, L. PARKS. Perinatal exposure to the phthalates DEHP, BBP, and DINP, but not DEP, DMP, or DOTP, alters sexual differentiation of the male rat, *Toxicol. Sci.*, **58**, (2), 350–365 (2000).
- [71] S. JARA, C. LYSEBO, T. GREIBROKK, E. LUNDANES. Determination of phthalates in water samples using polystyrene solid-phase extraction and liquid chromatography quantification, *Anal. Chim. Acta*, **407**, (1-2), 165–171 (2000).
- [72] M.A. KAMRIN. Phthalate risks, phthalate regulation, and public health: A review, *J. Toxicol. Environ. Health Part B Crit. Rev.*, **12**, (2), 157–174 (2009). DOI: 10.1080/10937400902729226.
- [73] J.-C. LHUGUENOT. Recent European food safety authority toxicological evaluations of major phthalates used in food contact materials, *Mol. Nutr. Food Res.*, **53**, (8), 1063–1070 (2009).
- [74] X.-L. CAO. Phthalate Esters in Foods: Sources, Occurrence, and Analytical Methods. Review, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, **9**, (1), 21–43 (2010). DOI: 10.1111/j.1541-4337.2009.00093.x.
- [75] K. FURTMANN. Phthalates in surface water - a method for routine trace level analysis, *Fresenius J Anal Chem*, **348**, (4), 291–296 (1994). DOI: 10.1007/BF00324037.
- [76] H.M. KOCH. Untersuchung der Di(-2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)-Belastung der Allgemeinbevölkerung – Durchführung eines Human- Biomonitorings. Dissertation. *Friedrich-Alexander-Universität, Erlangen-Nürnberg*, 17.01.2007. <http://www.opus.ub.uni-erlangen.de/opus/volltexte/2007/528/pdf/HolgerMKochDissertation.pdf> (Zuletzt geprüft am: 16.11.2010).
- [77] B. TIENPONT, F. DAVID, E. DEWULF, P.J.F. SANDRA. Pitfalls and solutions for the trace determination of phthalates in water samples, *Chromatographia*, **61**, (7-8), 365–370 (2005). DOI: 10.1365/s10337-005-0516-9.
- [78] M. WORMUTH, M. SCHERINGER, M. VOLLENWEIDER, K. HUNGERBUHLER. What Are the Sources of Exposure to Eight Frequently Used Phthalic Acid Esters in Europeans?, *Risk Analysis*, **26**, (3), 803–824 (2006). DOI: 10.1111/j.1539-6924.2006.00770.x.
- [79] Data on manufacture, import, export, uses and releases of Bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) as well as information on potential alternatives to its use, 02.02.2009. http://echa.europa.eu/doc/consultations/recommendations/tech_reports/tech_rep_dehp.pdf (Zuletzt geprüft am: 09.11.2010).
- [80] B.T. AKINGBEMI, R. GE, G.R. KLINEFELTER, B.R. ZIRKIN, M.P. HARDY. Phthalate-induced Leydig cell hyperplasia is associated with multiple endocrine disturbances, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **101**, (3), 775–780 (2004).

- [81] J.P. AMBERG-MÜLLER, U. HAURI, U. SCHLEGEL, C. HOHL, B.J. BRÜSCHWEILER. Migration of phthalates from soft PVC packaging into shower and bath gels and assessment of consumer risk. Migration von Phthalaten aus Weich-PVC Behältern in Dusch- und Badegele und Risikobewertung für die Verbraucher, *J. Verbraucherschutz Lebensmittelsicherh*, **5**, (3), 429–442 (2010).
- [82] N. CASAJUANA, S. LACORTE. Presence and release of phthalic esters and other endocrine disrupting compounds in drinking water, *Chromatographia*, **57**, (9), 649–655 (2003). DOI: 10.1007/BF02491744.
- [83] J. YINON. Mass spectral fragmentation pathways in phthalate esters. A tandem mass spectrometric collision-induced dissociation study, *Organic Mass Spectrometry*, **23**, (11), 755–759 (1988). DOI: 10.1002/oms.1210231104.
- [84] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Kunststoffe - Kennbuchstaben und Kurzzeichen - Teil 3: Weichmacher, (DIN EN ISO 1043-3:1999), **83.040.30**, Beuth Verlag GmbH, Berlin (28.01.2000).
- [85] L. BROSSA, R.M. MARCÉ, F. BORRULL, E. POCURULL. Determination of endocrine disruptors in environmental water samples by Stir bar sorptive extraction-liquid desorption - Large volume injection-gas chromatography, *Chromatographia*, **61**, (1-2), 61–65 (2005).
- [86] D. CADOGAN. Plasticisers of Today and Tomorrow -Alternatives. Vortrag. *2º Congresso Brasileiro do PVC*, Sao Paulo, 19.06.2006. <http://www.institutodopvc.org/congresso2/DavidCadogan.pdf> (Zuletzt geprüft am: 16.11.2010).
- [87] R.U. HALDEN. Plastics and health risks, *Annu. Rev. Public Health*, **31**, 179–194 (2010). DOI: 10.1146/annurev.publhealth.012809.103714.
- [88] R. KAVLOCK, K. BOEKELHEIDE, R. CHAPIN, M. CUNNINGHAM, E. FAUSTMAN, P. FOSTER, M. GOLUB, R. HENDERSON, I. HINBERG, R. LITTLE, J. SEED, K. SHEA, S. TABACOVA, R. TYL, P. WILLIAMS, T. ZACHAREWSKI. NTP center for the evaluation of risks to human reproduction: Phthalates expert panel report on the reproductive and developmental toxicity of di-n-octyl phthalate, *Reprod. Toxicol.*, **16**, (5), 721–734 (2002). DOI: 10.1016/S0890-6238(02)00031-X.
- [89] A. HIGUCHI, B.O. YOON, T. KANEKO, M. HARA, M. MAEKAWA, T. NOHMI. Separation of endocrine disruptors from aqueous solutions by pervaporation: Dioctylphthalate and butylated hydroxytoluene in mineral water, *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, (4), 1737–1742 (2004).
- [90] H.C. LIU, W. DEN, S.F. CHAN, K.T. KIN. Analysis of trace contamination of phthalate esters in ultrapure water using a modified solid-phase extraction procedure and automated thermal desorption-gas chromatography/mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **1188**, (2), 286–294 (2008). DOI: 10.1016/j.chroma.2008.02.078.
- [91] M. POLO, M. LLOMPART, C. GARCIA-JARES, R. CELA. Multivariate optimization of a solid-phase microextraction method for the analysis of phthalate esters in environmental waters, *J. Chromatogr. A*, **1072**, (1), 63–72 (2005).
- [92] M. WITTASSEK. Phthalate (Phthalsäurediester). Entwicklung und Anwendung einer analytischen Methode zum biologischen Monitoring umweltund arbeitsbedingter Phthalsäurediester-Belastungen, 2009. http://www.arbeitsmedizin.uni-erlangen.de/Koch_Phthalate.htm (Zuletzt geprüft am: 24.02.2009).

- [93] M.T. KELLY, M. LARROQUE. Trace determination of diethylphthalate in aqueous media by solid-phase microextraction–liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, **841**, (2), 177–185 (1999). DOI: 10.1016/S0021-9673(99)00282-4.
- [94] Data on manufacture, import, export, uses and releases of dibutyl phthalate (DBP) as well as information on potential alternatives to its use, 29.01.2009.
http://echa.europa.eu/doc/consultations/recommendations/tech_reports/tech_rep_dbp.pdf (Zuletzt geprüft am: 09.11.2010).
- [95] M. BONONI, F. TATEO. Identification of diisobutyl phthalate (DIBP) suspected as possible contaminant in recycled cellulose for take-away pizza boxes, *Packag Technol Sci*, **22**, (1), 53–58 (2009). DOI: 10.1002/pts.805.
- [96] M.J. SILVA, J. FURR, E. SAMANDAR, J.L. PREAU, JR., L.E. GRAY, L.L. NEEDHAM, A.M. CALAFAT. Urinary and serum metabolites of di-n-pentyl phthalate in rats, *Chemosphere*, **82**, (3), 431–436 (2011). DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.09.052.
- [97] R. MEYER. Explosivstoffe, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, ISBN: 9783527320097.
- [98] D. CADOGAN. Health and environmental impact of phthalates, *Plastics, Additives and Compounding*, **4**, (6), 28–29 (2002). DOI: 10.1016/S1464-391X(02)80091-5.
- [99] D. CADOGAN. Phthalate Plasticisers : Update on Eco-profiles / Perceptions, VinylSUM, Loughborough University, 11.05.2006.
www.vinylsum.org.uk/perch/resources/ecpipresentation0506.ppt (Zuletzt geprüft am: 16.11.2010).
- [100] Arbeitsgemeinschaft PVC und Umwelt e. V. Plasticizers Market Data, 23.01.2006.
http://www.agpu.de/fileadmin/user_upload/information_herunterlade/Marktdaten%20Weichmacher_230106.lin_en.pdf (Zuletzt geprüft am: 16.11.2010).
- [101] H. LENDERS. Self-regulation in the European chemical industry. Responsible Care in a case study of the plasticizer Bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP). Masterarbeit. *Wageningen University and Research*, 2008. <http://www.enp.wur.nl/NR/rdonlyres/76E37461-F1BF-4D5E-8AE2-68E5084C0171/64175/HansLendersMScThesisreport.pdf> (Zuletzt geprüft am: 26.02.2011).
- [102] T. HILLENBRAND; F. MARSCHIEDER-WEIDEMANN; M. STRAUCH; K. HEITMANN. Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie. Datenblatt Diethylhexylphthalat (DEHP), September 2006.
<http://www.umweltdaten.de/wasser/themen/stoffhaushalt/dehp.pdf> (Zuletzt geprüft am: 16.11.2010).
- [103] R. NAGORKA, A. CONRAD, C. SCHELLER, B. SÜßENBACH, H.-J. MORISKE. Diisononyl 1,2-cyclohexanedicarboxylic acid (DINCH) and Di(2-ethylhexyl) terephthalate (DEHT) in indoor dust samples: Concentration and analytical problems, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, **214**, (1), 26–35 (2011). DOI: 10.1016/j.ijheh.2010.08.005.
- [104] *Focus Online*. Weichmacher: Gefahr für Babys (map/ddp) (25.06.2009).
http://www.focus.de/gesundheit/baby/news/weichmacher-gefahr-fuer-babys_aid_411072.htm (Zuletzt geprüft am: 27.02.2011).

- [105] *NDR Fernsehen. 45 Min. Gefahr Weichmacher* (I. ALTEMEIER) (04.05.2010).
http://www.ndr.de/fernsehen/sendungen/45_min/hintergrund/weichmacher102.html
(Zuletzt geprüft am: 27.02.2011).
- [106] *ZDF. heute.de magazin. Schadstoffe im Spielzeug: Tester schlagen Alarm. Zwei Drittel der getesteten Produkte stark belastet* (21.10.2010).
<http://www.heute.de/ZDFheute/inhalt/0/0,3672,8121888,00.html> (Zuletzt geprüft am: 27.02.2011).
- [107] C.B. SHAFFER, C.P. CARPENTER, H.F. SMYTH. Acute and subacute toxicity of di(2-ethylhexyl) phthalate with note upon its metabolism, *Journal of industrial hygiene and toxicology*, **27**, (5), 130–135 (1945).
- [108] P. LUNDBERG. Environmental Health Criteria 131. Diethylhexyl phthalate, Geneva, 1992.
<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc131.htm> (Zuletzt geprüft am: 09.12.2010).
- [109] EFSA (European Food Safety Agency). Bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) for use in food contact materials. Question N° EFSA-Q-2003-191, *The EFSA Journal*, (243), 1–20 (2005).
- [110] J. PFORDT, E. BRUNS-WELLER. Die Phthalsäureester als eine Gruppe von Umweltchemikalien mit endokrinem Potential. Bericht über eine Auswertung der wissenschaftlichen Literatur sowie Messungen der Belastung von Lebensmitteln, Textilien und Hausstaub mit Phthalsäureestern. Niedersächsisches Ministerium für Ernährung Landwirtschaft und Forsten (Hrsg.), 15.09.1999 (Zuletzt geprüft am: 02.03.2009).
- [111] S.M. DUTY, N.P. SINGH, M.J. SILVA, D.B. BARR, J.W. BROCK, L. RYAN, R.F. HERRICK, D.C. CHRISTIANI, R. HAUSER. The relationship between environmental exposures to phthalates and DNA damage in human sperm using the neutral comet assay, *Environ. Health Perspect*, **111**, (9), 1164–1169 (2003).
- [112] G. LATINI, C. DE FELICE, G. PRESTA, A. DEL VECCHIO, I. PARIS, F. RUGGIERI, P. MAZZEO. In utero exposure to di-(2-ethylhexyl)phthalate and duration of human pregnancy, *ENVIRONMENTAL HEALTH PERSPECTIVES*, **111**, (14), 1783–1785 (2003). DOI: 10.1289/ehp.6202.
- [113] L.L.G.D.C.R.S.P.I.R.F.M.P.P.F. COBELLIS. High plasma concentrations of di-(2-ethylhexyl)-phthalate in women with endometriosis, *Human Reproduction*, **18**, (7), 1512–1515 (2003). DOI: 10.1093/humrep/deg254.
- [114] I. COLÓN, D. CARO, C.J. BOURDONNY, O. ROSARIO. Identification of phthalate esters in the serum of young Puerto Rican girls with premature breast development, *Environ. Health Perspect.*, **108**, (9), 895–900 (2000).
- [115] P.M.D. FOSTER, R.C. CATTLEY, E. MYLCHREEST. Effects of Di-n-butyl phthalate (DBP) on male reproductive development in the rat: Implications for human risk assessment, *Food Chem. Toxicol.*, **38**, (SUPPL.1) (2000).
- [116] K.-Y. LEE, M. SHIBUTANI, H. TAKAGI, N. KATO, S. TAKIGAMI, C. UNEYAMA, M. HIROSE. Diverse developmental toxicity of di-n-butyl phthalate in both sexes of rat offspring after maternal exposure during the period from late gestation through lactation, *Toxicology*, **203**, (1-3), 221–238 (2004).

- [117] EFSA (European Food Safety Agency). Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Material in Contact with Food (AFC) on a request from the Commission related to Di-Butylphthalate (DBP) for use in food contact materials Question N° EFSA-Q-2003-192, *The EFSA Journal*, (242), 1–17 (2005). DOI: 10.2903/j.efsa.2005.242.
- [118] Human Health Hazard Assessment - Diisobutyl phthalate (DIBP) (CAS No 84-69-5), 30.04.2007.
http://www.nicnas.gov.au/industry/existing_chemicals/phthalate_hazard_assessments/dibp%20hazard%20assessment%2030-4-07.pdf (Zuletzt geprüft am: 02.04.2011).
- [119] SCHER (Scientific Committee on Health and Environmental Risks). Opinion on phthalates in school supplies, 2008.
http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_scher/docs/scher_o_106.pdf (Zuletzt geprüft am: 04.06.2011).
- [120] M.J. SILVA, D.B. BARR, J.A. REIDY, N.A. MALEK, C.C. HODGE, S.P. CAUDILL, J.W. BROCK, L.L. NEEDHAM, A. CALAFAT. Urinary levels of seven phthalate metabolites in the U.S. population from the National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES) 1999-2000, *ENVIRONMENTAL HEALTH PERSPECT.*, **112**, (3), 331–338 (2004).
- [121] S. JOBLING, T. REYNOLDS, R. WHITE, M.G. PARKER, J.P. SUMPTER. A variety of environmentally persistent chemicals, including some phthalate plasticizers, are weakly estrogenic, *Environ. Health Perspect*, **103**, (6), 582–587 (1995).
- [122] A. PAKUSCH. Kernhydrierung entgiftet Weichmacher, *Nachrichten aus der Chemie*, **55**, (7-8), 744 (2007).
- [123] M. BRUNNER; A. BÖTTCHER; B. BREITSCHIEDL; K. HALBRITTER; J. HENKELMANN; L. THIL; R. PINKOS. Verfahren zur Hydrierung von Benzolpolycarbonsäuren oder Derivaten davon unter Verwendung eines Makroporen aufweisenden Katalysators, (DE19832088A1), **C07C 67/303** (16.07.1998). BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE.
- [124] EFSA (European Food Safety Agency). Opinion of the Scientific Panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food (AFC) on a request related to a 12th list of substances for food contact materials Question N° EFSA-Q-2004-073, EFSA-Q-2006-024, EFSA-Q-2005-238a, EFSA-Q-2005-238b, EFSA-Q-2005-238c, EFSA-Q-2006-012, EFSA-Q-2006-027, *The EFSA Journal*, (395-401), 1–21 (2006).
- [125] EFSA (European Food Safety Agency). Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food (AFC) on a request from the Commission related to the use of Epoxidised soybean oil in food contact materials. Question N° EFSA-Q-2003-073, *The EFSA Journal*, (64), 1–17 (2004). DOI: 10.2903/j.efsa.2004.64.
- [126] Richtlinie 2007/19/EG der Kommission vom 2. April 2007 zur Änderung der Richtlinie 2002/72/EG über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen, und der Richtlinie 85/572/EWG des Rates über die Liste der Simulanzlösemittel für die Migrationsuntersuchungen von Materialien und Gegenständen aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen. 12.4.2007, 11.04.2007.

- [127] Richtlinie 2002/72/EG der Kommission vom 6. August 2002 über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen, 06.08.2002.
- [128] N. GIL, M. SASKA, I. NEGULESCU. Evaluation of the effects of biobased plasticizers on the thermal and mechanical properties of poly(vinyl chloride), *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, (2), 1366–1373 (2006).
- [129] EFSA (European Food Safety Agency). Opinion of the Scientific Panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food (AFC) on a request related to a 10th list of substances for food contact materials Question N°EFSA-Q-2005-053, EFSA-Q-2005-052, EFSA-Q-2004-038, EFSA-Q-2004-153, EFSA-Q-2005-155, EFSA-Q-2004-039, EFSA-Q-2004-042, EFSA-Q-2004-046, EFSA-Q-2003-228, EFSA-Q-2003-185, *The EFSA Journal*, (273), 1–26 (2005).
- [130] M.S. DOPICO-GARCÍA, J.M. LÓPEZ-VILARIÑÓ, M.V. GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ. Determination of antioxidants by solid-phase extraction method in aqueous food simulants, *Talanta*, **66**, (5), 1103–1107 (2005).
- [131] N.C. BILLINGHAM, P. GARCIA-TRABAJO. Physical chemistry of a phosphite processing stabilizer in polypropylene. Part 1: Solubility, *Polym Eng Sci*, **41**, (3), 417–425 (2001). DOI: 10.1002/pen.10739.
- [132] M.S. DOPICO-GARCÍA, J.M. LÓPEZ-VILARIÑÓ, M.V. GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ. Antioxidant content of and migration from commercial polyethylene, polypropylene, and polyvinyl chloride packages, *J. Agric. Food Chem.*, **55**, (8), 3225–3231 (2007).
- [133] Produktübersicht Additive Kunststoffindustrie. GeReSo mbH, Gesellschaft für Reststoff- und (Hrsg.), Februar 2004. <http://www.pyrrolidon.de/doku/additive.pdf> (Zuletzt geprüft am: 06.08.2008).
- [134] European Chemicals Bureau. IUCLID Dataset. Substanz ID: 112-07-2 EINECS Name: 2-butoxyethyl acetate, 2000. <http://ecb.jrc.it/iuclid-datasheet/112072.pdf> (Zuletzt geprüft am: 25.06.2011).
- [135] European Commission. Synoptic document. Provisional list of monomers and additives notified to European Commission as substances which may be used in the manufacture of plastics intended to come into contact with foodstuffs, 2003. <http://www.foodcontactmaterials.com/eu/synoptic%2007%202003.pdf> (Zuletzt geprüft am: 25.06.2011).
- [136] RICHTLINIE 2004/1/EG DER KOMMISSION vom 6. Januar 2004 zur Änderung der Richtlinie 2002/72/EG betreffend die Aussetzung der Verwendung von Azodicarbonamid als Treibmittel, 06.01.2004.
- [137] RICHTLINIE 2004/19/EG DER KOMMISSION vom 1. März 2004 zur Änderung der Richtlinie 2002/72/EG über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen, 01.03.2004.
- [138] RICHTLINIE 2005/79/EG DER KOMMISSION vom 18. November 2005 zur Änderung der Richtlinie 2002/72/EG über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen, 18.11.2005.

- [139] RICHTLINIE 2008/39/EG DER KOMMISSION vom 6. März 2008 zur Änderung der Richtlinie 2002/72/EG über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen, 06.03.2008.
- [140] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Werkstoffe und Gegenstände in Kontakt mit Lebensmitteln - Substanzen in Kunststoffen, die Beschränkungen unterliegen - Teil 1: Leitfaden für die Prüfverfahren für die spezifische Migration von Substanzen aus Kunststoffen in Lebensmittel und Prüflebensmittel, die Bestimmung von Substanzen in Kunststoffen und die Auswahl der Kontaktbedingungen mit Prüflebensmitteln, (DIN EN 13130-1), **67.250**, Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin (21.06.2004).
- [141] T.H. BEGLEY, H.C. HOLLIFIELD. High-Performance Liquid Chromatographic Determination of Migrating Poly(ethylene terephthalate) Oligomers in Corn Oil, *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 145–148 (1990).
- [142] F. BUIARELLI, G. CARTONI, F. COCCIOLI. HPLC and GC-MS Detection of compounds released to mineral waters stored in plastic bottles of PET and PVC, *Annali di Chimica*, **83**, (3-4), 93–104 (1993).
- [143] S. MONARCA, R. DE FUSCO, D. BISCARDI, V. DE FEO, R. PASQUINI, C. FATIGONI, M. MORETTI, A. ZANARDINI. Studies of migration of potentially genotoxic compounds into water stored in pet bottles., *Food Chem. Toxicol.*, **32**, (9), 783–788 (1994).
- [144] J. NAWROCKI, A. DABROWSKA, A. BORCZ. Investigation of carbonyl compounds in bottled waters from Poland, *Water Res.*, **36**, (19), 4893–4901 (2002).
- [145] D. BROCCA, E. ARVIN, H. MOSBÆK. Identification of organic compounds migrating from polyethylene pipelines into drinking water, *Water Res.*, **26**, 3673–3680 (2002).
- [146] S.V. LEIVADARA, A.D. NIKOLAOU, T.D. LEKKAS. Determination of organic compounds in bottled waters, *Food Chem.*, **108**, (1), 277–286 (2008).
- [147] M. KLEINSCHNITZ, P. SCHREIER. Identification and semi-quantitative determination of a migration contaminant from beverage carton packages into mineral water by on-line solid phase extraction gas chromatography-mass spectrometry (SPE-GC-MS), *Chromatographia*, **48**, (7-8), 581–583 (1998).
- [148] J.D. CARRILLO, M.P. MARTÍNEZ, M.T. TENA. Determination of phthalates in wine by headspace solid-phase microextraction followed by gas chromatography–mass spectrometry Use of deuterated phthalates as internal standards, *J. Chromatogr. A*, (1181), 125–130 (2008). DOI: 10.1016/j.chroma.2007.12.053.
- [149] A. STRUBE, F. WELLE. Application of stir bar sorptive extraction (SBSE) for migration testing of food packaging materials, *Deut Lebensm-Rundsch*, **101**, (3), 92–99 (2005).
- [150] D. BISCARDI, S. MONARCA, R. DE FUSCO, F. SENATORE, P. POLI, A. BUSCHINI, C. ROSSI, C. ZANI. Evaluation of the migration of mutagens/carcinogens from PET bottles into mineral water by Tradescantia/micronuclei test, Comet assay on leukocytes and GC/MS, *Sci. Total Environ.*, **302**, (1-3), 101–108 (2003).
- [151] K. BOPP, B. KUCH, M. ROTH. Hormonelle Aktivität in natürlichen Mineralwässern?, *Deut Lebensm-Rundsch*, **106**, (9), 489–500 (2010).

- [152] E. BALTUSSEN, C.A. CRAMERS, P.J.F. SANDRA. Sorptive sample preparation - A review. Review, *Anal. Bioanal. Chem.*, **373**, (1-2), 3–22 (2002). DOI: 10.1007/s00216-002-1266-2.
- [153] S. ULRICH. Solid-phase microextraction in biomedical analysis, *J. Chromatogr. A*, **902**, (1), 167–194 (2000).
- [154] H.S. TSENG, P.C. WONG, T.C. WARD, J.W. BARLOW, D.R. LLOYD. Correlation of low concentration organic solubility in polymers using the principle of corresponding states, *Polymeric Materials Science and Engineering, Proceedings of the ACS Division of Polymeric Material*, **51**, 229–234 (1984).
- [155] G.M. JANINI, G.M. MUSCHIK, H.J. ISSAQ, R.J. LAUB. Neat and admixed mesomorphic polysiloxane stationary phases for open-tubular column gas chromatography, *Analytical Chemistry*, **60**, (11), 1119–1124 (1988).
- [156] B.V. BURGER, Z. MUNRO. Headspace gas analysis. Quantitative trapping and thermal desorption of volatiles using fused-silica open tubular capillary traps, *J. Chromatogr. A*, **370**, (C), 449–464 (1986).
- [157] S. BLOMBERG, J. ROERADE. Preparative capillary gas chromatography. II. Fraction collection on traps coated with a very thick film of immobilized stationary phase, *J. Chromatogr. A*, **394**, (3), 443–453 (1987).
- [158] E. BALTUSSEN, P.J.F. SANDRA, F. DAVID, C.A. CRAMERS. Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: Theory and principles, *J. Microcolumn Separations*, **11**, (10), 737–747 (1999).
- [159] C.L. ARTHUR, J. PAWLISZYN. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers, *Analytical Chemistry*, **62**, (19), 2145–2148 (1990). DOI: 10.1021/ac00218a019.
- [160] E. BALTUSSEN, H.G. JANSSEN, P. SANDRA, C.A. CRAMERS. A new method for sorptive enrichment of gaseous samples: Application in air analysis and natural gas characterization, *HRC-JOURNAL OF HIGH RESOLUTION CHROMATOGRAPHY*, **20**, (7), 385–393 (1997).
- [161] E. BALTUSSEN, H.G. JANSSEN, P. SANDRA, C.A. CRAMERS. A novel type of liquid/liquid extraction for the preconcentration of organic micropollutants from aqueous samples: Application to the analysis of PAH's and OCP's in water, *HRC-JOURNAL OF HIGH RESOLUTION CHROMATOGRAPHY*, **20**, (7), 395–399 (1997).
- [162] F. DAVID, P.J.F. SANDRA. Stir bar sorptive extraction for trace analysis. Review, *J. Chromatogr. A*, **1152**, (1-2), 54–69 (2007). DOI: 10.1016/j.chroma.2007.01.032.
- [163] A. PRIETO, O. BASAURI, R. RODIL, A. USOBIAGA, L.A. FERNÁNDEZ, N. ETXEBARRIA, O. ZULOAGA. Stir bar sorptive extraction: A view on method optimisation, novel applications, limitations and potential solutions, *J. Chromatogr. A*, **1217**, (16), 2642–2666 (2010). DOI: 10.1016/j.chroma.2009.12.051.
- [164] D.D.K.T.A. BURNS. Use of the terms "recovery" and "apparent recovery" in analytical procedures (IUPAC Recommendations 2002), *Pure and Applied Chemistry*, **74**, (11), 2201–2205 (2002).

- [165] C. BICCHI, C. CORDERO, P. RUBIOLO, P.J.F. SANDRA. Impact of water/PDMS phase ratio, volume of PDMS, and sampling time on Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) recovery of some pesticides with different KO/W, *Journal of Separation Science*, **26**, (18), 1650–1656 (2003). DOI: 10.1002/jssc.200301613.
- [166] G. SCHWEDT, C. VOGT. Analytische Trennmethode, Wiley-VCH, Weinheim, 2010, ISBN: 3527324941.
- [167] D.A. SKOOG, J.J. LEARY. Instrumentelle Analytik. Grundlagen, Geräte, Anwendungen ; mit 86 Tabellen, Springer, Berlin, 1996, ISBN: 3540604502.
- [168] J.H. GROSS. Mass Spectrometry. A Textbook, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2010, ISBN: 9783642107092.
- [169] E. DE HOFFMANN, V. STROOBANT. Mass spectrometry. Principles and applications, Wiley, Chichester, 2009, ISBN: 9780470033111.
- [170] F.W. MCLAFFERTY, R.S. GOHLKE. Mass Spectrometric Analysis. Aromatic Acids and Esters, *Anal. Chem.*, **31**, (12), 2076–2082 (1959). DOI: 10.1021/ac60156a062.
- [171] M. ENDE, G. SPITELLER. Contaminants in mass spectrometry, *Mass Spectrometry Reviews*, **1**, (1), 29–62 (1982). DOI: 10.1002/mas.1280010106.
- [172] NIST MS Search 2.0d, 2005.
- [173] W.C. BRUMLEY, E.M. SHAFTER, P.E. TILLANDER. Determination of Phthalates in Water and Soil by Tandem Mass Spectrometry Under Chemical Ionization Conditions with Isobutane as Reagent Gas, *Journal of AOAC International*, **77**, (5), 1230–1236 (1994).
- [174] B. CAVALIERE, B. MACCHIONE, G. SINDONA, A. TAGARELLI. Tandem mass spectrometry in food safety assessment: The determination of phthalates in olive oil, *J. Chromatogr. A*, **1205**, (1-2), 137–143 (2008).
- [175] E. CORTAZAR, O. ZULOAGA, J. SANZ, J.C. RAPOSO, N. ETXEBARRIA, L.A. FERNÁNDEZ. MultiSimplex optimisation of the solid-phase microextraction-gas chromatographic-mass spectrometric determination of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and phthalates from water samples, *J. Chromatogr. A*, **978**, (1-2), 165–175 (2002).
- [176] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Wasserbeschaffenheit - Bestimmung ausgewählter Phthalate mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie, (DIN EN ISO 18856), **13.060.50**, Beuth Verlag GmbH, Berlin (07.10.2005).
- [177] O.-W. LAU, S.-K. WONG. Determination of plasticisers in food by gas chromatography-mass spectrometry with ion-trap mass detection, *J. Chromatogr. A*, **737**, 338–342 (1996).
- [178] C. NERÍN, E. ASENSIO. Migration of organic compounds from a multilayer plastic-paper material intended for food packaging, *Anal. Bioanal. Chem.*, **389**, (2), 589–596 (2007).
- [179] A. PENALVER, E. POCURULL, F. BORRULL, R.M. MARCÉ. Determination of phthalate esters in water samples by solid-phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometric detection, *J. Chromatogr. A*, **872**, 191–201 (2000).

- [180] A. PRIETO, O. ZULOAGA, A. USOBIAGA, N. ETXEBARRIA, L.A. FERNÁNDEZ. Development of a stir bar sorptive extraction and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry method for the simultaneous determination of several persistent organic pollutants in water samples, *J. Chromatogr. A*, **1174**, (1-2), 40–49 (2007).
- [181] R. RODIL, M. MOEDER. Stir bar sorptive extraction coupled to thermodesorption-gas chromatography-mass spectrometry for the determination of insect repelling substances in water samples, *J. Chromatogr. A*, **1178**, (1-2), 9–16 (2008).
- [182] P. SERÔDIO, J.M.F. NOGUEIRA. Considerations on ultra-trace analysis of phthalates in drinking water, *Water Res.*, **40**, (13), 2572–2582 (2006).
- [183] B. TIENPONT, F. DAVID, P.J.F. SANDRA, F. VANWALLEGHEM. Evaluation of sorptive enrichment for the analysis of phthalates in air samples, *J. Microcolumn Separations*, **12**, (4), 194–203 (2000).
- [184] H.G. WAHL, A. HOFFMANN, H.-U. HÄRING, H.M. LIEBICH. Identification of plasticizers in medical products by a combined direct thermodesorption-cooled injection system and gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **847**, (1-2), 1–7 (1999).
- [185] H. KIM, S.G. GILBERT, J.B. JOHNSON. Determination of potential migrants from commercial amber polyethylene terephthalate bottle wall, *Pharm Res*, **7**, (2), 176–179 (1990).
- [186] G. PROKUPKOVA, K. HOLADOVA, J. POUSTKA, J. HAJŠLOVA. Development of a solid-phase microextraction method for the determination of phthalic acid esters in water, *Anal. Chim. Acta*, **457**, (2), 211–223 (2002).
- [187] J.L. HUCKABY. Evidence That Certain Waste Tank Headspace Vapor Samples Were Contaminated by Semivolatile Polymer Additives. Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA. (Hrsg.), Februar 2006. <http://www.pnl.gov/publications/abstracts.asp?report=216768> (Zuletzt geprüft am: 05.08.2008).
- [188] E. PFANNKOCH, J. WHITECAVAGE. Stir Bar Sorptive Extraction from Food Simulating Solvents: Preliminary Studies. (AppNote 3). Gerstel (Hrsg.), 2002.
- [189] K. MACNAMARA, R. LEARDI, F. MCGUIGAN. Comprehensive investigation and optimisation of the main experimental variables in stir-bar sorptive extraction (SBSE)-thermal desorption-capillary gas chromatography (TD-CGC), *Anal. Chim. Acta*, **636**, (2), 190–197 (2009).
- [190] A. KENDE, Z. CSIZMAZIA, T. RIKKER, V. ANGYAL, K. TORKOS. Combination of stir bar sorptive extraction-retention time locked gas chromatography-mass spectrometry and automated mass spectral deconvolution for pesticide identification in fruits and vegetables, *Microchem J*, **84**, (1-2), 63–69 (2006).
- [191] P.J.F. SANDRA, B. TIENPONT, F. DAVID. Multi-residue screening of pesticides in vegetables, fruits and baby food by stir bar sorptive extraction-thermal desorption-capillary gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **1000**, (1-2), 299–309 (2003).
- [192] L. BADOIL, D. BENANOU. Characterization of volatile and semivolatile compounds in waste landfill leachates using stir bar sorptive extraction-GC/MS, *Anal. Bioanal. Chem.*, **393**, (3), 1043–1054 (2009).

- [193] W. FUNK, V. DAMMANN, G. DONNEVERT. Qualitätssicherung in der analytischen Chemie. Anwendungen in der Umwelt-, Lebensmittel- und Werkstoffanalytik, Biotechnologie und Medizintechnik, Wiley-VCH, Weinheim, 2005, ISBN: 9783527311125.
- [194] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung / Allgemeine Angaben (Gruppe A) / Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktion für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen, (DIN 38402-51), Beuth Verlag GmbH (29.12.1998).
- [195] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze – Ermittlung unter Wiederholbedingungen; Begriffe, Verfahren, Auswertung, (DIN 32645), **ICS 71.040.40**, Beuth Verlag GmbH, Berlin (20.07.2006).
- [196] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Erkennungsfähigkeit - Teil 1: Begriffe (ISO 11843-1:1997 einschließlich Technisches Korrigendum 1:2003), (DIN ISO 11843-1), **01.040.17; 17.020**, Beuth Verlag GmbH, Berlin (September 2004).
- [197] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Erkennungsfähigkeit - Teil 2: Verfahren im Fall der linearen Kalibrierung (ISO 11843-2:2000; Text Deutsch, Englisch), (DIN ISO 11843-2), **03.120.30; 17.020**, Beuth Verlag GmbH, Berlin (Juni 2006).
- [198] J.N. MILLER, J.C. MILLER. Statistics and chemometrics for analytical chemistry, Pearson Prentice Hall, Harlow, England, 2009, ISBN: 0131291920.
- [199] OECD. Metilox. CAS-Nr.: 6386-38-5, 2001.
<http://www.inchem.org/documents/sids/sids/Metilox.pdf> (Zuletzt geprüft am: 03.06.2011).
- [200] Akzo Nobel. Arneel OM. Sicherheitsdatenblatt.
<http://files.sc.akzonobel.com/msds/SA/144/15-0270.pdf> (Zuletzt geprüft am: 03.06.2011).
- [201] OECD. N,N-Dimethyldodecylamine. CAS-Nr.: 112-18-5, 2001.
<http://www.inchem.org/documents/sids/sids/112185.pdf>.
- [202] BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung). Bestandteile von Druckfarben in Getränken aus Kartonverpackungen. Stellungnahme Nr. 044/2005 des BfR vom 25. November 2005, 2005.
http://www.bfr.bund.de/cm/343/bestandteile_von_druckfarben_in_getraenken_aus_kartonverpackungen.pdf (Zuletzt geprüft am: 05.06.2011).
- [203] C. NERÍN, J. ALBINANA, M.R. PHILO, L. CASTLE, B. RAFFAEL, C. SIMONEAU. Evaluation of some screening methods for the analysis of contaminants in recycled polyethylene terephthalate flakes, *Food Addit. Contam.*, **20**, (7), 668–677 (2003).
- [204] R. FRANZ, A. MAUER, F. WELLE. European survey on post-consumer poly(ethylene terephthalate) (PET) materials to determine contamination levels and maximum consumer exposure from food packages made from recycled PET, *Food Addit. Contam.*, **21**, (3), 265–286 (2004). DOI: 10.1080/02652030310001655489.
- [205] V. KOMOLPRASERT, W.A. HARGRAVES, D.J. ARMSTRONG. Determination of benzene residues in recycled polyethylene terephthalate (PETE) by dynamic headspace-gas chromatography, *Food Addit. Contam.*, **11**, (5), 605–614 (1994).

- [206] J.S. PAIK. Comparison of Sorption in Orange Flavor Components by Packaging Films Using the Headspace Technique, *J. Agric. Food Chem.*, **40**, 1822–1825 (1992).
- [207] R. FRANZ, F. WELLE. Migration measurement and modelling from poly(ethylene terephthalate) (PET) into soft drinks and fruit juices in comparison with food simulants, *Food Addit. Contam.*, **25**, (8), 1033–1046 (2008). DOI: 10.1080/02652030701837381.
- [208] R. FRANZ, F. WELLE. Investigation of non-intentionally added substances (NIAS) in PET bottles and closures, Prague, 19.11.2008 (Zuletzt geprüft am: 01.09.2009).
- [209] Sigma-Aldrich. Sicherheitsdatenblatt „Dimethylphthalat“. CAS: 131-11-3. Version 1.6 (25.04.2006).
- [210] C.A. STALES, D.R. PETERSON, T.F. PARKERTON, W.J. ADAMS. The environmental fate of phthalate esters: A literature review, *Chemosphere*, **35**, (4), 667–749 (1997). DOI: 10.1016/S0045-6535(97)00195-1.
- [211] GESTIS-Stoffdatenbank; Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA). <http://www.dguv.de/ifa/de/gestis/stoffdb/index.jsp> (Zuletzt geprüft am: 07.10.2010).
- [212] BASF. Technisches Merkblatt „Palatinol® M“. CAS: 131-11-3. M 803 d (Januar 2008).
- [213] Sigma-Aldrich. Sicherheitsdatenblatt „Diethylphthalat“. CAS: 84-66-2. Version 3.0 (11.09.2008).
- [214] Merck. Sicherheitsdatenblatt „Diallylphthalat“. CAS: 131-17-9 (26.07.2005).
- [215] Sigma-Aldrich. Sicherheitsdatenblatt „Dipropylphthalat“. CAS: 131-16-8. Version 3.0 (29.12.2008).
- [216] Sigma-Aldrich. Sicherheitsdatenblatt „Dibutylphthalat“. CAS: 84-74-2. Version 1.6 (08.02.2006).
- [217] Sigma-Aldrich. Sicherheitsdatenblatt „Diisobutylphthalat“. CAS: 84-69-5. Version 1.4 (25.04.2006).
- [218] BASF. Technisches Merkblatt „Palatinol® N“. CAS: 28553-12-0. M 5807 d (Januar 2008).
- [219] Alfa Aesar. Sicherheitsdatenblatt „Dibenzylphthalat“. CAS: 523-31-9 (20.08.2010).
- [220] Chemical Book. Diphenylphthalat Produkt Beschreibung. http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_DE_CB4103301.htm (Zuletzt geprüft am: 29.11.2011).
- [221] BASF. Technisches Merkblatt "Hexamoll DINCH". CAS: 166412-78-8. M 6168 d (Juni 2011).
- [222] Twister Recovery Calculator 1.0.4.1; Gerstel GmbH & Co. KG, 2002.
- [223] VCCLAB; Virtual Computational Chemistry Laboratory, 2005. <http://www.vcclab.org> (Zuletzt geprüft am: 30.11.2011).
- [224] W. BAUMANN, T. ROTHARDT. Druckereichemikalien. Daten und Fakten zum Umweltschutz ; mit 54 Tabellen, Springer, Berlin, 1999, ISBN: 978-3540660460.

- [225] European Chemicals Bureau. Risk Assessment. 1,2-benzenedicarboxylic acid, di-C8-10-branched alkyl esters, C9-rich and di-“isononyl” phthalate (DINP). (2nd Priority List 35). European Commission (Hrsg.), 2003. http://ecb.jrc.it/documents/Existing-Chemicals/RISK_ASSESSMENT/REPORT/dinpreport046.pdf (Zuletzt geprüft am: 07.11.2010).
- [226] European Chemicals Bureau. Risk Assessment. 1,2-Benzenedicarboxylic acid, di-C9-11-branched alkyl esters, C10-rich and di-“isodecyl” phthalate (DIDP). (2nd Priority List 36). European Commission (Hrsg.), 2003. http://ecb.jrc.it/DOCUMENTS/Existing-Chemicals/RISK_ASSESSMENT/REPORT/didpreport041.pdf (Zuletzt geprüft am: 07.11.2010).
- [227] R. KAVLOCK, K. BOEKELHEIDE, R. CHAPIN, M. CUNNINGHAM, E. FAUSTMAN, P. FOSTER, M. GOLUB, R. HENDERSON, I. HINBERG, R. LITTLE, J. SEED, K. SHEA, S. TABACOVA, R. TYL, P. WILLIAMS, T. ZACHAREWSKI. NTP center for the evaluation of risks to human reproduction: Phthalates expert panel report on the reproductive and developmental toxicity of di-n-hexyl phthalate, *Reprod. Toxicol.*, **16**, (5), 709–719 (2002). DOI: 10.1016/S0890-6238(02)00030-8.
- [228] European Commission. Risk Assessment. Bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), September 2001. http://ecb.jrc.ec.europa.eu/documents/Existing-Chemicals/RISK_ASSESSMENT/DRAFT/R042_0310_env_hh_combined.pdf (Zuletzt geprüft am: 07.11.2010).
- [229] R. KAVLOCK, K. BOEKELHEIDE, R. CHAPIN, M. CUNNINGHAM, E. FAUSTMAN, P. FOSTER, M. GOLUB, R. HENDERSON, I. HINBERG, R. LITTLE. NTP Center for the Evaluation of Risks to Human Reproduction: phthalates expert panel report on the reproductive and developmental toxicity of diisodecyl phthalate1, *Reproductive Toxicology*, **16**, (5), 655–678 (2002). DOI: 10.1016/S0890-6238(02)00068-0.
- [230] R. KAVLOCK, K. BOEKELHEIDE, R. CHAPIN, M. CUNNINGHAM, E. FAUSTMAN, P. FOSTER, M. GOLUB, R. HENDERSON, I. HINBERG, R. LITTLE. NTP Center for the Evaluation of Risks to Human Reproduction: phthalates expert panel report on the reproductive and developmental toxicity of diisononyl phthalate1, *Reproductive Toxicology*, **16**, (5), 679–708 (2002). DOI: 10.1016/S0890-6238(02)00034-5.
- [231] E. BRADLEY, L. CASTLE. Chemical migration from adhesives used in food contact materials and articles, 2006. http://www.foodbase.org.uk/admintools/reportdocuments/12_28_Adhesives_final_report_290306.pdf (Zuletzt geprüft am: 04.06.2011).
- [232] B. BRAUER. Kontaminanten in Recyclingpapier - Problemstoffe, Problemlösungen - 9. *BfR-Forum Verbraucherschutz*, Berlin, 28.10.2010. http://www.bfr.bund.de/cm/232/kontaminanten_in_recyclingpapier_problemstoffe_problemloesungen.pdf (Zuletzt geprüft am: 04.06.2011).
- [233] BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung). Gesundheitliche Bewertung von PVC-Planschbecken, 2003. http://www.bfr.bund.de/cm/343/gesundheitliche_bewertung_von_pvc_planschbecken.pdf (Zuletzt geprüft am: 04.06.2011).
- [234] SFC (Scientific Committee for Food). Food Science and Techniques. Reports of the Scientific Committee for Food. (39), 1997.

- http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/reports/scf_reports_39.pdf (Zuletzt geprüft am: 04.06.2011).
- [235] EFSA (European Food Safety Agency). Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food (AFC) on a request from the Commission related to Di-isononylphthalate (DINP) for use in food contact materials. Question N° EFSA-Q-2003-194, *The EFSA Journal*, (244), 1–18 (2005). DOI: 10.2903/j.efsa.2005.244.
- [236] EFSA (European Food Safety Agency). Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food (AFC) on a request from the Commission related to Di-isodecylphthalate (DIDP) for use in food contact materials. Question N° EFSA-Q-2003-195, *The EFSA Journal*, (245), 1–14 (2005). DOI: 10.2903/j.efsa.2005.245.
- [237] OECD. 2,6-di-tert-butyl-p-cresol (BHT). CAS N°:128-37-0, 2002. <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/128370.pdf> (Zuletzt geprüft am: 04.06.2011).
- [238] Richtlinie 2004/19/EG der Kommission vom 1. März 2004 zur Änderung der Richtlinie 2002/72/EG über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen, 01.03.2004.
- [239] *FAZ.NET*. Weichmacher in Aufdrucken: Eintracht und Mainz stoppen Trikot-Verkauf (FAZ.NET mit lhe) (22.10.2009). <http://www.faz.net/-00nrfl> (Zuletzt geprüft am: 27.02.2011).
- [240] *WDR Fernsehen. markt*. Weichmacher: Belastete Lebensmittel (S. LAGHAI) (18.01.2010). http://www.wdr.de/tv/markt/sendungsbeitraege/2010/0118/04_weichmacher.jsp (Zuletzt geprüft am: 25.11.2010).
- [241] *WDR Fernsehen. daheim & unterwegs*. Mein Daheim - Pflanzen: Weichmacher in Kunststoffhandschuhen (25.03.2010). <http://www.wdr.de/tv/daheimundunterwegs/sendungsbeitraege/2010/0325/meindaheim.jsp> (Zuletzt geprüft am: 25.11.2010).
- [242] *ZDF. Volle Kanne*. Motivdrucke mit Nebenwirkung: Baby- und Kinder-T-Shirts im Test. (R. FISCHER, R. AGLE) (30.04.2010). <http://vollekanne.zdf.de/ZDFde/inhalt/18/0,1872,8068178,00.html> (Zuletzt geprüft am: 25.11.2010).
- [243] *WDR Fernsehen. Quarks & Co*. Aus dem Plastik in den Körper - Sind Verpackungen gefährlich? (A. HOSTERT) (11.05.2010). http://www.wdr.de/tv/quarks/sendungsbeitraege/2010/0511/005_lebensmittel.jsp (Zuletzt geprüft am: 27.02.2011).
- [244] *ZDF. Volle Kanne*. Voll mit Schadstoffen - Luftmatratzen im Test (R. AGEL) (07.06.2010). <http://vollekanne.zdf.de/ZDFde/inhalt/23/0,1872,8076407,00.html> (Zuletzt geprüft am: 27.02.2011).
- [245] *Das Erste. report MÜNCHEN*. Unfruchtbar durch "Weichmacher": Gefährliche Chemie-Keule im Hausstaub (S. WOLF, H. LOVEN) (18.10.2010). <http://www.br-online.de/das->

[erste/report-muenchen/report-muenchen-weichmacher-ID1287141662082.xml](#) (Zuletzt geprüft am: 27.02.2011).

- [246] *Das Erste. PlusMinus*. Schadstoffe in Kleidern häufen sich. Auch Siegel schützen vor Belastung nicht immer (A. MÜLLER-ADAMS) (19.10.2010). http://www.daserste.de/plusminus/beitrag_dyn~uid,3q8xxtn11g2zo7vm~cm.asp (Zuletzt geprüft am: 27.02.2011).
- [247] M.BUSSE. Bestimmung von Aromastoffen in Apfel- und Orangensäften - Methodenentwicklung und Anwendung mit der Stir Bar Sorptive Extraction und GC-MS -. Dissertation. Universität Paderborn, Paderborn, 2011. <http://digital.ub.uni-paderborn.de/hs/content/titleinfo/337013> (Zuletzt geprüft am: 06.05.2012).

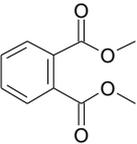
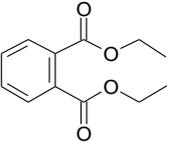
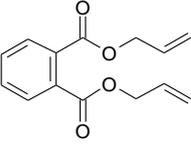
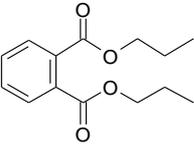
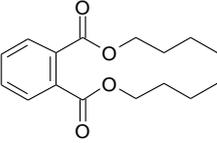
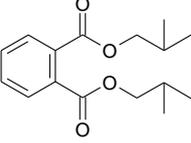
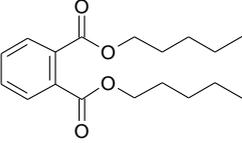
A Anhang

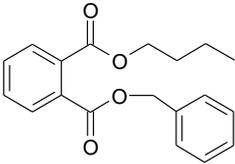
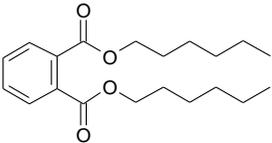
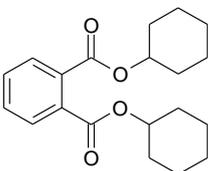
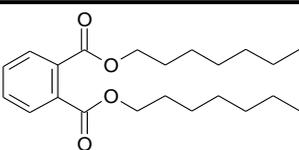
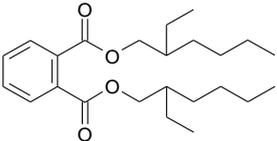
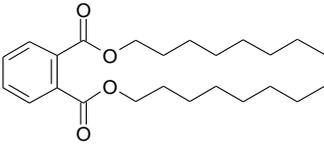
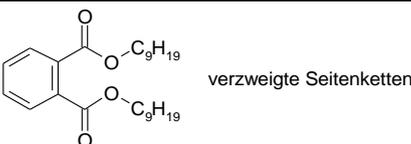
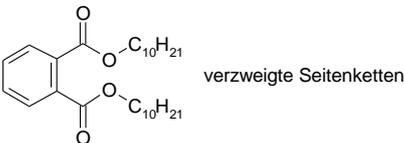
Anlagenverzeichnis

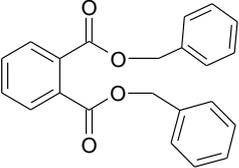
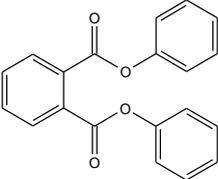
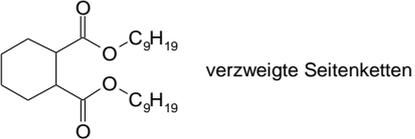
A.1	Eigenschaften von Weichmachern	144
A.1.1	Struktur, Summenformel, CAS-Nr. und Molmasse von (Phthalat-)Weichmachern	144
A.1.2	Dichte, Schmelz- und Siedepunkte von (Phthalat-)Weichmachern	147
A.1.3	log $K_{O/W}$, Wasserlöslichkeit und Dampfdruck von (Phthalat-)Weichmachern.....	149
A.2	Produktions- und Verbrauchsmengen von Weichmachern.....	151
A.3	TDI- und SML-Werte	155
A.4	Medienreaktionen zu Weichmacherfunden in Alltagsgegenständen	158
A.5	Validierung	160
A.5.1	Überprüfung auf Linearität.....	160
A.5.2	Überprüfung auf Ausreißer: Grubbs-Test.....	163
A.5.3	Überprüfung auf Ausreißer: Ausreißer-F-Test.....	164
A.5.4	Überprüfung auf Varianzhomogenität	166
A.5.5	Überprüfung auf Normalverteilung.....	167
A.5.6	Bestimmung von Erfassungsgrenze und Erfassungsvermögen nach DIN 11843-2	169
A.5.7	Kalibrierfunktionen	173
A.6	Experimentelles	176
A.6.1	Chemikalien und Verbrauchsmaterial	176
A.6.2	Geräte und Materialien für die SBSE	177
A.6.3	Gaschromatographie / Massenspektrometrie	178
A.6.4	Sonstige Geräte.....	178

A.1 Eigenschaften von Weichmachern

A.1.1 Struktur, Summenformel, CAS-Nr. und Molmasse von (Phthalat-)Weichmachern

Substanz	CAS-Nr.	Summenformel	Molmasse [g/mol]
DMP - Dimethylphthalat - 1,2-Benzoldicarbonsäure-dimethylester - Palatinol® M (BASF)	131-11-3	$C_{10}H_{10}O_4$	194,19
			
DEP - Diethylphthalat - 1,2-Benzoldicarbonsäure-diethylester	84-66-2	$C_{12}H_{14}O_4$	222,24
			
DAIP - Diallylphthalat - 1,2-Benzoldicarbonsäure-diallylester	131-17-9	$C_{14}H_{14}O_4$	246,27
			
DPP - Dipropylphthalat - 1,2-Benzoldicarbonsäure-dipropylester	131-16-8	$C_{14}H_{18}O_4$	250,29
			
DBP - Dibutylphthalat - 1,2-Benzoldicarbonsäure-dibutylester	84-74-2	$C_{16}H_{22}O_4$	278,35
			
DMPP - Di(2-methylpropyl)phthalat - Diisobutylphthalat - DiBP - 1,2-Benzoldicarbonsäuredi(2-methylpropyl)ester	84-69-5	$C_{16}H_{22}O_4$	278,35
			
DPeP - Dipentylphthalat - 1,2-Benzoldicarbonsäure-dipentylester	131-18-0	$C_{18}H_{26}O_4$	306,41
			

Substanz	CAS-Nr.	Summenformel	Molmasse [g/mol]
BBzP - Butylbenzylphthalat - 1,2-Benzoldicarbonsäure-butylbenzylester	85-68-7	$C_{19}H_{20}O_4$	312,37
			
DHP - Dihexylphthalat - 1,2-Benzoldicarbonsäure-dihexylester	84-75-3	$C_{20}H_{30}O_4$	334,46
			
DCHP - Dicyclohexylphthalat - 1,2-Benzoldicarbonsäure-dicyclohexylester	84-61-7	$C_{20}H_{26}O_4$	330,43
			
DHpP - Diheptylphthalat - 1,2-Benzoldicarbonsäure-diheptylester	3648-21-3	$C_{22}H_{34}O_4$	362,51
			
DEHP - Di(2-ethylhexyl)phthalat - 1,2-Benzoldicarbonsäuredi(2-ethylhexyl)ester	117-81-7	$C_{24}H_{38}O_4$	390,56
			
DOP - Dioctylphthalat - Di-n-octylphthalat - DnOP - 1,2-Benzoldicarbonsäure-dioctylester	117-84-0	$C_{24}H_{38}O_4$	390,56
			
DiNP - Diisononylphthalat - 1,2-Benzoldicarbonsäure-diisononylester - Palatinol® N (BASF)	68515-48-0; 28553-12-0	$C_{26}H_{42}O_4$	418,62
			
DiDcP - Diisodecylphthalat - DIDP - 1,2-Benzoldicarbonsäure-diisodecylester	68515-49-1; 26761-40-0	$C_{28}H_{46}O_4$	446,66
			

Substanz	CAS-Nr.	Summenformel	Molmasse [g/mol]
DBzP - Dibenzylphthalat - 1,2-Benzoldicarbonsäure- dibenzylester	523-31-9	$C_{22}H_{18}O_4$	346,38
			
DPhP - Diphenylphthalat	84-62-8	$C_{20}H_{14}O_4$	318,32
			
DINCH - 1,2-Cyclohexandicarbonsäure- diisononylester - Diisononylcyclohexan-1,2- dicarboxylat	166412-78-8 (Isomergemisch)	$C_{26}H_{48}O_4$	424,7
			

A.1.2 Dichte, Schmelz- und Siedepunkte von (Phthalat-)Weichmachern

Substanz	Dichte [g/cm ³]	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C]	Literatur
DMP	1,191	2	282-284	[209]
	1,191	2	282	[74]
	1,192 (20 °C)	5,5	k. A.	[210]
	1,19 (20 °C)	6	282	[211]
	1,2056 (5 °C) 1,2010 (10 °C) 1,1917 (20 °C) 1,1823 (30 °C) 1,1730 (40 °C) 1,1637 (50 °C)	-42 (Pourpoint)	k. A.	[212]
	DEP	1,118 (20 °C)	-40	k. A.
1,232		-40,5	295	[74]
1,11 (20 °C)		-40	302	[211]
k. A.		3	298-299	[213]
DAIP	1,12 (20 °C)	-70	320	[211]
	1,12 (20 °C)	-70	290 (1013 hPa)	[214]
DPP	1,078	k. A.	317,5	[74]
	1,08 (20 °C)	k. A.	317,5	[211]
	k. A.	k. A.	317,5	[215]
DBP	1,042 (20 °C)	-35	k. A.	[210]
	1,043	-35	340	[74]
	1,05	-35	340	[211]
	1,043	-35	340 (1013,25 hPa)	[216]
DMPP	1,050 (15 °C)	-58	k. A.	[210]
	1,039	-37	327	[74]
	1,04 (20 °C)	-64	296,5	[211]
	1,039	k. A.	327 (1013,25 hPa)	[217]
DPeP	1,02 (20 °C)	-55	343	[211]
BBzP	1,111 (20 °C)	-35	k. A.	[210]
	1,119	<-35	370	[74]
	1,12 (20 °C)	<-35	370	[211]
DHP	1,011 (20 °C)	-27,4	k. A.	[210]
	1,011	-27,4	350	[74]
DCHP	1,383	66	222-228 (0,5 kPa)	[74]
	1,15 (20 °C)	62-64	226	[211]
DHpP	0,99 (20 °C)	k. A.	194-196	[211]

Substanz	Dichte [g/cm ³]	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C]	Literatur
DEHP	0,986 (20 °C)	-47	k. A.	[210]
	0,985	-47	384	[74]
	0,99	-50	385	[211]
DOP	0,978 (20 °C)	-25	k. A.	[210]
	0,985	-25	390	[74]
	0,98 (20 °C)	-49	385	[211]
DiNP	0,972	-50	370	[74]
	0,97 (20 °C)	-48	k. A.	[210]
	0,97 (20 °C)	k. A.	253-267 (0,7 kPa)	[211]
	0,994 (-10 °C)	-54 (Pourpoint)	253-267 (0,7 kPa)	[218]
	0,987 (0 °C)			
	0,980 (10 °C)			
	0,972 (20 °C)			
0,965 (30 °C)				
0,958 (40 °C)				
0,950 (50 °C)				
DiDcP	0,966	-50	>400	[74]
	0,961	-46	k. A.	[210]
	0,960-0,968 (20 °C)	-50	250-267 (0,7 kPa)	[211]
DBzP	k. A.	40 – 42	276 – 278 (2 kPa)	[219]
DPhP	1,28	74 – 76	400 – 405	[220]
DINCH	0,944-0,954 (20 °C)	-54 (Pourpoint)	k. A.	[221]

A.1.3 log K_{O/w}, Wasserlöslichkeit und Dampfdruck von (Phthalat-)Weichmachern

Substanz	log K _{O/w}	Wasserlöslichkeit [mg/L]	Dampfdruck [Pa]	Literatur
DMP	1,61	4200	2,67·10 ⁻¹ (25 °C)*	[210]
	1,61 (25 °C)	5220 (25 °C)	2,63·10 ⁻¹ (25 °C)	[74]
	1,56	< 100*	0,8 (20 °C) 133 (100 °C)	[211]
	1,47	k. A.	133,32 (100 °C)	[209]
	k. A.	k. A.	0,03·10 ² (50 °C) 1,2·10 ² (100 °C) 23,8·10 ² (160 °C) 198·10 ² (220 °C) 945·10 ² (280 °C)	[212]
DEP	2,38	1100	1,33·10 ⁻¹ (25 °C)*	[210]
	2,54 (25 °C)	591 (25 °C)	6,48·10 ⁻² (25 °C)	[74]
	2,47	210 – 1500 (20 °C)	vernachlässigbar	[211]
	k. A.	gering löslich	k. A.	[213]
	2,42	k. A.	k. A.	[222]
DAIP	3,23	182	2,13·10 ⁻² (25 °C)*	[210]
	3,23	6000 (20 °C)*	0,2 (20 °C) 30 (100 °C) 230 (150 °C)	[211]
	3,23	180 (20 °C)*	30 (100 °C)*	[214]
	3,23	k. A.	k. A.	[222]
DPP	3,27	108	1,39·10 ⁻¹ (25 °C)* 1,19·10 ⁻² (25 °C)*	[210]
	3,40 (25 °C)	77 (25 °C)	1,75·10 ⁻² (25 °C)	[74]
	3,66	k. A.	k. A.	[211]
	3,27	k. A.	k. A.	[215]
DBP	4,45	11,2	3,60·10 ⁻³ (25 °C)*	[210]
	4,27 (25 °C)	9,9 (25 °C)	4,73·10 ⁻³ (25 °C)	[74]
	4,72	11 (20 °C) 11,2-11,5 (25 °C)	vernachlässigbar	[211]
	k. A.	k. A.	133,32 (147 °C)*	[216]
	4,5	k. A.	k. A.	[222]
DMPP	4,11	20,0	2,40·10 ⁻⁴ (25 °C)* 7,73·10 ⁻² (25 °C)*	[210]
	4,27 (25 °C)	9,9 (25 °C)	4,73·10 ⁻³ (25 °C)	[74]
	4,11	20 (20 °C)	< 1 (20 °C)*	[211]
	4,11 (20 °C)	k. A.	k. A.	[217]
DPeP	5,55	1,50	k. A.	[223]

Substanz	log K _{0/w}	Wasserlöslichkeit [mg/L]	Dampfdruck [Pa]	Literatur
BBzP	4,59	2,7	6,67·10 ⁻⁴ (25 °C)*	[210]
	4,70 (25 °C)	3,8 (25 °C)	2,49·10 ⁻³ (25 °C)	[74]
	4,91	3,7 (25 °C)	vernachlässigbar	[211]
DHP	6,30	0,05	6,67·10 ⁻⁴ (25 °C)*	[210]
	6,00 (25 °C)	0,159 (25 °C)	3,45·10 ⁻⁴ (25 °C)	[74]
DCHP	3-4 (25 °C)	4,0 (24 °C)	13,3 (150 °C)	[74]
	k. A.	0,2 (20 °C)	0,39·10 ⁻³ (50 °C)*	[211]
DHpP	7,26	0,14	k. A.	[223]
DEHP	7,5	0,003	1,33·10 ⁻⁵ (25 °C)*	[210]
	7,73	2,49·10 ⁻³ (25 °C)	2,52·10 ⁻⁵ (25 °C)	[74]
	7,88	<100*	vernachlässigbar	[211]
DOP	8,07	0,0005	1,33·10 ⁻⁵ (25 °C)*	[210]
	7,73	2,49·10 ⁻³ (25 °C)	2,52·10 ⁻⁵ (25 °C)	[74]
	k. A.	k. A.	< 1 (20 °C)* 600 (230 °C)*	[211]
DINP	8,60 (25 °C)	3,08·10 ⁻⁴ (25 °C)	6,81·10 ⁻⁶ (25 °C)	[74]
	>8,0	<0,001	6,67·10 ⁻⁵ (25 °C)	[210]
	k. A.	<0,1 (20 °C)	60 (200 °C)	[211]
	k. A.	k. A.	0,4·10 ⁻⁴ (50 °C) 0,026 (100 °C) 4,7 (160 °C) 160 (220 °C) 2,09·10 ³ (280 °C)	[218]
DiDcP	9,46 (25 °C)	3,81·10 ⁻⁵ (25 °C)	1,84·10 ⁻⁶ (25 °C)	[74]
	>8,0	<0,001	6,67·10 ⁻⁵ (25 °C)	[210]
	k. A.	0,28 (20 °C)	< 10 (20 °C)	[211]
DBzP	k. A.	unlöslich	k. A.	[219]
	4,63	0,72	k. A.	[223]
DPhP	4,28	1,35	k. A.	[223]
DINCH	k. A.	nahezu unlöslich	1,3·10 ⁻⁶ (50 °C) 6,7·10 ⁻⁴ (100 °C) 0,09 (160 °C) 2,6 (220 °C) 20,2 (270 °C)	[221]
	7,55	0,03	k. A.	[223]

*) Literaturangaben in oben angegebene Einheiten umgerechnet

A.2 Produktions- und Verbrauchsmengen von Weichmachern

Tabelle A-1: Produktionsmengen und Verbrauch von Weichmachern in Deutschland, 1960-2002 (Angaben vor 1990 beziehen sich auf Westdeutschland).

Zeitraum	Substanzen	Produktion [t/a]	Verbrauch [t/a]	Literatur
1960-1970	Phthalate (allg.)	150.000	k. A.	[59]
1970-1980	DBP	37.000	k. A.	[59]
	DEHP	280.000	k. A.	
1980-1990	DBP	21.000	k. A.	[59]
	DEHP	220.000	k. A.	
	Phthalate (allg.)	350.000	k. A.	
1982-1988	DEHP	k. A.	100.000	[224]
1994-1995	BBzP	9.000	12.000	[18]
	DBP	21.636	10.755	
	DEHP	251.506	113.968	
	Phthalate (allg.)	408.376	264.970	
1999-2002	DBP	> 20.000	k. A.	[92]

Tabelle A-2: Produktionsmengen und Verbrauch von Weichmachern in Europa, 1960-2010 (* geschätzter Bedarf).

Zeitraum	Substanzen	Produktion [t/a]	Verbrauch [t/a]	Literatur
1960-1970 (west)	Phthalate (allg.)	410.000	k. A.	[59]
1964 (west)	DiNP	k. A.	30.000	[225]
	DiDcP	k. A.	50.000	[226]
1970 (west)	DiNP	k. A.	40.000	[225]
	DiDcP	k. A.	50.000	[226]
1975 (west)	DiNP	k. A.	50.000	[225]
	DiDcP	k. A.	60.000	[226]
1979-1998 (west)	DEHP	k. A.	400.000-500.000	[63]
1980-1990 (west)	Phthalate (allg.)	1.000.000	k. A.	[59]
1980 (west)	DiNP	k. A.	70.000	[225]
	DiDcP	k. A.	90.000	[226]
1985 (west)	DiNP	k. A.	80.000	[225]
	DiDcP	k. A.	120.000	[226]
1990 (west)	DiNP	k. A.	100.000	[225]
	DiDcP	k. A.	140.000	[226]
1994 (west)	DiNP	185.200	107.000	[225]
	DiDcP	279.450	200.000	[226]

Tabelle A-2: Fortsetzung.

Zeitraum	Substanzen	Produktion [t/a]	Verbrauch [t/a]	Literatur
1994	DHP	k. A.	500	[227]
1994 (EU)	DBP	49.000	k. A.	[94]
1994-1997 (west)	BBzP	45.000	k. A.	[65]
1997 (west)	DEHP	595.000	476.000	[228]
1998	DBP	26.000	k. A.	[94]
1999 (west)	DEHP	k. A.	460.000	[63]
	Weichmacher (allg.)	k. A.	1.100.000	
1999 (ost)	Weichmacher (allg.)	k. A.	300.000	[62]
2003	Phthalate (allg.)	k. A.	> 1.000.000	[78]
2004	BBzP	k. A.	19.500	[63]
	DINP, DIDP	k. A.	580.000	
2004 (west)	DEHP	k. A.	240.000	[63]
	BBzP	19.500	k. A.	[65]
2005	DBP	> 10.000	k. A.	[94]
2007 (EU)	BBzP	< 18.000	k. A.	[65]
	DBP	< 10.000	k. A.	[94]
	DEHP	341.000	k. A.	[79]
2007 (west)	DEHP	187.000	k. A.	[79]
2010 (west)	Weichmacher (allg.)	k. A.	1.200.000 ⁺	[62]
2010 (ost)	Weichmacher (allg.)	k. A.	500.000 ⁺	[62]

Tabelle A-3: Produktionsmengen und Verbrauch von Weichmachern in den USA, 1950-2010 (* Nordamerika, + geschätzter Bedarf).

Zeitraum	Substanzen	Produktion [t/a]	Verbrauch [t/a]	Literatur
1950-1960	DEHP	25.000	k. A.	[59]
1960-1970	DBP	10.000	k. A.	[59]
	DEHP	110.000	k. A.	
	Phthalate (allg.)	280.000	k. A.	
1970-1980	DBP	10.000	k. A.	[59]
	DEHP	180.000	k. A.	
	Phthalate (allg.)	440.000	k. A.	
1980-1990	DBP	8.000	k. A.	[59]
	DEHP	140.000	k. A.	
	Phthalate (allg.)	200.000	k. A.	
Frühe 1990er	Phthalate (allg.)	567.000	k. A.	[57]
	Weichmacher (allg.)	907.000	k. A.	
1994	DHP	250	500	[227]
	DOP	4.500	k. A.	[88]
1998	DIDP	k. A.	135.000	[229]
	DINP	k. A.	178.000	[230]
1999*	Weichmacher (allg.)	k. A.	800.000	[62]
2010*	Weichmacher (allg.)	k. A.	900.000 ⁺	[62]

Tabelle A-4: Produktionsmengen und Verbrauch von Weichmachern in Japan, 1960-2010 (* geschätzter Bedarf).

Zeitraum	Substanzen	Produktion [t/a]	Verbrauch [t/a]	Literatur
1960-1970	Phthalate (allg.)	150.000	k. A.	[59]
1980-1990	DEHP	240.000	k. A.	[59]
	Phthalate (allg.)	350.000	k. A.	
1993	DEHP	348.600	k. A.	[228]
1999	Weichmacher (allg.)	k. A.	400.000	[62]
2010	Weichmacher (allg.)	k. A.	500.000 ⁺	[62]

Tabelle A-5: Produktionsmengen und Verbrauch von Weichmachern in Asien, 1999-2010 (+ geschätzter Bedarf).

Zeitraum	Substanzen	Produktion [t/a]	Verbrauch [t/a]	Literatur
1999	Weichmacher (allg.)	k. A.	1.400.000	[62]
2010	Weichmacher (allg.)	k. A.	2.600.000 ⁺	[62]

Tabelle A-6: Produktionsmengen und Verbrauch von Weichmachern weltweit, 1980-2010 (+ geschätzter Bedarf).

Zeitraum	Substanzen	Produktion [t/a]	Verbrauch [t/a]	Literatur
1970-1980	DBP	230.000	k. A.	[59]
	Phthalate (allg.)	1.720.000	k. A.	
1980-1990	Phthalate (allg.)	2.700.000	k. A.	[59]
1996	Phthalate (allg.)	3.500.000	k. A.	[60]
1999	Weichmacher (allg.)	k. A.	4.600.000	[62]
2010	Weichmacher (allg.)	k. A.	6.500.000 ⁺	[62]

A.3 TDI- und SML-Werte

Substanz	Kritischer toxischer Effekt	TDI [mg/kg KG/Tag]	SML [mg/kg]	Bemerkung
DEP		0,2 (vorläufiger Wert) [231]		
DBP	Fortpflanzung und Entwicklung [117]	0,01 [117]	0,3 (in Simulanzlöse-mittel) [126]	„Nur zu verwenden als a) Weichmacher in Mehrwegmaterialien und -gegenständen, die mit fettfreien Lebensmitteln in Berührung kommen; b) technisches Hilfsagens in Konzentrationen von bis zu 0,05 % im Enderzeugnis.“ [126]
DMPP	Fortpflanzung und Entwicklung [119]	Nicht festgelegt [119]	1 (Empfehlung des BfR) [232]	Für Säuglingsnahrung wird vom BfR ein SML von 0,5 mg/kg empfohlen [232]
DEHP	Fortpflanzung und Entwicklung [109]	0,05 [109]	1,5 (in Simulanzlöse-mittel) [126]	„Nur zu verwenden als a) Weichmacher in Mehrwegmaterialien und -gegenständen, die mit fettfreien Lebensmitteln in Berührung kommen; b) technisches Hilfsagens in Konzentrationen von bis zu 0,1 % im Enderzeugnis.“ [126]
DOP		0,05 [233]		
BBzP	Fortpflanzung und Entwicklung [68]	0,5 [68]	30 (in Simulanzlöse-mittel) [126]	„Nur zu verwenden als a) Weichmacher in Mehrwegmaterialien und -gegenständen; b) Weichmacher in Einwegmaterialien und -gegenständen, die mit fettfreien Lebensmitteln in Berührung kommen, außer bei Säuglingsanfangsnahrung und Folgenahrung gemäß der Richtlinie 91/321/EWG und bei Erzeugnissen gemäß der Richtlinie 96/5/EG; c) technisches Hilfsagens in Konzentrationen von bis zu 0,1 % im Enderzeugnis.“ [126]
DCHP		0,1 (vorläufig) [234]		

Substanz	Kritischer toxischer Effekt	TDI [mg/kg KG/Tag]	SML [mg/kg]	Bemerkung
DiNP	Leber, Fortpflanzung und Entwicklung [235]	0,15 (Gruppen-TDI mit DiDP) [235]	9 (in Simulanzlösemittel) [126]	„Nur zu verwenden als a) Weichmacher in Mehrwegmaterialien und -gegenständen; b) Weichmacher in Einwegmaterialien und -gegenständen, die mit fettfreien Lebensmitteln in Berührung kommen, außer bei Säuglingsanfangsnahrung und Folgenahrung gemäß der Richtlinie 91/321/EWG und bei Erzeugnissen gemäß der Richtlinie 96/5/EG; c) technisches Hilfsagens in Konzentrationen von bis zu 0,1 % im Enderzeugnis.“ [126]
DiDP	Leber, Fortpflanzung und Entwicklung [236]	0,15 (Gruppen-TDI mit DiNP) [236]	9 (in Simulanzlösemittel) [126]	„Nur zu verwenden als a) Weichmacher in Mehrwegmaterialien und -gegenständen; b) Weichmacher in Einwegmaterialien und -gegenständen, die mit fettfreien Lebensmitteln in Berührung kommen, außer bei Säuglingsanfangsnahrung und Folgenahrung gemäß der Richtlinie 91/321/EWG und bei Erzeugnissen gemäß der Richtlinie 96/5/EG; c) technisches Hilfsagens in Konzentrationen von bis zu 0,1 % im Enderzeugnis.“ [126]
DINCH		1 [124]	60 [126]	
BHT	Leber und Schilddrüse [237]	0-0,3 (ADI) [237]	3 [238]	
ESBO		1 [125]	60 [126]	„Bei PVC-Dichtungsmaterial, das zum Abdichten von Glasgefäßen verwendet wird, die Säuglingsanfangsnahrung und Folgenahrung gemäß der Richtlinie 91/321/EWG oder Getreidebeikost und andere Beikost für Säuglinge und Kleinkinder gemäß der Richtlinie 96/5/EG enthalten, wird der SML auf 30 mg/kg gesenkt.“ [126]
Erucamid		Kein Wert festgelegt [231]	60 [127]	

Substanz	Kritischer toxischer Effekt	TDI [mg/kg KG/Tag]	SML [mg/kg]	Bemerkung
Oleamid		Kein Wert festgelegt [231]	60 [127]	
ATBC		1 [129]	60 [126]	

A.4 Medienreaktionen zu Weichmacherfunden in Alltagsgegenständen

22.10.2009 FAZ.NET – Weichmacher in Aufdrucken: Eintracht und Mainz stoppen Trikot-Verkauf

„Die Stiftung Warentest hat gefährliche Weichmacher in Fußball-Trikots gefunden. Als Konsequenz haben Eintracht Frankfurt und Mainz 05 den Verkauf ihrer Leibchen gestoppt. „Die Untersuchungsergebnisse haben uns aufgeschreckt“, heißt es bei der Eintracht.“ [239]

18.01.2010 WDR Fernsehen. markt – Weichmacher: Belastete Lebensmittel

„Ob abgepackter Käse, Wurst oder Joghurt - Wissenschaftler haben herausgefunden, dass aus Plastikverpackungen sogenannte Phthalate in die Lebensmittel wandern – möglicherweise mit gesundheitlichen Folgen.“ [240]

25.03.2010 WDR Fernsehen. daheim und unterwegs – Mein Daheim – Pflanzen: Weichmacher in Kunststoffhandschuhen

„[...] Doch Vorsicht: Diese [Kunststoffhandschuhe] können gesundheitsschädliche Phthalate enthalten, die häufig als Weichmacher zugesetzt werden. Neun verschiedene Kunststoffhandschuhe wurden auf Weichmacher untersucht und in allen wurden unterschiedliche Konzentrationen Weichmacher gefunden.“ [241]

30.04.2010 ZDF. Volle Kanne – Motivdrucke mit Nebenwirkung: Baby- und Kinder-T-Shirts im Test

„Kleidung mit bunten Motiven ist bei Kindern besonders beliebt. Doch gerade die Aufdrucke sind oftmals erheblich schadstoffbelastet. Öko-Test hat jetzt 19 T-Shirts auf gesundheitsschädliche Inhaltsstoffe getestet. Zwar gibt es auch "gute" Ergebnisse, jedoch wurden einige T-Shirts als "untragbar" eingestuft.“

„Um die Motivdrucke biegsam und dehnbar zu machen, werden Weichmacher eingesetzt. Vor allem die so genannten Phthalate können einige Organe schädigen und wie Hormone wirken.“ [242]

11.05.2010 WDR Fernsehen. Quarks & Co. – Aus dem Plastik in den Körper: Sind Verpackungen gefährlich?

„Unfruchtbarkeit, Leberschäden, Krebs: Weichmacher und andere Substanzen aus Kunststoffen werden mit vielen Erkrankungen in Verbindung gebracht. Tierstudien weisen vor allem auf eine Wirkung auf den Hormonhaushalt hin.“ [243]

07.06.2010 ZDF. Volle Kanne – Voll mit Schadstoffen: Luftmatratzen im Test

„Alles wartet auf den Sommer und die Eröffnung der Badesaison. Ob im Freibad oder am Strand - vor allem Kinder lieben es, im Wasser zu planschen. Immer mit von der Partie: aufblasbares Spielzeug und Luftmatratzen. Doch die aktuellen Ergebnisse von Öko-Test verderben den Spaß an den Plastik-Produkten.“

„[...]dass nach wie vor gesundheitlich bedenkliche Weichmacher zum Einsatz kommen.“

„Phthalate stehen in Verdacht, einige Organe zu schädigen und wie Hormone zu wirken.“ [244]

18.10.2010 Das Erste. report München – Unfruchtbar durch „Weichmacher“: Gefährliche Chemie-Keule im Hausstaub

„Sie machen Plastik schön und geschmeidig - Weichmacher und andere Industriechemikalien (BPA). Fast überall sind sie zu finden. report MÜNCHEN zeigt, wie gefährlich diese Chemikalien für Babys und Frauen sind. Unfruchtbarkeit kann die Folge sein. Wie reagieren jetzt Politiker und Behörden?“ [245]

19.10.2010 Das Erste. Plusminus – Schadstoffe in Kleidern häufen sich: Auch Siegel schützen vor Belastung nicht immer

„[...] finden die Forscher gefährliche Weichmacher, so genannte Phthalate. [...] Phthalate können beispielsweise in den derzeit modischen Kunststoffaufdrucken auf den Textilien stecken. [...] Auch die gefundenen Weichmacher sind in Deutschland verboten [...], denn Phthalate könnten über die Haut aufgenommen werden und wirkten im Körper wie zusätzliche Hormone.“ [246]

A.5 Validierung

A.5.1 Überprüfung auf Linearität

Aus den Kalibrierwerten, werden die lineare Kalibrierfunktion $y = a + bx$ und die quadratische Kalibrierfunktion $y = a + bx + cx^2$ gebildet.

Für die lineare Kalibrierfunktion gelten die Gleichungen (7) für die Steigung b und (8) für den y -Achsenabschnitt a :

$$b = \frac{\sum_{i=1}^N [(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})]}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (7)$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (8)$$

\bar{y} und \bar{x} sind die arithmetischen Mittelwerte nach Gleichung (9) und (10) über alle Messwerte und über alle dazugehörigen Konzentrationen.

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad (9)$$

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad (10)$$

Die Koeffizienten a (Ordinatenabschnitt), b (Koeffizient des linearen Terms) und c (Koeffizient des quadratischen Terms) der quadratischen Kalibriergleichung werden nach den Gleichungen (11) bis (13) unter Verwendung der Hilfsfunktionen (14) bis (18) berechnet [193]:

$$a = \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N y_i - b \cdot \sum_{i=1}^N x_i - c \cdot \sum_{i=1}^N x_i^2 \right) \quad (11)$$

$$b = \frac{Q_{xy} - c \cdot Q_{x^3}}{Q_{xx}} \quad (12)$$

$$c = \frac{Q_{xy} \cdot Q_{x^3} - Q_{x^2y} \cdot Q_{xx}}{(Q_{x^3})^2 - Q_{xx} \cdot Q_{x^4}} \quad (13)$$

$$Q_{xx} = \sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2 \quad (14)$$

$$Q_{xy} = \sum_{i=1}^N x_i y_i - \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N x_i \right) \cdot \left(\sum_{i=1}^N y_i \right) \quad (15)$$

$$Q_{x^3} = \sum_{i=1}^N x_i^3 - \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N x_i \right) \cdot \left(\sum_{i=1}^N x_i^2 \right) \quad (16)$$

$$Q_{x^4} = \sum_{i=1}^N x_i^4 - \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N x_i^2 \right)^2 \quad (17)$$

$$Q_{x^2 y} = \sum_{i=1}^N (x_i^2 \cdot y_i) - \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N y_i \right) \cdot \left(\sum_{i=1}^N x_i^2 \right) \quad (18)$$

Zusätzlich bestimmt man die Reststandardabweichungen s_{y1} und s_{y2} , nach den Gleichungen (19) und (20), für die lineare und die quadratische Kalibrierfunktion.

$$s_{y1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-2}}, \text{ mit } \hat{y}_i = a + bx_i \quad (19)$$

$$s_{y2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-3}}, \text{ mit } \hat{y}_i = a + bx_i + cx_i^2 \quad (20)$$

Aus den beiden Reststandardabweichungen berechnet man nach Gleichung (21) die Differenz DS^2 :

$$DS^2 = (N-2) \cdot s_{y1}^2 - (N-3) \cdot s_{y2}^2 \quad (21)$$

Man berechnet nun den Prüfwert PW (22) und vergleicht ihn mit dem entsprechenden Wert aus der F-Tabelle für $f_1 = 1$, $f_2 = N-3$ und $P = 99\%$:

$$PW = \frac{DS^2}{s_{y2}^2} \quad (22)$$

Ist $PW < F_{f_1, f_2, P}$, so ist durch die Kalibrierfunktion 2. Grades keine signifikant bessere Anpassung erreicht worden und die Kalibrierfunktion kann in dem gewählten Arbeitsbereich als linear ange-

sehen werden. Falls aber $PW \geq F_{f_1, f_2, P}$, so ist die Kalibrierfunktion im gewählten Arbeitsbereich nicht linear. Es sollte der Arbeitsbereich dann soweit eingengt werden, bis Linearität erreicht ist.

In nachfolgender Tabelle A-7 sind die berechneten Prüf- und F-Werte für die angegebenen Konzentrationsbereiche zusammengefasst. Für alle Analyten konnte Linearität festgestellt werden.

Tabelle A-7: Prüfung auf Linearität in den angegebenen Konzentrationsbereichen, pro Konzentrationsstufe jeweils Dreifachbestimmung.

Analyt	Konz.-bereich	Anzahl Werte N	DS ²	Prüfwert	F-Wert (P=99%)	Linearität
BHT	0,01-1,00	27	1,37 E-02	2,95	7,82	Ja
2,4-DTBP	0,01-1,00	27	2,16 E-02	4,39	7,82	Ja
2-BEA	0,07-1,00	27	2,36 E-04	0,62	8,68	Ja
DMP	0,04-1,00	21	1,94 E-04	0,43	8,29	Ja
DEP	0,10-1,00	15	2,34 E-01	5,52	9,33	Ja
DPP	0,01-1,00	27	2,22 E-01	1,72	7,82	Ja
DMPP	0,10-1,00	15	5,94 E-01	0,17	9,33	Ja
DBP	0,01-1,00	27	8,34 E-04	0,00	7,82	Ja
DPeP	0,01-1,00	27	6,63 E-03	0,45	7,82	Ja
BBzP	0,02-1,00	24	4,39 E-03	4,48	8,02	Ja
DEHP	0,01-1,00	27	2,03 E-04	0,08	7,82	Ja
DHpP	0,02-1,00	24	9,32 E-05	0,01	8,02	Ja
DCHP	0,01-1,00	27	4,35 E-03	0,71	7,82	Ja
DOP	0,01-1,00	27	5,57 E-03	1,64	7,82	Ja
DINCH	0,04-1,00	21	3,02 E-06	0,03	8,29	Ja
DPhP	0,02-1,00	24	8,51 E-05	0,63	8,02	Ja

A.5.2 Überprüfung auf Ausreißer: Grubbs-Test

Der Grubbs-Test ist ein schnell und einfach durchzuführender Test. Es wird derjenige Analysenwert y_i^* aus der zu untersuchenden Messreihe, mit der größten Differenz zum Mittelwert \bar{y} dieser Messreihe, bestimmt. Nach Gleichung (23) wird ein Prüfwert PW berechnet. Die Variable s_i ist die Standardabweichung der Messwerte der Messreihe und wird nach (24) berechnet.

$$PW = \frac{|y_i^* - \bar{y}_i|}{s_i} \quad (23)$$

$$s_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^J (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{J-1}} \quad (24)$$

Zur Entscheidung, ob der Wert y_i^* ein Ausreißer ist, wird der Prüfwert PW mit dem Wert $rM(N, \alpha)$, mit $N = J =$ Anzahl der berücksichtigten Messwerte und $\alpha = 95 \%$, aus der Grubbs-Tabelle verglichen. Ist $PW > rM(J, 95 \%)$, so liegt ein signifikanter Unterschied vor. Der Wert y_i^* ist als Ausreißer zu betrachten.

Hinweis: Die Werte der Grubbs-Tabelle, lassen sich als Funktion der (einseitigen) t-Verteilung darstellen (25):

$$rM(N, \alpha) = \frac{N-1}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{t_{\frac{\alpha}{2N}, N-2}^2}{N-2 + t_{\frac{\alpha}{2N}, N-2}^2}} \quad (25)$$

Die Messreihen zur Bestimmung auf Varianzhomogenität (vgl. Kapitel A.5.4) wurden vor deren Verwendung auf Ausreißer untersucht (Tabelle A-8). Die Messreihe der kleinsten Kalibrierkonzentration von BBzP wies einen Ausreißer auf. Der entsprechende Wert wurde aus der Messreihe entfernt und diese dann erneut auf Ausreißer geprüft. Es lag kein Ausreißer mehr vor (Prüfwert $PW = 2,113$). Mit der korrigierten Messreihe wurde anschließend auf Varianzenhomogenität geprüft.

Tabelle A-8: Ermittlung von Ausreißern in den Messreihen für die Bestimmung der Varianzhomogenität (N = 10, rM(N, 95%) = 2,410).

Analyt	Varianz kleinste Konz.		Varianz höchste Konz.	
	Prüfwert PW	Ausreißer	Prüfwert PW	Ausreißer
BHT	1,408	Nein	1,780	Nein
2,4-DTBP	1,679	Nein	2,104	Nein
2-BEA	1,824	Nein	2,163	Nein
DMP	1,981	Nein	2,124	Nein
DEP	1,843	Nein	1,408	Nein
DPP	1,493	Nein	1,870	Nein
DMPP	1,780	Nein	1,652	Nein
DBP	1,776	Nein	1,424	Nein
DPeP	1,796	Nein	2,393	Nein
BBzP	2,835	Ja	1,426	Nein
DEHP	2,040	Nein	2,047	Nein
DHpP	1,898	Nein	2,403	Nein
DCHP	1,981	Nein	2,212	Nein
DOP	1,805	Nein	1,969	Nein
DINCH	2,245	Nein	1,633	Nein
DPhP	1,824	Nein	1,764	Nein

A.5.3 Überprüfung auf Ausreißer: Ausreißer-F-Test

Vor der Anwendung dieses Testes, ist mit den Kalibrierdaten eine Kalibriergerade mit der zugehörigen Reststandardabweichung $s_{y_{A1}}$ zu berechnen (vgl. Kapitel A.5.1, Gleichung (19)). Danach wird das Wertepaar der Kalibrierung mit dem größten Residuum $d_i = y_i - \hat{y}_i$ als ausreißerverdächtig angenommen. Dieses Wertepaar wird aus dem Datenkollektiv entfernt und aus den verbleibenden Daten wird eine neue Kalibriergerade mit der Reststandardabweichung $s_{y_{A2}}$ berechnet. Mit Hilfe des F-Testes werden die beiden Reststandardabweichungen $s_{y_{A1}}$ und $s_{y_{A2}}$ auf signifikante Unterschiede überprüft. Dazu wird der Prüfwert PW nach Gleichung (26) berechnet (N_{A1} und N_{A2} sind die Anzahl der Kalibrierpunkte der beiden betrachteten Fälle):

$$PW = \frac{(N_{A1} - 2) s_{y_{A1}}^2 - (N_{A2} - 2) s_{y_{A2}}^2}{s_{y_{A2}}^2} \quad (26)$$

PW wird mit dem Tabellenwert $F(f_1 = 1, f_2 = N_{A_2} - 2, P = 99 \%)$ aus der F-Tabelle verglichen. Wenn $PW < F$ ist, dann liegt mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 1 % kein Ausreißer vor, so dass der ursprüngliche Kalibrierdatensatz verwendet werden darf.

Tabelle A-9: Bestimmung von Ausreißern in den Kalibrierdaten in den in Tabelle A-7 angegebenen Konzentrationsbereichen.

Analyt	Reststandardabw.	Reststandardabw. o. max. Abw.	Prüfwert PW	F-Wert (P=99%)	Ausreißer	Konzentration zum abweichenden Wert [$\mu\text{g/L}$]
BHT	0,071	0,030	113,084	7,823	Ja	1,00
2,4-DTBP	0,069	0,058	11,252	7,823	Ja	0,70
2-BEA	0,019	0,016	8,300	8,683	Nein	-
DMP	0,021	0,016	16,542	8,285	Ja	1,00
DEP	0,239	0,226	2,476	9,330	Nein	-
DPP	0,365	0,262	24,389	7,823	Ja	1,00
DMPP	1,497	1,009	27,411	8,017	Ja	1,00
DBP	0,758	0,495	34,622	7,823	Ja	1,00
DPeP	0,120	0,089	21,200	7,823	Ja	1,00
BBzP	0,034	0,024	844,000	8,017	Ja	1,00
DEHP	0,051	0,031	44,603	7,823	Ja	1,00
DHpP	0,096	0,053	50,159	8,017	Ja	1,00
DCHP	0,065	0,038	80,492	7,823	Ja	1,00
DOP	0,059	0,035	48,987	7,823	Ja	1,00
DINCH	0,009	0,007	13,490	8,285	Ja	1,00
DPhP	0,012	0,006	63,825	8,017	Ja	1,00

Die Untersuchung der Kalibrierdaten auf Ausreißer (Tabelle A-9) ergab für die meisten Analyten Ausreißer bei der Konzentrationsstufe 1,00 $\mu\text{g/L}$ (Ausnahme: 2,4-DTBP bei 0,07 $\mu\text{g/L}$). 2-BEA und DEP wiesen keine Ausreißer auf. Da die Messdaten, wie im nächsten Kapitel A.5.4 gezeigt, aber nicht varianzhomogen sind (Ausnahme: DEP), ist dieser Ausreißertest strenggenommen nicht gültig, denn die Bedingungen für die Bestimmung der Reststandardabweichung (Homogenität der Varianzen) sind nicht gegeben. Daher wurden die ermittelten Kalibrierdaten weiterverwendet.

A.5.4 Überprüfung auf Varianzhomogenität

Von den Messreihen der Wiederholmessungen (10-fach) der jeweils niedrigsten und höchsten Kalibrierkonzentration wurden nach Gleichung (27) die Varianzen s_1^2 und s_N^2 berechnet:

$$s_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^J (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{J-1} \quad (27)$$

\bar{y}_i ist der arithmetische Mittelwert, berechnet nach Gleichung (28):

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^J y_{ij}}{J} \quad (28)$$

Die beiden Varianzen wurden mit dem F-Test auf signifikante Unterschiede der Messwertstreuung an den Arbeitsbereichsgrenzen hin untersucht. Dazu wird der Prüfwert PW nach Gleichung (29) bestimmt,

$$PW = \frac{s_N^2}{s_1^2} \quad \text{mit } s_N^2 > s_1^2, \text{ oder} \quad (29)$$
$$PW = \frac{s_1^2}{s_N^2} \quad \text{mit } s_1^2 > s_N^2$$

und mit dem entsprechenden Wert aus der F-Tabelle verglichen (für $f_1 = f_2 = N-1 = 9$ und $P = 99\%$). Ist $PW < F_{f_1, f_2, P}$, dann ist der Unterschied zwischen den Varianzen nicht signifikant und die Kalibrierdaten sind in dem gewählten Arbeitsbereich varianzhomogen. Ist $PW \geq F_{f_1, f_2, P}$, dann sind die Kalibrierdaten nicht als varianzhomogen anzusehen.

Tabelle A-10 fasst die Ergebnisse auf Prüfung der Homogenität der Varianzen zusammen. Einzig für DEP ist im gewählten Arbeitsbereich Varianzenhomogenität gegeben. Alle anderen Substanzen wiesen zwischen niedrigster und höchster gewählter Konzentration einen signifikanten Unterschied der Varianzen auf.

Tabelle A-10: Prüfung auf Varianzhomogenität (N = 10, $F_{9, 9, 99\%} = 5,35$) *Ausreißer entfernt: ($F_{8, 9, 99\%} = 5,467$).

Analyt	Kleinste Konz.	Höchste Konz.	Varianz der kleinsten Konz.	Varianz der höchsten Konz.	Prüfwert PW	Varianzhomogenität
BHT	0,01	1,00	58,92 E-06	65,44 E-03	1110,81	Nein
2,4-DTBP	0,01	1,00	72,45 E-06	218,89 E-03	3021,46	Nein
2-BEA	0,04	1,00	48,68 E-06	5,13 E-03	105,48	Nein
DMP	0,03	1,00	16,85 E-06	3,15 E-03	187,19	Nein
DEP	0,10	1,00	34,49 E-03	30,83 E-03	1,12	Ja
DPP	0,01	1,00	635,60 E-06	354,31 E-03	557,45	Nein
DMPP	0,10	1,00	172,75 E-03	4,34 E+00	25,13	Nein
DBP	0,03	1,00	11,14 E-03	1,02 E+00	91,47	Nein
DPeP	0,03	1,00	11,06 E-06	23,99 E-03	2169,33	Nein
BBzP*	0,01	1,00	860,77 E-09	3,34 E-03	3880,57	Nein
DEHP	0,03	1,00	761,93 E-06	9,74 E-03	12,78	Nein
DHpP	0,01	1,00	44,22 E-06	7,25 E-03	163,95	Nein
DCHP	0,01	1,00	472,65 E-09	6,84 E-03	14465,25	Nein
DOP	0,01	1,00	309,18 E-09	11,50 E-03	37205,03	Nein
DINCH	0,03	1,00	3,84 E-06	1,81 E-03	471,32	Nein
DPhP	0,01	1,00	94,16 E-09	905,75 E-06	9619,75	Nein

A.5.5 Überprüfung auf Normalverteilung

Zur Durchführung des Kolmogorov-Smirnov-Testes (K-S-Test) werden die Daten der Messreihe zuerst in aufsteigender Reihenfolge sortiert. Dann wird von jedem Messwert der Wert z_i ($i = 1 \dots N$) nach Gleichung (30), mit der Standardabweichung s und dem Mittelwert \bar{x} der Messwerte, berechnet (Transformation in eine Standardverteilung):

$$z_i = \frac{x_i - \bar{x}}{s} \quad (30)$$

Von jedem Wert z_i wird der theoretische Wert $F(z_i)$ der Standardnormalverteilung bestimmt (tabellierte Werte). Als nächstes berechnet man nach Gleichung (31) und (32) die Absolutwerte der Differenzen Δ_{oi} und Δ_{ui} ($i = 1 \dots N$) von $F(z_i)$ und den Werten der Summenfunktionen $S(z_i) = \frac{i}{N}$ bzw. $S(z_{i-1}) = \frac{i-1}{N}$:

$$\Delta_{oi} = \left| F(z_i) - S(z_i) \right| = \left| F(z_i) - \frac{i}{N} \right| \quad (31)$$

$$\Delta_{ui} = \left| F(z_i) - S(z_{i-1}) \right| = \left| F(z_i) - \frac{i-1}{N} \right| \quad (32)$$

Die größte Differenz Δ_{\max} der berechneten N Differenzen Δ_{oi} und Δ_{ui} ($i = 1 \dots N$) wird mit dem entsprechenden Wert aus der Tabelle der kritischen Werte für Normalverteilung nach dem Kolmogorov-Smirnov-Test bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % verglichen. Ist Δ_{\max} kleiner als der tabellierte Wert [198], so kann die Verteilung als normalverteilt angesehen werden.

Tabelle A-11: Prüfung auf Normalverteilung nach dem Kolmogorov-Smirnov-Test. Angegeben sind jeweils die größten Differenzen Δ_{\max} für jede berücksichtigte Konzentrationsstufe (N = 3); weitere Erklärung im Text.

Analyt	0,01 µg/L	0,02 µg/L	0,04 µg/L	0,07 µg/L	0,10 µg/L	0,20 µg/L	0,40 µg/L	0,70 µg/L	1,00 µg/L
BHT	0,268	0,224	0,371	0,176	0,367	0,276	0,374	0,363	0,284
2,4-DTBP	0,289	0,352	0,180	0,206	0,342	0,251	0,341	0,320	0,269
2-BEA	-	-	-	0,229	0,318	0,183	0,346	0,348	0,288
DMP	-	-	0,253	0,177	0,249	0,308	0,284	0,196	0,207
DEP	-	-	-	-	0,322	0,361	0,234	0,234	0,343
DPP	0,347	0,290	0,344	0,371	0,301	0,363	0,251	0,246	0,370
DMPP	-	-	-	-	0,268	0,311	0,316	0,223	0,357
DBP	0,176	0,196	0,308	0,200	0,296	0,203	0,352	0,215	0,292
DPeP	0,336	0,273	0,292	0,375	0,207	0,303	0,372	0,199	0,187
BBzP	-	0,178	0,286	0,334	0,337	0,180	0,314	0,292	0,176
DEHP	0,293	0,192	0,177	0,198	0,373	0,306	0,358	0,372	0,191
DHpP	-	0,243	0,374	0,355	0,304	0,270	0,180	0,177	0,248
DCHP	0,339	0,305	0,263	0,221	0,376	0,193	0,207	0,181	0,213
DOP	0,366	0,316	0,368	0,338	0,317	0,374	0,176	0,367	0,202
DINCH	-	-	0,211	0,287	0,188	0,359	0,235	0,229	0,192
DPhP	-	0,360	0,262	0,257	0,175	0,355	0,219	0,205	0,196

-: Keine Kalibrierdaten bei der entsprechenden Konzentrationsstufe vorhanden (Nachweisgrenze)

In Tabelle A-11 sind für jeden Analyten und jede berücksichtigte Konzentrationsstufe die größten Differenzen Δ_{\max} angegeben. Jede dieser Differenzen muss kleiner sein, als 0,376 (kritischer Wert des K-S-Tests bei N = 3 und einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5%), damit die Messwerte der

Wiederholmessungen ($N = 3$) jeder Konzentrationsstufe als normalverteilt anzusehen sind. Dies ist der Fall.

A.5.6 Bestimmung von Erfassungsgrenze und Erfassungsvermögen nach DIN 11843-2

Es wird in dem beschriebenen Modell von der linearen Kalibrierfunktion (33) ausgegangen.

$$Y_{ij} = a + bx_i + \varepsilon_{ij} \quad (33)$$

Die Variablen a und b entsprechen dem Y-Achsenabschnitt und der Steigung. Der Ausdruck ε_{ij} stellt die Zufallskomponente dar, die durch Probennahme-, Vorbereitungs- und Messabweichungen der i -ten Kalibrierstufe und deren j -ten Vorbereitung, berücksichtigt werden muss. Für die ε_{ij} gelten, dass sie unabhängig voneinander und normalverteilt sind. Sie besitzen den Erwartungswert $E(\varepsilon_{ij}) = 0$ und die von x abhängige Varianz $V(\varepsilon_{ij})$ (34). Wie man erkennt, hängt demnach die Reststandardabweichung $\sigma(x_i)$ linear von x ab:

$$V(\varepsilon_{ij}) = \sigma^2(x_i) = (c + dx_i)^2 \quad (34)$$

$$\sigma(x_i) = c + dx_i \quad (35)$$

Die Parameter c und d werden durch eine lineare Regressionsanalyse mit den Standardabweichungen s_i (nach Gleichung (24)) als Werte der abhängigen Variablen S und der Zustandsgrößen-differenz x , als unabhängige Variable, geschätzt. Die Varianz $V(S)$ ist proportional zu σ^2 , daher wird eine gewichtete Regressionsanalyse mit den Gewichten w_i (36) durchgeführt:

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2(x_i)} = \frac{1}{(c + dx_i)^2} \quad (36)$$

Da die Varianzen $\sigma^2(x_i)$ aber von den unbekanntem Parametern c und d abhängen, wird ein Iterationsverfahren mit den Gewichten \hat{w}_{qi} (37) durchgeführt.

$$\hat{w}_{qi} = \frac{1}{(\hat{\sigma}_{qi})^2} \quad (37)$$

Im ersten Iterationsschritt ($q = 0$) wird $\hat{\sigma}_{0i} = s_i$ gesetzt, mit den Werten s_i der empirischen Standardabweichung (nach Gleichung (24)). Für alle nachfolgenden Iterationsschritte $q = 1, 2, \dots$ gilt

Gleichung (38), mit \hat{c} und \hat{d} , als Schätzwerte des Achsenabschnitts c bzw. der Steigung d der Funktion für die Reststandardabweichung.

$$\hat{\sigma}_{qi} = \hat{c}_q + \hat{d}_q x_i \quad (38)$$

Mit den Hilfwerten, die nach den folgenden Gleichungen (39) bis (43) zu errechnen sind, kann die Iteration mit Gleichung (44) und (45) für \hat{c} und \hat{d} fortgeführt werden.

$$T_{q+1,1} = \sum_{i=1}^I \hat{w}_{qi} \quad (39)$$

$$T_{q+1,2} = \sum_{i=1}^I \hat{w}_{qi} x_i \quad (40)$$

$$T_{q+1,3} = \sum_{i=1}^I \hat{w}_{qi} x_i^2 \quad (41)$$

$$T_{q+1,4} = \sum_{i=1}^I \hat{w}_{qi} s_i \quad (42)$$

$$T_{q+1,5} = \sum_{i=1}^I \hat{w}_{qi} x_i s_i \quad (43)$$

$$\hat{c}_{q+1} = \frac{T_{q+1,3} T_{q+1,4} - T_{q+1,2} T_{q+1,5}}{T_{q+1,1} T_{q+1,3} - T_{q+1,2}^2} \quad (44)$$

$$\hat{d}_{q+1} = \frac{T_{q+1,1} T_{q+1,5} - T_{q+1,2} T_{q+1,4}}{T_{q+1,1} T_{q+1,3} - T_{q+1,2}^2} \quad (45)$$

Bereits bei $q = 3$ kann die Iteration abgebrochen werden, da das Verfahren sehr schnell konvergiert (46).

$$\hat{\sigma}_3 = \hat{c}_3 + \hat{d}_3 x \quad (46)$$

Mit $\hat{\sigma}_3 = \hat{\sigma}(x)$, $\hat{c}_3 = \hat{\sigma}_0$ und $\hat{d}_3 = d$, kann die Gleichung (47) als Ergebnis für die Funktion der linearen Änderung der Standardabweichung angesehen werden.

$$\hat{\sigma}(x) = \hat{\sigma}_0 + \hat{d} x \quad (47)$$

Die für die eigentliche Kalibrierfunktion benötigten Parameter a und b , werden mittels einer linearen Regressionsanalyse geschätzt. Es sind \bar{y}_{ij} die Werte der abhängigen Variablen, x_i die Werte der unabhängigen Variablen und w_i die Gewichtungsfaktoren (48).

$$w_i = \frac{1}{\hat{\sigma}^2(x_i)} \quad (48)$$

Der Wert $\hat{\sigma}^2(x_i)$ ist die vorhergesagte Varianz zu x_i nach Gleichung (47).

Mit den Hilfsfunktionen (49) bis (53) können die Werte \hat{a} und \hat{b} nach den Gleichungen (54) und (55) geschätzt werden.

$$T_1 = J \sum_{i=1}^I w_i \quad (49)$$

$$T_2 = J \sum_{i=1}^I w_i x_i \quad (50)$$

$$T_3 = J \sum_{i=1}^I w_i x_i^2 \quad (51)$$

$$T_4 = \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J w_i \bar{y}_{ij} \quad (52)$$

$$T_5 = \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J w_i x_i \bar{y}_{ij} \quad (53)$$

$$\hat{a} = \frac{T_3 T_4 - T_2 T_5}{T_1 T_3 - T_2^2} \quad (54)$$

$$\hat{b} = \frac{T_1 T_5 - T_2 T_4}{T_1 T_3 - T_2^2} \quad (55)$$

Mit den gewonnenen Werten \hat{a} und \hat{b} können die Erkennungsgrenze y_c nach Gleichung (56) und die Erfassungsgrenze x_c nach Gleichung (57) errechnet werden (beachte begriffliche Unterschiede in DIN ISO 11843-2 und DIN 32645, Tabelle 5-9).

$$y_c = \hat{a} + t_{0,95}(\nu) \sqrt{\frac{\hat{\sigma}_0^2}{K} + \left(\frac{1}{T_1} + \frac{\bar{x}_w^2}{s_{xxw}} \right) \hat{\sigma}^2} \quad (56)$$

$$x_c = \frac{(y_c - \hat{a})}{\hat{b}} = \frac{t_{0,95}(\nu)}{\hat{b}} \sqrt{\frac{\hat{\sigma}_0^2}{K} + \left(\frac{1}{T_1} + \frac{\bar{x}_w^2}{s_{xxw}} \right) \hat{\sigma}^2} \quad (57)$$

In den Gleichungen sind:

$$\bar{x}_w = \frac{T_2}{T_1} \quad (58)$$

$$s_{xxw} = T_3 - \frac{T_2^2}{T_1} \quad (59)$$

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{1}{I \cdot J - 2} \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J w_i (\bar{y}_{ij} - \hat{a} - \hat{b} x_i)^2 \quad (60)$$

Die Variable K gibt die Anzahl der Aufarbeitungen je Analysenprobe an. Der Wert $t_{0,95}(\nu)$, mit $\nu = I \cdot J - 2$, kann aus der Tabelle der t-Verteilung (einseitiger Vertrauensbereich) ermittelt werden.

Der Wert x_d für das Erfassungsvermögen errechnet sich nach Gleichung (61). Hierbei ist zu beachten, dass der Ausdruck $\hat{\sigma}^2(x_d)$ unter der Wurzel, von dem zu berechnenden, noch unbekanntem Wert x_d selbst abhängt. Daher wird x_d iterativ bestimmt, mit dem Iterationsstart $\hat{\sigma}(x_d)_0 = \hat{\sigma}_0$ (vgl. Gleichung (47)). Das Ergebnis von Gleichung (61) nach dem ersten Iterationsschritt lautet x_{d0} . Im nächsten Schritt der Iteration wird $\hat{\sigma}(x_d)_1 = \hat{\sigma}(x_{d0})$ errechnet, was wiederum in Gleichung (61) eingesetzt, zu x_{d1} führt. Nach drei Iterationsschritten kann abgebrochen werden und das Ergebnis $x_{d3} = x_d$ als Endergebnis angesehen werden.

$$x_d = \frac{\delta}{\hat{b}} \sqrt{\frac{\hat{\sigma}^2(x_d)}{K} + \left(\frac{1}{T_1} + \frac{\bar{x}_w^2}{s_{xxw}} \right) \hat{\sigma}^2} \quad (61)$$

Bei der Variablen $\delta = \delta(\nu; \alpha; \beta)$ handelt es sich um den Nichtzentralitäts-Parameter der nichtzentralen t-Verteilung, der für $\alpha = \beta = 0,05$ und $\nu = I \cdot J - 2$ Freiheitsgrade in DIN 11843-2 tabelliert ist.

A.5.7 Kalibrierfunktionen

In nachfolgender Tabelle A-12 sind die Koeffizienten a und b der ermittelten Kalibriergeraden der Analyten zusammengefasst. Zusätzlich sind die nach Gleichung (57) und (61) berechneten Erfassungsgrenzen x_c sowie Erfassungsvermögen x_d angegeben. Die Abbildungen A-1 bis A-4 zeigen eine Auswahl der ermittelten Kalibrierfunktionen der in dieser Arbeit verwendeten Substanzen.

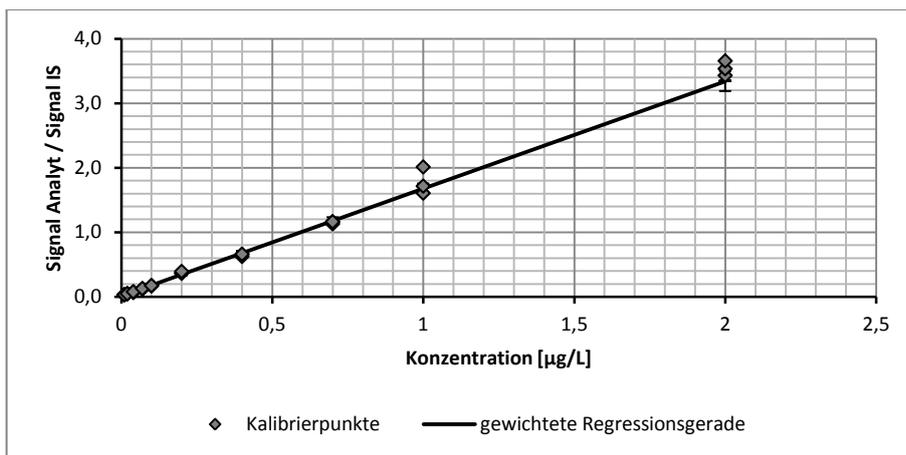


Abbildung A-1: Kalibriergerade BHT (0,01 – 2,00 µg/L).

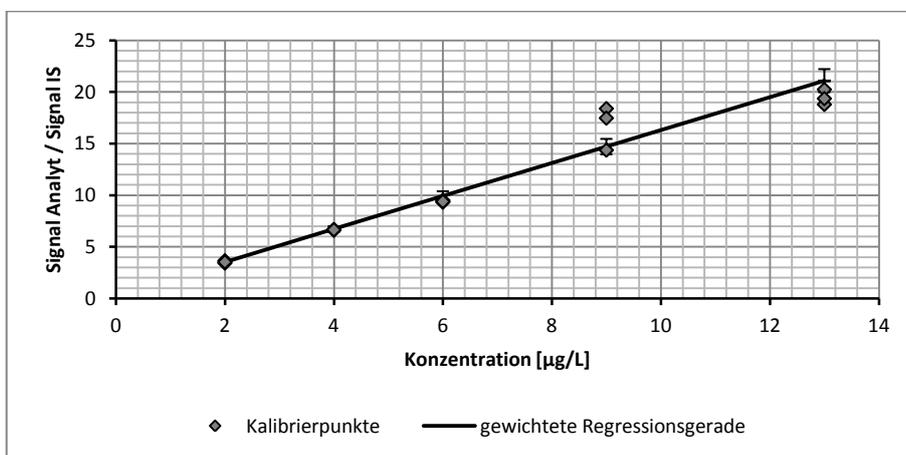


Abbildung A-2: Kalibriergerade BHT (2,00 – 13,00 µg/L).

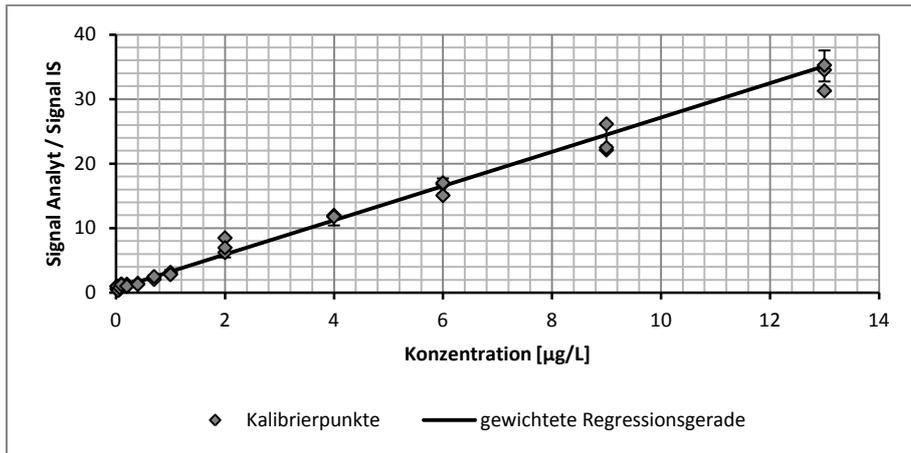


Abbildung A-3: Kalibriergerade DEP (0,20 – 13,00 µg/L).

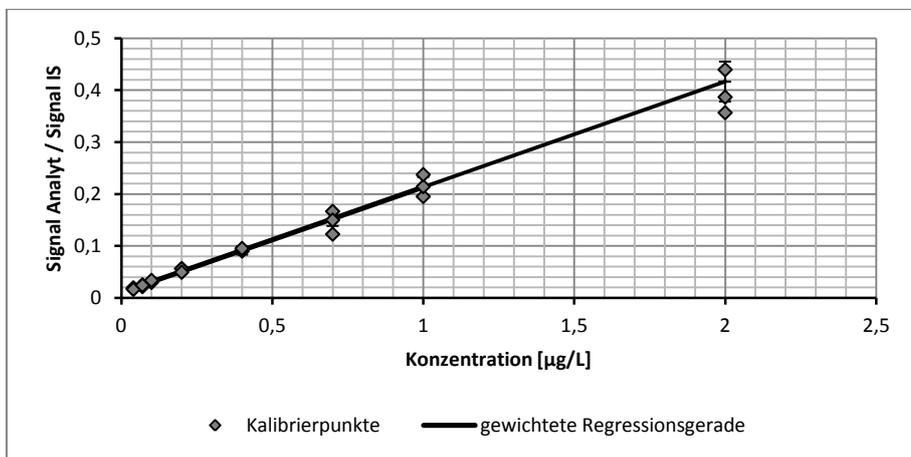


Abbildung A-4: Kalibriergerade DINCH (0,04 – 2,00 µg/L).

Tabelle A-12: Ermittelte lineare Kalibriergeraden ($y=a+bx$) der Analyten sowie Erfassungsgrenzen und -vermögen.

Substanz	Kalibrierbereich	Koeffizient a	Koeffizient b	Erfassungsgrenze x_c	Erfassungsvermögen x_d
BHT	0,01 – 2,00	$1,35 \cdot 10^{-2}$	1,66	0,001	0,003
	2,00 – 13,00	$3,37 \cdot 10^{-1}$	1,60	0,25	0,45
2,4-DTBP	0,01 – 2,00	$2,66 \cdot 10^{-2}$	2,76	0,003	0,007
	2,00 – 13,00	$7,86 \cdot 10^{-1}$	2,29	0,25	0,48
2-BEA	0,10 – 13,00	$4,20 \cdot 10^{-2}$	$2,95 \cdot 10^{-1}$	0,03	0,07
DMP	0,04 – 13,00	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$4,97 \cdot 10^{-1}$	0,01	0,02
DEP	0,20 – 13,00	$4,64 \cdot 10^{-1}$	2,71	0,08	0,20
DPP	0,01 – 0,70	$8,52 \cdot 10^{-2}$	11,64	0,002	0,005
	0,70 – 9,00	1,04	10,13	0,13	0,28
DMPP	0,20 – 9,00	4,46	11,75	0,11	0,29
DBP	0,02 – 1,00	$2,64 \cdot 10^{-1}$	16,99	0,003	0,005
	1,00 – 9,00	4,78	12,35	0,32	0,75
DPeP	0,01 – 1,00	$1,40 \cdot 10^{-2}$	2,40	0,001	0,002
	1,00 – 9,00	$7,74 \cdot 10^{-1}$	1,68	0,29	0,67
BBzP	0,02 – 0,70	$2,52 \cdot 10^{-2}$	$2,70 \cdot 10^{-1}$	0,01	0,02
	0,70 – 13,00	$-1,53 \cdot 10^{-1}$	$5,45 \cdot 10^{-1}$	0,12	0,29
DEHP	0,01 – 1,00	$3,20 \cdot 10^{-2}$	$8,46 \cdot 10^{-1}$	0,004	0,009
	1,00 – 9,00	$-1,37 \cdot 10^{-1}$	1,07	0,26	0,62
DHpP	0,02 – 2,00	$1,47 \cdot 10^{-2}$	1,34	0,004	0,009
	2,00 – 9,00	$-7,32 \cdot 10^{-1}$	1,69	1,11	1,28
DCHP	0,01 – 2,00	$-1,39 \cdot 10^{-4}$	1,01	0,001	0,002
	2,00 – 13,00	$7,23 \cdot 10^{-2}$	1,03	0,66	1,32
DOP	0,01 – 1,00	$-1,77 \cdot 10^{-3}$	$7,56 \cdot 10^{-1}$	0,003	0,007
	1,00 – 9,00	$-2,41 \cdot 10^{-1}$	1,04	0,32	0,76
DINCH	0,04 – 2,00	$1,02 \cdot 10^{-2}$	$2,03 \cdot 10^{-1}$	0,01	0,02
	2,00 – 9,00	$4,43 \cdot 10^{-2}$	$1,85 \cdot 10^{-1}$	1,39	1,92
DPhP	0,02 – 0,70	$-8,52 \cdot 10^{-4}$	$1,11 \cdot 10^{-1}$	0,005	0,012
	0,70 – 6,00	$-9,75 \cdot 10^{-2}$	$2,47 \cdot 10^{-1}$	0,38	0,45
DBzP	1,00 – 13,00	$-3,34 \cdot 10^{-2}$	$4,91 \cdot 10^{-2}$	0,37	1,28

A.6 Experimentelles

A.6.1 Chemikalien und Verbrauchsmaterial

Standardsubstanzen

Alle Stammlösungen wurden in Methanol hergestellt. Dazu wurde in einem 100 mL Messkolben Methanol vorgelegt. Dieser Messkolben wurde auf einer Analysenwaage auf null tariert. Es wurden ca. 150 µg Standardsubstanz hinzugegeben. Der genaue Wert wurde notiert. Anschließend ist der Kolben bis zur Markierung mit Methanol aufgefüllt worden. Zur genauen Berechnung der Analytkonzentration wurde die zugegebene Menge Standardsubstanz mit deren angegebener Reinheit korrigiert.

- 2,4-Di-*tert*-butylphenol (99 % / CAS-Nr.: 96-76-4 / Sigma-Aldrich)
- 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (CAS-Nr.: 128-37-9 / Sigma-Aldrich)
- 2,6-Di-*tert*-butylphenol (≥ 98 / CAS-Nr.: 128-39-2 / Merck)
- 2-Butyloxyethyl-acetat (purum; ≥ 97,0 % / CAS-Nr.:112-07-2 / Sigma-Aldrich)
- Butylbenzylphthalat (98 % / CAS-Nr.: 85-68-7 / Sigma-Aldrich)
- Di-(2-ethylhexyl)phthalat (99,0% / CAS-Nr.: 117-81-7 / Sigma-Aldrich)
- Di-(2-methylpropyl)phthalat (≥ 98,0 % / CAS-Nr.: 84-69-5 / Sigma-Aldrich)
- Diallylphthalat (97 % / CAS-Nr.: 131-17-9 / Sigma-Aldrich)
- Dibenzylphthalat (97 % / CAS-Nr.: 523-31-9 / Alfa Aesar)
- Dibutylphthalat (ReagentPlus; ≥ 99 % / CAS-Nr.: 84-74-2 / Sigma-Aldrich)
- Dicyclohexylphthalat (99 % / CAS-Nr.: 84-61-7 / Sigma-Aldrich)
- Diethylphthalat (99,5 % / CAS-Nr.: 84-66-2 / Sigma-Aldrich)
- Di-*iso*-decylphthalat (Selectophore; ≥ 99,0 % / CAS-Nr.: 26761-49-0 / Sigma-Aldrich)
- Di-*iso*-nonylphthalat (≥ 99 % / CAS-Nr.: 68515-48-0 / Sigma-Aldrich)
- Dimethylphthalat (99+ % / CAS-Nr: 131-11-3 / Sigma-Aldrich, Steinheim)
- Di-*n*-heptylphthalat (98+ % / CAS-Nr.: 3648-21-3 / Alfa Aesar)
- Di-*n*-hexylphthalat (97 % / CAS-Nr.: 84-75-3 / Alfa Aesar)
- Di-*n*-octylphthalat (purum; ≥ 98,0 % / CAS-Nr.: 117-84-0 / Sigma-Aldrich)
- Di-*n*-pentylphthalat (97 % / CAS-Nr.: 131-18-0 / Acros Organics)

- Diphenylphthalat (99 % / CAS-Nr.: 84-62-8 / Sigma-Aldrich)
- Dipropylphthalat (pures; $\geq 98,5$ % / CAS-Nr.: 131-16-8 / Sigma-Aldrich)
- Hexamoll® DINCH (CAS-Nr.: 166412-78-8 / BASF SE)

Sonstige Chemikalien

- Aceton (SupraSolv / CAS-Nr.: 67-64-1 / Merck)
- Isooktan (SupraSolv / CAS-Nr.: 540-84-1 / Merck)
- Methanol (LiChrosolv / CAS-Nr.: 67-56-1, Merck)
- Wasser (LiChrosolv / CAS-Nr.: 7732-18-5 / Merck)

Sonstiges Verbrauchsmaterial

- Gewindeflasche G18, 10 mL, Braunglas mit PP-Schraubdeckel 18 mm mit Loch und Septum Butyl/PTFE zur Aufbewahrung der Stammlösungen
- Alufolie (handelsüblich)
- Glastperlen (3 mm)
- Nescofilm
- Fusselfreie Papiertücher (Tork premium) zum Trockentupfen der Twister®

A.6.2 Geräte und Materialien für die SBSE

- Magnetischer Rührstab, glasummantelt, 60 mm \times 8 mm
- Magnetrührer Poly 15 (H+P)
- Twister® 20 mm \times 1 mm (Gerstel)
- Twister®-Röhrchen (Gerstel)
- Transportadapter für Twister®-Röhrchen (Gerstel)
- Weithalsstandflasche 50 mL mit Glasstopfen
- Multi Purpose Sampler MPS 2XL (Gerstel)
- TDU – Thermal Desorption Unit (Gerstel)

- Kaltaufgabesystem KAS4 mit Cryostatic Cooling Device CCD 505 (Gerstel)
- Eintauchkühler Haake EK90/GE
- Thermo Desorber (Gerstel)
- He 5.0 für den Thermodesorber
- N₂ 5.0 für die Pneumatik der TDU

A.6.3 Gaschromatographie / Massenspektrometrie

- GC-Ofen, 6890N (Agilent Technologies)
- Quadrupolmassenspektrometer 5975B inert XL MSD (Agilent Technologies)
- He 5.0 als Trägergas

GC-Säulen

- Rtx-1701 (30 m × 0,25 mm × 0,50 µm / Restek)
- HP INNOWAX (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm / Agilent Technologies Inc.)
- TR-WaxMS (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm / Thermo Scientific)
- HP-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm / Agilent Technologies Inc.)

A.6.4 Sonstige Geräte

- Muffelofen, max. 1150 °C (Heraeus)
- Analysenwaage KERN ABJ-220-4M (Kern & Sohn)
- Ultraschallbad, Transsonic T 700, 35 kHz (Elma)