

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

Beim Kontakt mit Lebensmitteln können Substanzen aus der Primärverpackung, z. B. Kunststoffadditive, in diese übergehen. Weichmacher, besonders Phthalate, werden eingesetzt, um bestimmte Eigenschaften von Kunststoffen zu erreichen oder zu verbessern. Einige Phthalate wirken reproduktionstoxisch bei Säugetieren oder besitzen das Potenzial, das endokrine System beim Menschen zu stören. Daher gelten für sie niedrige TDI-Werte (Tolerable Daily Intake), z. B. für Di-(2-ethylhexyl)-phthalat (DEHP) 0,05 mg/kg KG/Tag oder für Dibutylphthalat (DBP) 0,01 mg/kg KG/Tag. Antioxidantien werden zur Erhöhung der Beständigkeit gegen Sauerstoff, hohe Temperaturen und UV-Strahlung in Polyolefinen, z. B. Polyethylen (PE), eingesetzt.

Um Kontaminationen von Getränken mit Weichmachern und Antioxidantien sicher zu identifizieren und zu quantifizieren, wurde, in Kooperation mit der Faethe Labor GmbH, Paderborn, ein routinefähiges SBSE-TD-GC/MS-Verfahren (Stir Bar Sorptive Extraction mit Thermo Desorption und GC/MS-Bestimmung) entwickelt. Dazu werden die Analyten durch Rühren der Getränkeprobe mit einem PDMS-beschichteten (Polydimethylsiloxan), magnetischen Stäbchen (Twister®, Gerstel) extrahiert. Anschließend wird der Twister® thermisch desorbiert und das Desorbat mit GC/MS analysiert. Als besonders problematisch stellte sich dabei das ubiquitäre Vorkommen von Phthalaten heraus, welches zu Kontamination des Arbeitsmaterials führt und spezielle Reinigungsmaßnahmen erforderlich macht. Die Nachweisgrenzen des Verfahrens liegen in Wasser zwischen <0,01 und 0,13 µg/L. Durch die simultane Extraktion von bis zu 15 Proben auf einer Mehrfachrührplatte ist ein hoher Proben-durchsatz möglich. Der Vergleich mit bestehenden SPE-Methoden (Solid Phase Extraction) zur Phthalatanalytik zeigt für viele Analyten niedrigere, zumindest aber gleiche Nachweisgrenzen.

Analysen von Mineralwässern, abgefüllt in Glas- und PET-Flaschen (Polyethylenterephthalat), ergaben in einigen Fällen Belastungen mit DEHP von bis zu 17 µg/L und mit DINCH (Di-*iso*-nonyl-1,2-cyclohexandicarbonsäure) bis über 50 µg/L. Die Quelle dieser hohen Belastungen sind offenbar Metalldeckelverschlüsse mit eingespritzter Dichtmasse. In Mineralwässern aus PET-Flaschen mit PE-Schraubdeckel konnte 2,4-Di-*tert*-butylphenol in Konzentrationen bis 0,84 µg/L nachgewiesen werden. Es handelt sich um das Hydrolyseprodukt des Antioxidants Irgafos 168, welches in PE eingesetzt wird. Die Analysenmethode wurde auf Fruchtsäfte (Apfel und Orange) übertragen. Typische Verpackungen für diese Getränke sind Verbundstoffkartons. Es konnten verpackungsspezifische (herstellerabhängige) Kontaminationen mit den Antioxidantien 2,4-Di-*tert*-butylphenol oder Butylhydroxytoluol festgestellt werden. Ferner zeigte sich, dass diese Substanzen offenbar leichter in Orangensaft, als in Apfelsaft migrieren, da Orangensaft höher belastet war.

Zusätzlich wurde PET-Material mit unterschiedlichen Additiven, z. B. Sauerstoffblocker oder Acetaldehydblocker, untersucht. Dazu wurde das PET direkt thermisch desorbiert und das Desorbat mit GC/MS analysiert. Neben PET-typischen Signalen zeigten die Chromatogramme auch additivabhängige Signale. In PET von gebrauchten Fruchtsaftflaschen konnten migrierte Aromasubstanzen identifiziert werden. Die chromatographischen Daten wurden mit der Chemometriesoftware Pirouette lite® ausgewertet, um unbekannte PET-Proben bereits bekannten PET-Spezifikationen zuzuordnen.