

Grüne Analytik

# Gefährlicher Hausstaub

Weil sie von flüchtiger Natur sind und obendrein die Gesundheit gefährden, sind Phthalate, die in vielen industriellen Prozessen zum Einsatz kommen, in der Umwelt analytisch nachzuverfolgen. Wissenschaftler haben im Zuge einer Metastudie untersucht, welche Methode bei der Analyse von Luftproben die besten Resultate liefert. Die Thermodesorptions-GC/MS erweist sich als Instrument der Wahl [1].

Von Guido Deußing

Die Industrie verbraucht weltweit pro Jahr schätzungsweise rund fünf Millionen Tonnen Phthalsäureester. Hauptabnehmer dieser Stoffgruppe, die landläufig besser bekannt ist unter der Bezeichnung „Phthalate“, ist die Kunststoffindustrie, die sie als Weichmacher einsetzt, um Polymerwerkstoffe flexibler und haltbarer zu machen; PVC ist das wohl bedeutendste Zielpolymer. Auch Konsumgüter und pharmazeutische Produkte können Phthalate enthalten, weil sie die Hautdurchlässigkeit von Cremes fördern, Duftstoffe in Parfüms halten, Nagellacke bruchfester oder Haarsprays elastischer machen, um nur einige Beispiele aus dem Wirkungsspektrum der Phthalate zu nennen.

## Kehrseite der Medaille

Bedauerlicherweise besitzen Phthalate nicht nur positive, sprich: für die Industrie interessante Eigenschaften, sondern sie bergen teilweise auch erhebliche Gesundheitsrisiken. Die Europäische Chemikalienagentur (ECHA) hat einige Phthalate als „besonders besorgniserregende Stoffe“ (SVHCs) eingestuft. Darunter befinden sich Benzylbutylphthalat (BBP), Dibutylphthalat (DBP), Bis(2-ethylhexyl)-phthalat (DEHP) und Diisobutylphthalat (DIBP), die im Juni 2017 als zulassungspflichtige Stoffe

in den Anhang XIV der REACH-Verordnung aufgenommen worden sind [2]. Diisopentylphthalat (DIPP), Bis(2-methoxyethyl)phthalat (DMEP), Dipentylphthalat (DPP) und N-pentyl-isopentylphthalat (PIPP) stehen auf der Kandidatenliste, in besagten Anhang aufgenommen zu werden [2].

## Lockere Bindungen

Die Krux mit den Phthalaten ist nicht allein ihrem chemischen Naturell zuzuschreiben, das sie von reproduktionstoxisch über mutagen und kanzerogen bis hormonell wirken lässt, sondern auch der Art, wie die Phthalsäureester in die Polymermatrix eingebettet sind. Sie sind nicht chemisch fest an die Polymermoleküle gebunden, sondern nur physikalisch, also eher locker. Die Polymere werden von den Phthalaten äußerlich umhüllt, sozusagen wie ein molekularer Schmierfilm, und können – ihr Charakter trägt dazu bei – vergleichsweise leicht aus der Matrix entweichen:

Phthalate gehören zu den halbflüchtigen organischen Verbindungen (SVOCs). Die Emission verläuft, abhängig von den Rahmenbedingungen, denen der Werkstoff ausgesetzt ist, mehr oder weniger schnell. Relevante Einflussfaktoren bilden die Umgebungsfeuchtigkeit, ein möglicher manueller oder chemischer Abrieb, Druck und Temperatur.

Die Trennung ist allerdings nur von kurzer Dauer, Phthalate eignen sich nicht fürs Singledasein. Kaum hat sich ein Phthalatmolekül aus der Polymermatrix verdünnt, stürzt es sich schon in die nächste Beziehung: Aus der Folie heraus kontaminiert es das verpackte Lebensmittel oder Medikament; aus dem Blutbeutelssystem flutet es die darin gelagerte Blutkonserve; aus dem Material der Plastikflasche taucht es ein in das darin enthaltene Getränk. Nimmt das Kleinkind Plastikspielzeug mit Phthalaten in den Mund, wird der noch junge menschliche Organismus zum Zielgebiet der zum Teil gefährlichen Weichmacher [3].

## Immer auf der Suche

Im Normalfall düftet ein Polymerwerkstoff – eine Fußbodenauslegeware, ein Möbelpolster, ein Duschvorhang – Weichmacher schlichtweg aus und entlässt sie in die Luft. Darin schwebende Staubpartikel werden zur begehrten Lande- und Sammelzone von Phthalaten, mit denen sie im Huckepack große Distanzen überwinden oder sich an Ort und Stelle niederlassen – auf dem Boden, im Regal, auf dem Schrank – und erst dann, Schläfern gleich, gefährlich werden, wenn Staub aufgewirbelt und inhaliert wird.

Ewa Olkowska, Joanna Ratajczyk und Lidia Wolska geben die Adsorption von Phthalaten an Staubpartikeln in einem Durchschnittshaushalt mit bis zu 9,5 Milligramm pro Kilogramm (mg/kg) Staub an. Bezogen auf die Luft geben die Wissenschaftlerinnen von der Medizinischen Universität Gdańsk/Polen einen Wert von 200 bis 8.290 Nanogramm pro Kubikmeter (ng/m<sup>3</sup>) an [1]. Was bedeutet, dass vor allem jene Lebewesen, die sich in Bodennähe bewegen, einer besonderen Belastung mit Phthalaten ausgesetzt sind, etwa kriechende oder robbende Kleinkinder [4].

## Untersuchung tut not

Aufgrund ihrer ubiquitären Verbreitung und der bekannten gesundheitsgefährdenden Wirkung bedarf es einer laufenden Überwachung potenzieller Phthalatbelastungen in der Umwelt, schlussfolgern Ewa Olkowska et al. in ihrem Beitrag im Fachjournal „Trends in Analytical Che-

mistry“ [1]. Bislang fehle es nämlich an hinreichenden Informationen über die Konzentration von Phthalaten in den verschiedenen Ökosystemen, insbesondere in der Luft, um eine dezidierte Risikobewertung vornehmen zu können.

In den zahlreichen Veröffentlichungen zum Thema haben sich die drei polnischen Wissenschaftlerinnen auf die Suche nach dem besten Verfahren zur Bestimmung von Phthalaten in Luft gemacht. Ewa Olkowska et al. zogen nicht nur methodische Gesichtspunkte in Betracht, also solche Faktoren, die Einfluss auf die Empfindlichkeit oder Effizienz der Analyse nehmen, etwa die Möglichkeit der Automatisierung, sondern auch ökologische Aspekte. Es sei heute geboten, insbesondere bei Ermittlung umweltrelevanter Daten, bei der Analytik selbst an Nachhaltigkeit zu denken, lösungsmittelfreie Methoden zu bevorzugen und dem Gedanken der „grünen Chemie“ Rechnung zu tragen, fordern die Wissenschaftlerinnen.

## Durch und durch nachhaltig

Ihr historischer Abriss über die Bestimmung von Phthalaten fällt recht kurz aus. Er beginnt mit der Bestimmung von DBP mittels Flüssigextraktion mit einer anschließenden spektroskopischen Analyse der Extrakte, erwähnt beiläufig die gaschromatographische Analyse nach Festphasenextraktion, um dann unvermittelt ins Jahr 2000 zu springen, in dem Tienpont et al. [5] vorschlugen, die von ihnen damals fokussierten Analyten, namentlich Diethylphthalat (DEP) und DBP, aus der Luft auf Tenax anzureichern, anschließend thermisch zu desorbieren und mittels GC/MS zu analysieren. Sie legten damit die Basis einer modernen, lösungsmittelfreien und effizienten Analytik von Phthalaten zusätzlich zu anderen VOCs und SVOCs in Luft.

Zum Desorbieren verwendeten Tienpont et al. ein ThermalDesorptionSystem (GERSTEL-TDS), das mit dem PTV-Injektor (GERSTEL-KAS) des Gaschromatographen verbunden war, um die Analyten vor Aufgabe auf die GC-Säule bei -150 °C zu cryofokussieren. Die Desorption mit dem TDS erfolgte programmiert: 40 °C - 60 °C/min - 300 °C (10 min), die Aufgabe mittels des KAS auf die Trennsäule splitlos mit 60 °C/min auf 300 °C (5 min). Das GC-Programm wurde bei 40 °C gestartet und lief bis 300 °C (20 °C/min). Weitere Modifikationen des angewandten Verfahrens zeigten, schreiben Ewa Olkowska et al., „dass in einer simultanen Analyse sechs bis acht Phthalate in Luftproben zusammen mit PAKs, Alkanen, Cyclohexanen, Alkenen, vier Organophosphatestern und Bis(2-Ethylhexyl)adipat bestimmt werden konnten“.

Die Forscherinnen gehen im weiteren Verlauf ihrer Ausführungen auf Verbesserungen der Analysetechnik ein, die in den darauffolgenden Jahren von den unterschiedlichen Geräteherstellern vorgenommen worden sind und die sich im weitesten Sinne an den Vorgaben orientierten, die das von Tienpont et al. verwendete TDS bereits umsetzt, etwa einen kurzen Probenweg, um kalte Stellen zu vermeiden, an denen Analyten vor der Aufgabe auf die GC-Säule kondensieren und verloren gehen kön-



GC/MS-System von Agilent Technologies, ausgestattet mit einem GERSTEL-TDS und -TDSA-Sampler.

nen, oder die Vermeidung von Ventilen im Probenweg, die einen Verlust von Analyten oder Memory-Effekte begünstigen können.

Summa summarum, schlussfolgern die Wissenschaftlerinnen, sei die an die GC/MS gekoppelte Thermodesorption für die Bestimmung von Phthalaten und anderer VOCs das Maß der Dinge: Nicht nur aus ökologischer Sicht – sie kommt ohne Lösemittel aus –, sondern auch in puncto Empfindlichkeit, denn die angereicherten Analyten können in Gänze auf die Trennsäulen gegeben werden. Obendrein lasse sich die Analytik vollständig automatisieren, was aus heutiger Sicht ein signifikanter Pluspunkt sei, bemerken Ewa Olkowska et al.

## Anreichern – aber richtig!

Nicht unerwähnt lassen die Wissenschaftlerinnen die verwendeten Sorbentien, die der Probennahme und Anreicherung der Phthalate dienen. Die Anwendung von Aktivkohle etwa sei gekoppelt an eine Lösungsmitteldesorption unter Einsatz gesundheitsgefährdenden Kohlenstoffdisulfids ( $CS_2$ ), was nicht nur dem Nachhaltigkeitsgedanken zuwiderlaufe – obendrein ließen sich die Sorbentien nur einmal verwenden. In mühevoller Kleinarbeit haben die Wissenschaftlerinnen die verschiedenen verwendeten Sorbens- und Sammelmateriale aufgelistet, mit denen sich sowohl Luft- als auch Staubproben nehmen lassen. Sie kommen zu dem Schluss, dass von allen verfügbaren Sorbentien Tenax am geeignetsten zu sein scheint, Phthalate aus Luftproben zu isolieren. Dieses Material übe eine moderate Rückhaltekraft auf die Analyten aus, habe nur eine geringe Neigung zur Artefaktbildung, ermögliche das Trappen organischer Verbindungen in einem weiten Flüchtigkeits- und Polaritätsbereich, sei thermisch stabil bis 300 °C und habe aufgrund seiner hydrophoben Eigenschaften eine geringe Affinität zu Wasser. Obendrein ließen sich Tenax-Röhrchen nach einer entsprechenden Konditionierung wiederverwenden.

## Referenzen

- [1] E. Olkowska, J. Ratajczyk, L. Wolska, Determination of phthalate esters in air with thermal desorption technique – Advantages and disadvantages, *Trends in Analytical Chemistry* 91 (2017) 77-90, [www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993616304228](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993616304228)
- [2] Verzeichnis der zulassungspflichtigen Stoffe (Anhang XIV der REACH-Verordnung) (<http://bit.ly/2RXucv7>)
- [3] G. Deußing, Phthalate – Achtung, Weichmacher, GERSTEL Aktuell 47 (2013) 20-22, [www.gerstel.de/pdf/GST\\_Aktuell\\_47\\_20-22\\_de.pdf](http://www.gerstel.de/pdf/GST_Aktuell_47_20-22_de.pdf)
- [4] [www.laborpraxis.vogel.de/wie-weichmacher-das-allergierisiko-bei-kindern-erhoehen-a-605680/](http://www.laborpraxis.vogel.de/wie-weichmacher-das-allergierisiko-bei-kindern-erhoehen-a-605680/)
- [5] B. Tienpont, F. David, P. Sandra, F. Vanwalleghem, Evaluation of Sorptive Enrichment for the Analysis of Phthalates in Air Samples, *Journal of Microcolumn Separations* 12 (2000) 194-203, <http://bit.ly/2zf3gjt>
- [6] Fragen und Antworten zu Phthalat-Weichmachern, Bundesinstitut für Risikobewertung ([www.bfr.bund.de/de/fragen\\_und\\_antworten\\_zu\\_phthalat\\_weichmachern-186796.html](http://www.bfr.bund.de/de/fragen_und_antworten_zu_phthalat_weichmachern-186796.html))



## News

# Schwerpunkt Weinanalytik

Seit 7.000 Jahren trinken wir Menschen Wein. Berechtigterweise gilt das Gärungsendprodukt aus Traubenmost daher auch als bedeutendes und schützenswertes Kulturgut. In der Qualitätssicherung von Wein spielt die instrumentelle chemische Analytik eine sehr wichtige Rolle. Es gilt, die Wertigkeit eines Weines zu überprüfen und festzustellen, Inhaltsstoffe und belastende Kontaminationen zu identifizieren, den Wohlgeschmack und Wohlgeruch sicherzustellen. Seit vielen Jahren bietet GERSTEL ein ausgewähltes Spektrum fundierter Systemlösungen und Applikationen für die Weinanalytik, die vielfach nachgefragt und weltweit eingesetzt werden. Und zwar nicht nur in der Qualitätssicherung und Produktüberwachung, sondern auch und vor allem in der Weinforschung. Ein Blick in die Fachliteratur dieses und letzten Jahres macht das große Spektrum der Anwendungen deutlich, in denen GERSTEL-Technologie zum Einsatz kommt. Wir haben Ihnen der Einfachheit halber eine kurze Auswahl relevanter Publikationen zum Thema zusammengestellt, die auch Ihnen vielleicht bei der Lösung eigener applikativer Aufgabenstellungen hilfreich sein können.

- **Dual solid-phase and stir bar sorptive extraction combined with gas chromatography-mass spectrometry analysis provides a suitable tool for assaying limonene-derived mint aroma compounds in red wine**, M. Picard, C. Franc, G. de Revel, S. Marchand, *Anal. Chim. Acta* 1001 (2018) 168-178, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.11.074>
- **Determination of ppq-levels of alkylmethoxy-pyrazines in wine by stir bar sorptive extraction combined with multidimensional gas chromatography-mass spectrometry**, Y. Wen, I. Ontañón, V. Ferreira, R. Lopez, J. Food Chem. 255 (2018) 235-241, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.02.089>
- **Effect of a grapevine shoot waste extract on red wine aromatic properties**, M. J. Ruiz-Moreno, R. Raposo, B. Puertas, F. J. Cuevas, F. Chinnici, J. M. Moreno-Rojas, E. Cantos-Villar, *J. Sci Food Agric.* 2018 Apr 26 [Epub ahead of print], <https://doi.org/10.1002/jsfa.9104>
- **Changes in sparkling wine aroma during the second fermentation under CO<sub>2</sub> pressure in sealed bottle**, R. Martínez-García, T. García-Martínez, A. Puig-Pujol, J. C. Mauricio, J. Moreno, *J. Food Chem.* 237 (2017) 1030-1040, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.06.066>
- **Toasted vine-shoot chips as enological additive**, C. Cebrían-Tarancón, R. Sánchez-Gómez, M. R. Salinas, G. L. Alonso, J. Oliva, A. Zalacain, *J. Food Chem.* 263 (2018) 96-103, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.04.105>
- **Characterization of the key aroma compounds in Chinese Syrah wine by gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry and aroma reconstitution studies**, P. Zhao, J. Gao, M. Qian, H. Li, *Molecules* 2017, 22(7), 1045; <https://doi.org/10.3390/molecules22071045>
- **The contribution of wine-derived monoterpene glycosides to retronasal odour during tasting**, M. Parker, C. A. Black, A. Barker, W. Pearson, Y. Hayasaka, I. L. Francis, *J. Food Chem.* 232 (2017) 413-424, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.03.163>
- **Optimization and validation of an automated DHS-TD-GC/MS method for the determination of aromatic esters in sweet wines**, A. Marquez, M. P. Serratos, J. Merida, L. Zea, L. Moyano, *Talanta* 123 (2014) 32-38, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.01.052>