

**Auswertung
DGF-Ringversuch
„Weichmacher in Speiseölen“
Februar-Mai 2006
Endauswertung: 3.6.2006**

Dr. Christian Gertz

cgertz@cua-hagen.de

Durchführung:

DGF Arbeitsgruppe „Analyse und Qualitätssicherung“

16 Teilnehmer

14 Ergebnisreihen

- Analytec, Salzburg
- BBGes / ILAT, Berlin
- BfEL, Münster
- Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt, Karlsruhe
- Coop,Pratteln
- CUA Hagen, Hagen
- Dr. Weßling Laboratorien GmbH, Altenberge
- Eurofins/WEJ, Hamburg
- GALAB Laboratories GmbH, Geesthacht
- Institut Dr. Appelt GmbH & Co. KG, Leipzig
- Institut Kirchhoff Berlin GmbH, Berlin
- Lebensmittelversuchsanstalt, Wien
- LUFA ITL GmbH, Kiel
- SGS Institut Fresenius GmbH, Taunusstein - Neuhof
- SOFIA GmbH, Berlin

Angewandte Methodik

- **Labor 1,3, 5, 6, 8, 13, 15**

- Lösung der Probe in Cyclohexan/Ethylacetat 1:1 v/v
- Cyclohexan/Ethylacetat (5:1 v/v (**Lab 8**) oder Ethylacetat (**Lab 1**);

- **GPC-Reinigung**; GC/MS-Analyse

- IST: D4-Ethylhexylphthalat und/oder Allylphthalat.

- **Labor 10**

- Fett in Pentan lösen,
- Aufreinigung über eine **SPE-Kartusche**, Elution mit Diethylether/Pentan,
- Messung am GC/FID über Varian VF-Xms

- **Labor 16**

Analog §64; L00.00-34; lösen + GC

- **Labor 11**

- Modifizierte Methode nach " Official Food Control Authority of Zurich". Matrixkalibrierung: Standards werden in Olivenöl hergestellt. Auswertung über Externe Kalibrierung. Öl wird in n-Butylacetat gelöst und direkt eingespritzt.

Dotierte Analyten

- **Adipinsäureethylhexylester**
 - Adipinsäurediethylester
 - Adipinsäuredibutylester
- **Phthalsäuredimethylester**
- **Phthalsäurediethylester**
- **Phthalsäuredibutylester**
- **Phthalsäuredicyclohexylester**
- **Phthalsäurediisononyl ester**
 - Citronensäuretriethylester
 - Sebacinsäuredibutylester
 - Sebacinsäureethylhexylester
- **Trikresylphosphat**
 - Tributylacetylcitrat

Dotierung in Sonnenblumenöl:

1 mg/kg

5 mg/kg

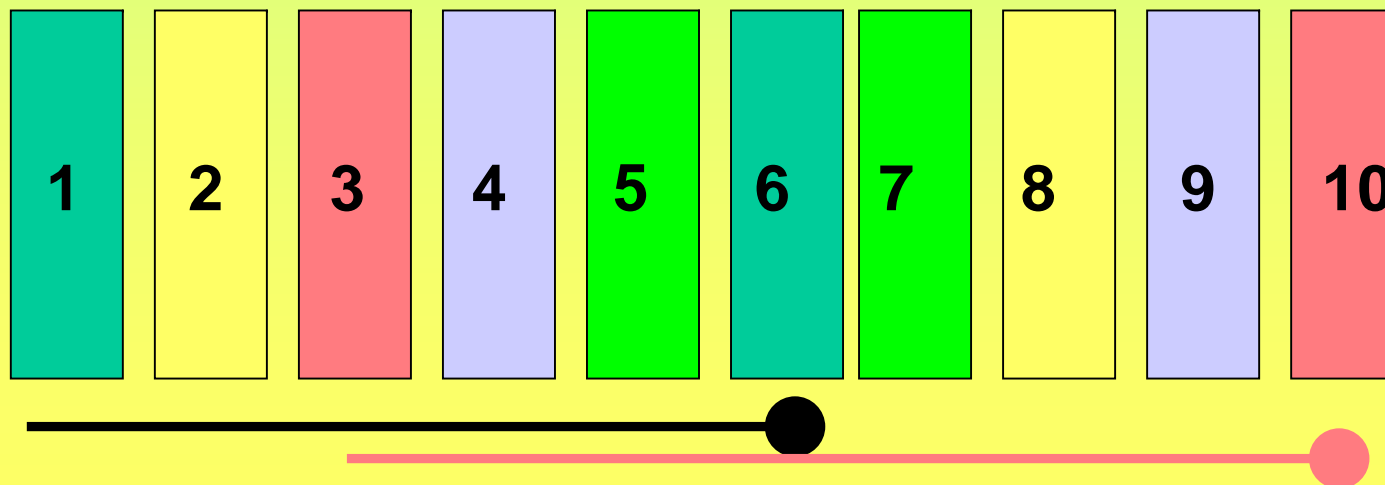
10 mg/kg

20 mg/kg

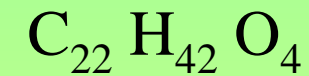
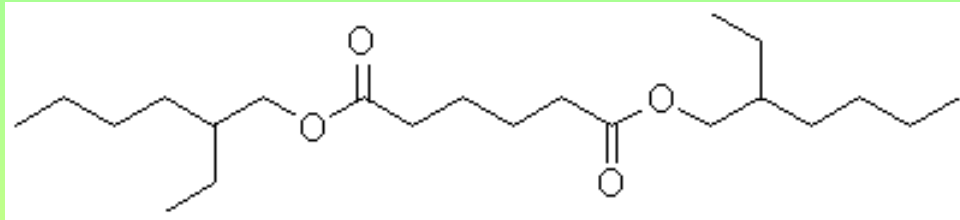
50 mg/kg

5 Proben als 10 Teilproben

- **Versand:** Februar 2006
- **1. Auswertung:** Mai 2006
- **Endauswertung:** 4. Juni 2006
- **Art der Codierung der Proben:**

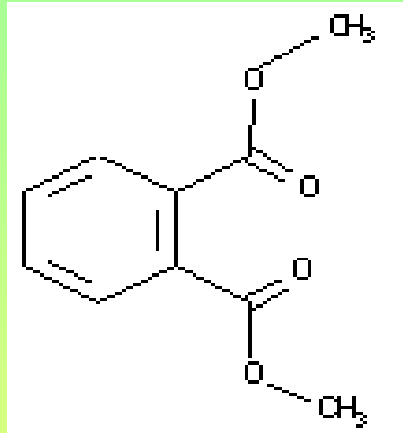


Adipinsäureethylhexylester



N/n	Dotierung	Median	sdv	CV%	Horwitz	Horrat
10/6	1,160	1,185	0,276	23,291	0,185	1,5
10/8	5,107	5,050	0,855	16,931	0,616	1,4
10/8	10,253	10,298	1,902	18,470	1,160	1,6
10/7	20,507	19,665	2,911	14,803	2,010	1,4
10/6	48,350	47,318	5,781	12,217	4,237	1,4

Phthalsäuredimethylester (DMP)



CAS-Nummer 131-11-3

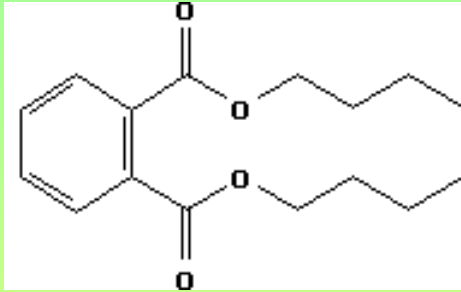


N/n	Dotierung	Median	sdv	CV%	Horwitz	Horrat
13/10	1,347	1,425	0,360	25,263	0,216	1,7
13/13	5,000	4,655	1,283	27,562	0,591	2,2
13/13	9,893	9,910	2,804	28,295	1,123	2,5
13/13	19,387	15,435	5,403	35,005	1,636	3,3
13/10	50,133	44,853	5,522	12,311	4,048	1,4

Phthalsäurediethylester (DEP)

N/n	Dotierung	Median	sdv	CV%	Horwitz	Horrat
13/13	1,133	1,065	0,301	28,263	0,169	1,8
13/10	4,880	4,055	0,520	12,824	0,526	1,0
13/12	9,776	8,838	1,581	17,889	1,019	1,6
13/12	19,920	17,285	3,667	21,215	1,801	2,0
13/13	50,240	41,120	10,227	24,871	3,760	2,7

Phthalsäuredibutylester (DBP)



CAS-Nr 84-74-2

Summenformel: $C_{16}H_{22}O_4$

N/n	Dotierung	Median	sdv	CV%	Horwitz	Horrat
14/12	1,053	0,998	0,339	33,968	0,208	1,6
14/12	4,960	4,058	1,184	29,177	0,526	2,3
14/9	10,093	8,485	1,319	15,545	0,984	1,3
14/12	21,200	17,608	5,038	28,612	1,829	2,8
14/11	50,027	36,940	10,072	27,266	3,433	2,9

Phthalsäuredicyclohexylester

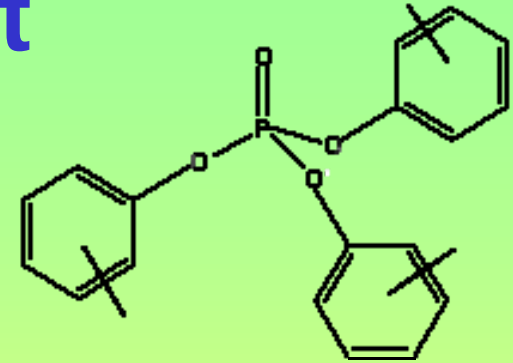
N/n	Dotierung	Median	sdv	CV%	Horwitz	Horrat
10/6	1,200	1,005	0,242	24,080	0,161	1,5
10/8	5,013	5,625	1,502	26,702	0,694	2,2
10/8	10,373	9,793	2,181	22,271	1,111	2,0
10/8	20,707	16,098	4,769	29,625	1,695	2,8
9/9	51,247	39,855	12,346	30,977	3,662	3,4

Phthalsäuredi-iso-nonylester

N/n	Dotierung	Median	sdv	CV%	Horwitz	Horrat
12/10	1,213	11,545	7,885	68,298	1,278	6,2
12/11	4,853	10,310	10,034	97,323	1,161	8,6
12/9	10,373	13,785	9,316	67,581	1,486	6,3
12/8	18,907	24,213	6,796	28,068	2,398	2,8
12/11	50,200	46,720	33,265	71,201	4,191	7,9

Trikresylphosphat

Tri-o-cresyl phosphate)
Tri-m-cresyl phosphate)
Tri-p-cresyl phosphate



Dotierung	Median	sdv	Horwitz	Horrat
1,077	0,000			
5,375	0,000			
9,800	0,000			
20,987	2,350			
51,240	3,065			

Zusammenfassung

- Die aktuelle Analytik entspricht offensichtlich nicht den Anforderungen der EU (Horrat <2)
- Das Cleanup über GPC muss verbessert werden, um das gesamte Spektrum der Weichmacher zu erfassen (Triresylphosphat, Diisononylphthalat, geringere Wiederfindung bei höheren Gehalten bzw. keine Wiederfindung bei TKP)
- Fehler können in den verschiedenen Standards liegen, deren Gehalt nicht zertifiziert ist (s. Diisononylphthalat)
- Messergebnisse für die getesteten Phthalate sind mit einem Fehler z.T. von mehr als 100 % ($3 \cdot CV\%$) behaftet
- Bestimmungsgrenze hierbei ist über 1 mg/kg bei Isomeren über 5 mg/kg.
- Es wird ein neuer Ringversuch im Sommer 2006 durchgeführt. Dabei werden die Standards und eine Methodenbeschreibung mitgeliefert. Das Spektrum wird auf die bekannten Phthalate erweitert.