

Eintrag von Duftstoffen aus Wasch-,
Reinigungs- und Desinfektionsmitteln aus
Einrichtungen des Gesundheitssystems in das
kommunale Abwasser und deren Verbleib



LEUPHANA
UNIVERSITÄT LÜNEBURG

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Nachhaltigkeit
der Leuphana Universität Lüneburg

vorgelegt von
Richard Bolek
aus Biberach/Riß

2013

Vorsitzende der Promotionskommission:

Gutachterausschuss:

Betreuer:

Gutachter:

Gutachter:

Prof. Dr. Brigitte Urban

Prof. Dr. Klaus Kümmerer
Prof. Dr. Alexandra-Maria Klein
Prof. Dr. Ralf Ebinghaus

Datum der Promotion: 18.12.2013

*Considerate la vostra semenaza:
fatti non foste a viver come bruti,
ma per seguir virtute e canoscenza.*

Bedenkt den Samen, den ihr in euch tragt:

Geschaffen wart ihr nicht, damit ihr lebet wie die Tiere,
vielmehr um Tugend und Erkenntnis anzustreben.

Dante Alighieri, Die Göttliche Komödie, Gesang XXVI, Ll. 117-120

Danksagung

Kein Mensch ist eine Insel und so haben viele mich unterstützt, diese Arbeit zu vollenden. Zuerst meine Lehrer an der Universität Ulm, hier vor allem Prof. T. Welsch, der in mir die Liebe zur analytischen Chemie startete, und Prof. M. Ayasse, der mich für das Thema der chemischen Kommunikation interessierte. Dann natürlich Frau Prof. U. Klaschka, der ich das Thema verdanke. Meinen Doktorvätern, Prof. K. Kümmerer und Prof. M. Jung sowie meinem Vertrauensdozenten Prof. J. Huss für die anregenden Diskussionen. Mein Dank gilt auch den Kollegen aus Freiburg und Lüneburg für die Zusammenarbeit im Labor und die Absacker am Abend.

Schließlich möchte ich noch meiner Familie für die Unterstützung und die Geduld danken, insbesondere natürlich meiner Frau für die vielen Abende und Wochenenden.

Allen gilt mein herzlichster Dank, ohne euch hätte ich es nicht geschafft.

Zusammenfassung

Neben optischen und akustischen Reizen werden verschiedenste Chemikalien für den Austausch von Informationen zwischen Lebewesen benutzt. Sie signalisieren Nahrungsquellen, Geschlechtspartner, Konkurrenten, Feinde und vieles mehr. Chemikalien, die für den Austausch von Informationen benutzt werden, werden als Botenstoffe, englisch Infochemicals, bezeichnet. Die Eigenschaft einer Substanz, als Botenstoff zu wirken, wird als „Infochemical Effect“ bezeichnet.

Zu diesen Botenstoffen gehören auch viele Substanzen, die als Duftstoffe in Produkten des täglichen Bedarfs eingesetzt werden. Viele Produkte zur Desinfektion, Reinigung und Körperpflege enthalten Duftstoffe, um unangenehme Gerüche zu maskieren und das Ergebnis zu unterstreichen. Der überwiegende Teil dieser Stoffe gelangt, wenn sie bestimmungsgemäß angewendet werden, ins Abwasser. Wenn sie nicht durch die Abwasserbehandlung mineralisiert werden, können sie in die aquatische Umwelt gelangen, als Botenstoffe Organismen erreichen und diese zu falschen Reaktionen veranlassen. Diese Störung wird als „anthropogenic Infochemical Effect“ bezeichnet.

Über einen Zeitraum von drei Jahren wurde für das Universitätsklinikum Freiburg (UKF) und die Friedrich-Husemann-Klinik (FHK) der Einkauf von Duftstoffen aus Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln bilanziert. Ausgewählte, am UKF verwendete Produkte wurden mit Festphasen-Mikroextraktion (Solid Phase Micro Extraction) (SPME), Gaschromatographie gekoppelt mit Flammenionisationsdetektor (GC-FID) und Gaschromatograph gekoppelt mit Massenspektrometer (GC-MS) auf die in ihnen enthaltenen Duftstoffe untersucht. Die gefundenen Duftstoffe wurden auf ihre biologische Abbaubarkeit und ihr Verhalten bei UV-Bestrahlung untersucht. Zusätzlich wurden die berechnete regionale Umweltkonzentration (Predicted Environmental Concentration) ($PEC_{regional}$) und, soweit Daten zur Toxizität vorlagen, auch der Risikoquotient (Risk Characterization Ratio) (RCR) berechnet.

Für das UKF war der Verbrauch pro Bett und Tag und die Abwasserkonzentration höher als an der FHK. Die Duftstoffe wurden bei beiden Klini-

ken über dieselben Produktgruppen eingetragen. Die Daten aus der Bilanzierung mit EUSES dagegen ergab für die meisten untersuchten Substanzen eine wesentlich geringere Umweltkonzentration. Keiner der Duftstoffe erreichte einen RCR über eins. In den Abbautests nach Norm 301D und 301F der Gemeinschaft für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (Organisation for Economic Co-operation and Development) (OECD) erwiesen sich einige Duftstoffe als nicht leicht biologisch abbaubar. Für den Duftstoff 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd konnten verschiedene Transformationsprodukte gefunden werden. Zwei dieser Transformationsprodukte konnten identifiziert und entsprechende Standards synthetisiert werden. Die Modellierung toxischer Effekte durch Programme, die quantitative Struktur-Wirkungs-Beziehung (Quantitative Structure-Activity Relationship) (QSAR) Berechnungen verwenden ergab, dass die Transformationsprodukte höhere Aktivitäten als die Ursprungssubstanz besitzen. Für einige der untersuchten Substanzen wurden Wirkschwellen für einen Infochemical Effect ermittelt. Keiner der Duftstoffe erreichte mit seinem $PEC_{regional}$ diese Wirkschwelle. Ein anthropogener Infochemical Effect kann aber nicht ausgeschlossen werden, da Daten zu Wirkschwellen nur für einzelne Organismen gefunden werden konnten.

Abstract

Besides optic and acoustic stimuli, information exchange between organisms often takes place through chemicals. These chemicals mark food sources, mating partners, enemies and much more. Chemicals, which are used for the exchange of information, are called infochemicals. The property of the chemical is called infochemical effect.

Many of the chemicals used as scents in products for cleansing, disinfection and personal care are also infochemicals. These scents are added into the products, in order to mask unwanted scents or enhance the result. Most of these products are introduced into the sewage system after proper usage. If these substances are not mineralized completely, they might end up in the aquatic environment and disturb information exchange in the environment. This effect is called the anthropogenic infochemical effect.

For two hospitals, data from the purchasing department regarding disinfection, cleansing and personal care products was analyzed regarding scents. Concentrations of scents in selected products were analyzed using solid phase micro extraction. Additionally, regional environmental concentrations and risk characterization ratios were calculated using EUSES. Found scents were tested for readily biodegradability and photolysis. Toxicity of transformation products were calculated using QSAR.

For the two investigated hospitals, calculated concentration of scents in the sewage was higher for the bigger hospital. Scents were introduced into the hospitals through the same product categories. Half of the scents did not pass the criteria for readily biodegradability. For three transformation products of 2(-4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyde, structures could be proposed and for two of these, structures could be validated synthesizing standards. Risk characterization ratios indicated no acute risk, but QSAR calculations predicted increased toxicity of the transformation products compared to parent compound. For no scent an acute anthropogenic infochemical effect could be found. Nevertheless, due to the scarce data regarding concentration for an infochemical effect, it

cannot be excluded.

Ergebnisse dieser Arbeit wurden in folgenden Medien veröffentlicht:

Poster auf der Internationalen Konferenz Xenowac 11.03.2009 bis 13.03.2009
Phaphos/Zypern

Buchkapitel: Bolek, Kümmerer; 2010; *Fate and Effects of Little Investigated Scents in the Aquatic Environment*; pp. 87-100; *Xenobiotics in the Urban Water Cycle*; Editoren: Fatta-Kassinos, Bester, Kümmerer; Springer, Heidelberg

Vortrag auf der EuCheMS in Nürnberg 2010; *Scents in Products of Everyday Use - Determination of Degradability and Dead End Transformation Products in the Aquatic Environment by Solid Phase Microextraction and LC-MS/MS*

Diese Arbeit wurde gefördert durch:

Franz-Daschner-Stipendium der viamedica Stiftung (2007 bis 2008)

Mittel des Bundesministeriums für Bildung und Forschung durch ein Promotionsstipendium der Friedrich-Naumann-Stiftung für die Freiheit (2009 bis 2010)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Chemische Kommunikation	1
1.2	Duftstoffe	5
1.3	Anthropogene Substanzen in der Umwelt	11
1.4	Untersuchte Duftstoffe	21
1.5	Risikobewertung	36
1.6	Analytik	42
1.7	Zusammenfassung und Fragestellung	45
2	Bilanzierung der Minimalmenge von Duftstoffen an zwei Kliniken	47
2.1	Ausgangsdaten und Methode	47
2.2	Ergebnisse der Bilanzierung	48
2.3	Diskussion der Bilanzierung	55
3	Messung von Produkten auf ihren Duftstoffgehalt	59
3.1	Durchgeführte Arbeiten	59
3.2	Experimentelles Vorgehen	59
3.3	Ergebnisse der Produktmessungen	62
3.4	Diskussion der Ergebnisse der Messungen	65
4	Berechnung der Abwasser- und Umweltkonzentration	67
4.1	Verwendete Ausgangsdaten und Methode	67
4.2	Ergebnisse der Konzentrationsberechnungen	70
4.3	Abschätzung der regionalen Umweltkonzentrationen	71
4.4	Diskussion der berechneten Konzentrationen	71
5	Transformation der Duftstoffe in der aquatischen Umwelt	75
5.1	Methoden und Material	75
5.2	Ergebnisse	90

5.3	Synthese und Aufreinigung einzelner Transformationsprodukte .	113
5.4	Untersuchung von Umweltproben	116
5.5	Diskussion der Ergebnisse der Abbautests	116
6	Risikobewertung	123
6.1	Ausgangsdaten und verwendete Modelle	123
6.2	Ergebnisse der Risikobewertung	124
6.3	Diskussion der Risikobewertung	128
7	Schlussfolgerungen	131
8	Anhang	151
8.1	Bilanzierung	152
8.2	Produktmessungen	174
8.3	Abbautests	199
8.4	Probenaufarbeitung	235
8.5	Anhang Risikobewertung	237
9	Eidesstattliche Versicherung	239

Abbildungsverzeichnis

1.1	Gliederung Botenstoffe	2
1.2	Verarbeitung von Botenstoffen	4
1.3	Moschusduftstoffe	7
1.4	Gesamtverbrauch Waschmittel	16
1.5	α -Amylzimtaldehyd	22
1.6	Benzylalkohol	22
1.7	Benzylsalicylat	23
1.8	2-(4-tert-Butylbenzyl)-propionaldehyd	23
1.9	Citral (links: Geranial, rechts Neral)	25
1.10	Citronellal	26
1.11	Citronellol	26
1.12	Cumarin	27
1.13	Farnesol	28
1.14	Geraniol	28
1.15	α -Hexylzimtaldehyd	29
1.16	7-Hydroxycitronellal	29
1.17	α -Jonon	30
1.18	Isoeugenol	31
1.19	α -Iso-methyl-ionon	31
1.20	Limonen	32
1.21	Linalool	34
1.22	2-Phenoxyethanol	35
2.1	Verteilung der der Artikel am UKF	49
2.2	Verteilung der Artikel mit Duftstoffen am UKF	49
2.3	Verteilung der Duftstoffe auf Produktkategorien am UKF	51
2.4	Verteilung der Artikel an der FHK	52
2.5	Verteilung der Artikel mit Duftstoffen an der FHK	53
2.6	Verteilung der Duftstoffe inkl. Parfüm FHK 2007	54

2.7	Verteilung der Duftstoffe exkl. Parfüm FHK 2007	54
3.1	Beispielchromatogramme der Produktmessungen	64
3.2	Verteilung der Duftstoffe UKF aus Messungen	65
5.1	Synthese Stufe 1	88
5.2	Synthese Stufe 2	88
5.3	Peakfläche von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd (links) und dem korrespondierenden Alkohol (rechts) während der Hydrolyse	95
5.4	Massenspektrum Hydrolyseprodukt	96
5.5	Massenfragmente Hydrolyseprodukt	96
5.6	Massenspektrum Photoprodukt	97
5.7	DOC UV-Photolyse 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd . . .	98
5.8	Verlauf UV-Photolyse 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd . .	99
5.9	Verlauf Photolyse 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd	99
5.10	UV/Vis LC Kontrolle Photolyse	101
5.11	UV/Vis LC Photolyse	101
5.12	LC-MS Chromatogramme der Xe-Photolyse EIC 235	102
5.13	LC-MS Chromatogramme der Xe-Photolyse EIC 311	102
5.14	LC-MS Chromatogramme der Xe-Photolyse EIC 282	103
5.15	Signal Transformationsprodukte PT-Xe 8 und PT-Xe 10	103
5.16	Signal Transformationsprodukte PT-Xe 1 und PT-Xe 2	104
5.17	Signal Transformationsprodukte PT-Xe 3 und PT-Xe 4	105
5.18	Strukturformel von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure	105
5.19	LC-HRMS CBT 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd	106
5.20	2-(4-tert-Butylbenzyl)propionol im CBT	107
5.21	Photolyse 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure	108
5.22	¹ H-NMR-Spektrum von p-Propyl-t-Butylbenzol in Deuteriochloroform	114
5.23	¹ H-NMR-Spektrum von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure in DMSO	115
5.24	¹³ C-NMR Spektrum von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure . .	116
5.25	LC-HRMS Umweltproben	117
8.1	Vergleich SPME Phasen	174
8.2	Vergleich Temperaturen SPME	175
8.3	Chromatogramme der Messungen von Apesin in Wasser gelöst .	178

8.4	Chromatogramme der Messungen von Apesin als Pulver	179
8.5	Chromatogramme der Messungen von Bübchen Cremebad	179
8.6	Chromatogramme der Messungen von Bübchen Shampoo	180
8.7	Chromatogramme der Messungen von Ecofix Scheuermilch	180
8.8	Chromatogramme der Messungen von Gloss-X-Press	181
8.9	Chromatogramme der Messungen von Incidin Perfect	181
8.10	Chromatogramme der Messungen von Into Sanitär	182
8.11	Chromatogramme der Messungen von LH34 in Wasser gelöst	182
8.12	Chromatogramme der Messungen von LH34 Pulver	183
8.13	Chromatogramme der Messungen von Neomat Star	183
8.14	Chromatogramme der Messungen von Octenisan	184
8.15	Chromatogramme der Messungen von Satine Brillant	184
8.16	Chromatogramme der Messungen von Sekusept	185
8.17	Chromatogramme der Messungen von Sensiva Waschlotion	185
8.18	Chromatogramme der Messungen von Seraman	186
8.19	Chromatogramme der Messungen von SR13	186
8.20	Chromatogramme der Messungen von SR13C	187
8.21	Chromatogramme der Messungen von Tapi Extract	187
8.22	Chromatogramme der Messungen von Terralin liquid	188
8.23	Chromatogramme der Messungen von Thermosept RKA gelöst in Wasser	188
8.24	Chromatogramme der Messungen von Thermosept RKA Pulver	189
8.25	Chromatogramme der Messungen von Thermosept RKI	189
8.26	Chromatogramme der Messungen des 50 ppm Standards	190
8.27	Chromatogramme der Messungen des 100 ppm Standards	190
8.28	Chromatogramme der Messungen des 150 ppm Standards	191
8.29	Chromatogramme der Messungen des 250 ppm Standards	191
8.30	Chromatogramme der Messungen des 500 ppm Standards	192
8.31	Kalibriergerade Amylzimtaldehyd	193
8.32	Kalibriergerade Butylphenyl Methylpropional	194
8.33	Kalibriergerade Citronellal	194
8.34	Kalibriergerade Citronellol	195
8.35	Kalibriergerade Hexylzimtaldehyd	195
8.36	Kalibriergerade Isoeugenol	196
8.37	Kalibriergerade α -Isomethyljonon	196

8.38	Kalibriergerade α -Jonon	197
8.39	Kalibriergerade Limonen	197
8.40	Kalibriergerade Linalool	198
8.41	Wiederfindung CPE	199
8.42	Wiederfindung flüssig/flüssig Extraktion	202
8.43	Verlauf des OECD 301D Testes mit Fiboxsensor von Amylzim- taldehyd	204
8.44	Verlauf des OECD 301F Testes von Amylzimtaldehyd	205
8.45	Verlauf des OECD 301D Testes mit Fiboxsensor von Butylphenyl Methylpropional	206
8.46	Verlauf des OECD 301F Testes von Butylphenyl Methylpropional	207
8.47	Verlauf des OECD 301D Testes mit Fiboxsensor von Citronellal	208
8.48	Verlauf des OECD 301F Testes von Citronellal	209
8.49	Verlauf des OECD 301D Testes von R-Citronellol (links) und S-Citronellol (rechts)	210
8.50	Verlauf des OECD 301F Testes von S-Citronellol	211
8.51	Verlauf des OECD 301F Testes von S-Citronellol	212
8.52	Verlauf des OECD 301D Testes von Cumarin	213
8.53	Verlauf des OECD 301F Testes von Cumarin	214
8.54	Verlauf des OECD 301D Testes von Hexylzimtaldehyd	215
8.55	Verlauf des OECD 301F Testes von Hexylzimtaldehyd	216
8.56	Verlauf des OECD 301D Testes von Hydroxycitronellal	217
8.57	Verlauf des OECD 301F Testes von Hydroxycitronellal	218
8.58	Verlauf des OECD 301F Testes von Hydroxycitronellal	219
8.59	Verlauf des OECD 301D Testes von α -Jonon	220
8.60	Verlauf des OECD 301F Testes von α -Jonon	221
8.61	Verlauf des OECD 301F Testes von α -Jonon	222
8.62	Verlauf des OECD 301D Testes von Isoeugenol	223
8.63	Verlauf des OECD 301F Testes von Isoeugenol	224
8.64	Verlauf des OECD 301D Testes von Isomethylionon	225
8.65	Verlauf des OECD 301F Testes von Isomethylionon	226
8.66	Verlauf des OECD 301F Testes von Isomethylionon	227
8.67	Verlauf des OECD 301D Testes von R-Limonen	228
8.68	Verlauf des OECD 301D Testes von S-Limonen	229
8.69	Verlauf des OECD 301F Testes von R-Limonen	230

8.70	Verlauf des OECD 301F Testes von R-Limonen	231
8.71	Verlauf des OECD 301F Testes von R-Limonen	232
8.72	Verlauf des OECD 301D Testes von Linalool	233
8.73	Verlauf des OECD 301F Testes von Linalool	234
8.74	Wiederfindung CPE	235
8.75	Wiederfindung flüssig/flüssig Extraktion	236

Tabellenverzeichnis

1.1	Allergene Duftstoffe	8
1.1	Allergene Duftstoffe	9
1.2	Historische Schadstoffe	14
1.3	Umrechnung Biowin in Abbauzeit	37
1.4	OECD Testhierarchie	41
2.1	Minimalmengen an Duftstoffen am UKF [g]	50
2.2	Geschätzte Minimalmenge Dufstoffe des FHK [g]	53
2.3	Geschätzte Duftstoffmenge pro Bett und Tag [μg]	55
3.1	Verbrauchsmaterialien	60
3.2	Verwendete Geräte	60
3.3	Duftstoffstandards	61
3.4	Temperaturprogramm für Gaschromatographie	62
3.5	Duftstoffmengen des UKF, aus den Produktmessungen hochgerechnet [kg]	63
4.1	Physikalische Parameter	69
4.2	Geschätzte Abwasserkonzentrationen der Kliniken ([ng/l])	70
4.3	Abwasserkonzentration des UKF, aus den Produktmessungen hochgerechnet [$\mu\text{g/l}$]	71
4.4	PEC _{regional} -Werte aus EUSES 2.1	72
5.1	Chemikalien für die Extraktionen	75
5.2	Chemikalien für die Flüssigchromatographie	77
5.3	Verwendete Gase	77
5.4	Eingesetzte analytische Geräte	78
5.5	Temperaturprogramm für Gaschromatographie	79
5.6	Massenspuren der einzelnen Duftstoffe	79
5.6	Massenspuren der einzelnen Duftstoffe	80

5.7	Lösemittelgradient für HPLC	81
5.8	Komponenten der Photoabbautests	82
5.9	Minerallösungen für die biologischen Abbautests	83
5.10	Komponenten des OECD-301D-Tests	84
5.11	Komponenten des OECD-301F-Tests	86
5.12	Chemikalien zur Synthese	86
5.13	Eduktmengen für die Synthese von p-Propyl-t-Butylbenzol	87
5.14	Umrechnung der BioWin-3-Ergebnisse in Abbautestergebnisse	89
5.15	Transformationsprodukte von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd	94
5.16	Parameter biologischer Abbau	109
6.1	Werte für RCR-Berechnung	124
6.2	Wirkkonzentrationen für die Berechnung eines anthropogenen Infochemical Effect	125
6.3	Verwendete Modelle für QSAR MCASE Ultra	126
6.4	RCR-Werte	127
6.5	Quotienten für den anthropogenen Infochemical Effect	127
6.6	Relevante Ergebnisse der QSAR-Modellierung mit MCASE Ultra	130
8.1	Verbrauchsmengen der untersuchten Produkte UKF	152
8.2	Zuordnung der Artikel des UKF zu den Kategorien	163
8.3	Verbrauchsmengen der untersuchten Produkte FHK	169
8.4	Berechnete Absolutmengen der Duftstoffe auf Kategorien inklusive Parfüm am UKF	171
8.5	Berechnete Absolutmengen der Duftstoffe auf Kategorien exklusive Parfüm am UKF	172
8.6	Berechnete Absolutmengen der Duftstoffe auf Kategorien inklusive Parfüm an der FHK	172
8.7	Berechnete Absolutmengen der Duftstoffe auf Kategorien exklusive Parfüm an der FHK	172
8.8	Häufigkeit der Nennung von Duftstoffen in Produkten der Uniklinik Freiburg (UKF) und Friedrich Husemann Klinik (FHK) sortiert nach der Häufigkeit am UKF im Jahr 2006	173
8.9	Gemessene Konzentrationen der Duftstoffe in den Reinigern des UKF in ppm 1	176

8.10	Gemessene Konzentrationen der Duftstoffe in den Reinigern des UKF in ppm 2	177
8.12	Ergebnisse des OECD 301D Abbautests mit ausgewählten Duftstoffen	199
8.13	Ergebnisse des OECD 301F Abbautests mit ausgewählten Duftstoffen	200
8.11	Zeitsegmente der GC-MS Messungen	203
8.14	Ergebnisse der QSAR Modellierung mit MCASE Ultra	237

Abkürzungsverzeichnis

ABS	Alkylbenzolsulfonsäuren
BfR	Bundesamt für Risikobewertung
CPE	Cloud Point Extraction
DIN	Deutsche Industrie Norm
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff (Diluted Organic Carbon)
DVB	Divinylbenzol
DVRH	Deutscher Verband der Riechstoff-Hersteller e.V.
EC₅₀	mittlere Effektkonzentration
EMA	European Medicines Agency
ERP	Unternehmensressourcenplanung (Enterprise Resource Planning)
ESI	Electrosprayionisation
ESIS	European Chemical Substance Information System
EU	Europäische Union
EUSES	European Union System for the Evaluation of Substances
FHK	Friedrich-Husemann-Klinik
GC-FID	Gaschromatographie gekoppelt mit Flammenionisationsdetektor
GLP	Gute Laborpraxis
GLV	Green Leaf Volatiles
GC	Gaschromatograph

GC-MS	Gaschromatograph gekoppelt mit Massenspektrometer
GC-MSMS	Gaschromatograph gekoppelt mit Tandemmassenspektrometer
IFRA	International Flavour and Fragrance Association
IUCLID	International Uniform Chemical Information Database
HERA	Human and Environmental Risk Assessment on ingredients of household cleaning products
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie (High Performance Liquid Chromatography)
HPVC	High Production Volume Chemical
HS	Headspace
LC	Flüssigchromatographie
LC₅₀	mittlere letale Konzentration
LC₁₀₀	absolut letale Konzentration
LC-HRMS	Flüssigchromatographie, gekoppelt mit hochauflösendem Massenspektrometer
LC-MS	Flüssigchromatograph gekoppelt mit Massenspektrometer
LAS	lineare Alkylsulfonate
LC-MSMS	Flüssigchromatograph gekoppelt mit Tandemmassenspektrometer
LOD	Nachweisgrenze (Limit of Detection)
LOQ	Bestimmungsgrenze (Limit of Quantification)
LPVC	Low Production Volume Chemical
MHC	Haupthistokompatibilitätskomplex (Main Histocompatibility Complex)
MITI	Jap. Ministerium für Internationalen Handel und Industrie (Ministry of International Trade and Industry)

NOEC	No Observed Effect Concentration
OECD	Gemeinschaft für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (Organisation for Economic Co-operation and Development)
PCB	polychlorierte Biphenyle
PCP	Körperpflegeprodukte (Personal Care Products)
PDMS	Polydimethylsiloxan
PEC_{regional}	berechnete regionale Umweltkonzentration (Predicted Environmental Concentration)
PNEC	Predicted No Effect Concentration
QRA	quantitative Risikobewertung (Quantitative Risk Assessment)
QSAR	quantitative Struktur-Wirkungs-Beziehung (Quantitative Structure-Activity Relationship)
QTOF	Quadrupol, gekoppelt mit Time-of-Flight-Massenspektrometer
RCR	Risikoquotient (Risk Characterization Ratio)
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals
RIFM	Research Institute für Fragrance Materials
SCCNFP	Scientific Committee for Consumer and Non Food Products
SCCP	Scientific Committee for Consumer Products
SCCS	Scientific Committee for Consumer Safety
SIM	Selected Ion Monitoring
SPE	Festphasenextraktion
SPME	Festphasen-Mikroextraktion (Solid Phase Micro Extraction)
TGD	Technical Guidance Document on Risk Assessment

Tabellenverzeichnis

UBA	Umweltbundesamt
UKF	Universitätsklinikum Freiburg
US-EPA	Umweltbehörde der Vereinigten Staaten von Amerika (United States Environmental Protection Agency)
UV	ultraviolett
VE-Wasser	vollentsalztes Wasser

1 Einleitung

1.1 Chemische Kommunikation

1.1.1 Botenstoffe

Ein Stoffwechsel führt zur Interaktion mit der Umwelt durch Aufnahme und Abgabe von chemischen Stoffen. Diese Form des Austauschs von Substanzen außerhalb der Zelle mit Substanzen innerhalb der Zelle wurde und wird auch zum Informationsaustausch eingesetzt. Bei Bakterien hat sich eine ursprüngliche Form der Kommunikation, das sogenannte Quorum-sensing erhalten (Taga und Bassler, 2003). Hierbei werden von den einzelnen Bakterienzellen sogenannte Autoindukter ausgeschieden. Erreichen diese Autoindukter eine bestimmte Konzentration, werden die Bakterien angeregt, Gene zu aktivieren, die erst in einer bestimmten Bakteriendichte sinnvoll sind, z.B. die Gene zur Bildung von lumineszierenden Substanzen bei *Vibrio fischerii*.

Mit zunehmender Komplexität der Organismen nahmen auch die Möglichkeiten des Informationsaustausches zu. Chemikalien, die für den Informationsaustausch eingesetzt werden, werden als Botenstoffe, englisch Infochemicals, bezeichnet. Botenstoffe beschränken sich nicht auf eine bestimmte Substanzklasse und entziehen sich damit einer chemischen Klassifizierung. Eine Möglichkeit, Botenstoffe zu systematisieren, ergibt sich aus ihrer Funktion. Abb. 1.1 bietet eine Übersicht, die sich an der Klassifikation nach Dicke und Sabelis (1988) und Sbarbati und Osculati (2006) orientiert und den Zusammenhang der verschiedenen Begriffe in Bezug auf Botenstoffe verdeutlicht.

Man unterscheidet grundlegend zwischen Hormonen, die innerhalb des Körpers wirken, und Semiochemikalien, die zwischen verschiedenen Individuen wirken. Bei den Semiochemikalien wird zwischen Pheromonen, die innerhalb einer Art wirken, und Allelochemikalien, die zwischen verschiedenen Arten wirken, differenziert. Bei den Allelochemikalien unterscheidet man je nach Nutznießer der Information zwischen Kairomonen, Allomonen und Synomonen.

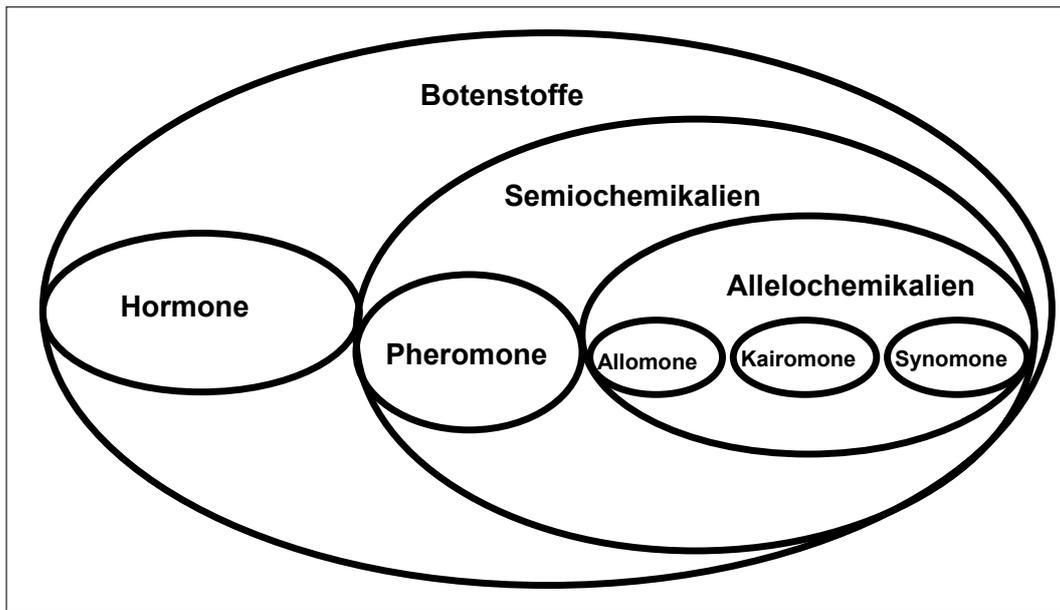


Abbildung 1.1: Verschiedene Arten von Botenstoffen, gegliedert nach Funktion

Kairomone nutzen nur dem Empfänger und nicht dem Sender (Ruther et al., 2002). Diese Substanzen werden häufig unbeabsichtigt vom Sender freigesetzt. Jäger verwenden sie, um Beute aufzuspüren. Haifische beispielsweise reagieren äußerst empfindlich auf Substanzen, die von verletzten Tieren freigesetzt werden (ReefQuest Centre for Shark Research, 2011). Beutetiere können anhand von Substanzen, welche von Jägern freigesetzt werden, erkennen, dass Räuber in der Nähe sind, und sich entsprechend anpassen. Bei Daphnien führen von Räubern freigesetzte Substanzen dazu, dass sie einen „Helm“ ausbilden, mit dem sie sich vor Räubern schützen (Hoverman, 2001).

Allomone sind Substanzen, die nur dem Sender dienen und nicht dem Empfänger. Zu diesen Stoffen gehören z.B. Repellents, die eine abstoßende Wirkung haben, z.B. das Sekret des Stinktiers.

Synomone schließlich sind Substanzen, die sowohl dem Sender als auch dem Empfänger einen Vorteil bringen. Klassische Synomone sind Blütenduftstoffe, die einerseits Insekten Nahrungsquellen signalisieren, andererseits den emittierenden Pflanzen Bestäuber anlocken. Ein weiteres Beispiel sind sogenannte Green Leaf Volatiles (GLV). Diese Substanzen werden von vielen Pflanzen emittiert, wenn grüne Pflanzenteile von pflanzenfressenden Insekten verletzt werden. GLV locken ihrerseits Räuber von pflanzenfressenden Insekten an und dienen damit dem Vorteil von Pflanzen und Räubern (Whitman und Eller, 1990).

Ein Nachteil dieser Klassifikation ist, dass dieselbe Substanz für verschiedene Organismen unterschiedliche Funktionen haben kann und damit u.U. in mehreren Klassen auftaucht. Blütenduftstoffe können sowohl als Synomone gesehen werden, wenn man die Rolle als Botenstoff für Bestäuber in Betracht zieht, aber auch als Kairomone, wenn man einen Organismus betrachtet, der sich von Nektar ernährt, aber nicht als Bestäuber fungiert, und sogar als Allomone im Zusammenhang mit Orchideen der Gattung *Ophrys*, die Duftstoffe freisetzen, die Pheromonen von Bienen ähneln und damit als Bestäuber Drohnen anlocken, die wiederum keinen Vorteil aus der Bestäubung der Blüte ziehen.

Organismen haben sehr empfindliche Organe entwickelt, um Botenstoffe wahrzunehmen. Von dem Pheromon Bombykol, einem Pheromon des Seidenspinners *Bombyx mori*, genügen schon einzelne Moleküle, um eine Reaktion des Seidenspinnermännchens auszulösen (Butenandt et al., 1959). Viele Jäger, z.B. Haie, besitzen, analog zum menschlichen dreidimensionalen Sehen, einen dreidimensionalen Geruchssinn und können Duftfährten wahrnehmen und damit die Beute zielgerichtet verfolgen (ReefQuest Centre for Shark Research, 2011).

Die Verarbeitung von Reizen aus der Umwelt ist häufig eine Kette, in der verschiedene Botenstoffe eingesetzt werden. Ein Beispielschema zeigt Abb. 1.2. Externe oder interne Faktoren ① führen dazu, dass bestimmte Botenstoffe ② freigesetzt werden. Diese Botenstoffe werden von einem Zielorganismus ③ aufgenommen. In der Reizweiterleitung ④ werden weitere interne Botenstoffe verwendet, die schließlich in eine Reaktion ⑤ des Ziels auf den Reiz münden. Die Mechanismen der Reizverarbeitung bei Säugetieren wird unter anderem von Dulac und Torello (2003) und Bhutta (2007) ausführlich besprochen. Die Palette der dabei verwendeten internen Botenstoffe ist unüberschaubar und soll hier nicht weiter diskutiert werden.

Neben der Identität der Botenstoffe sind auch die Konzentration und die Kombination mit anderen Botenstoffen entscheidend für die Reaktion. So wird bei Mäusen neben den grundsätzlichen Informationen über Geschlecht und Paarungsbereitschaft auch noch der Haupthistokompatibilitätskomplex (Main Histocompatibility Complex) (MHC) durch verschiedene Stoffe im Urin abgebildet (Dulac und Torello, 2003). Dieser MHC gibt Aufschluss über die genetische Ähnlichkeit des Individuums und damit u.a. seine Immunausstattung. Bei der Paarung werden Individuen bevorzugt, die einen möglichst vom eigenen abweichenden MHC besitzen. Das Ziel besteht in einer möglichst vielseitigen

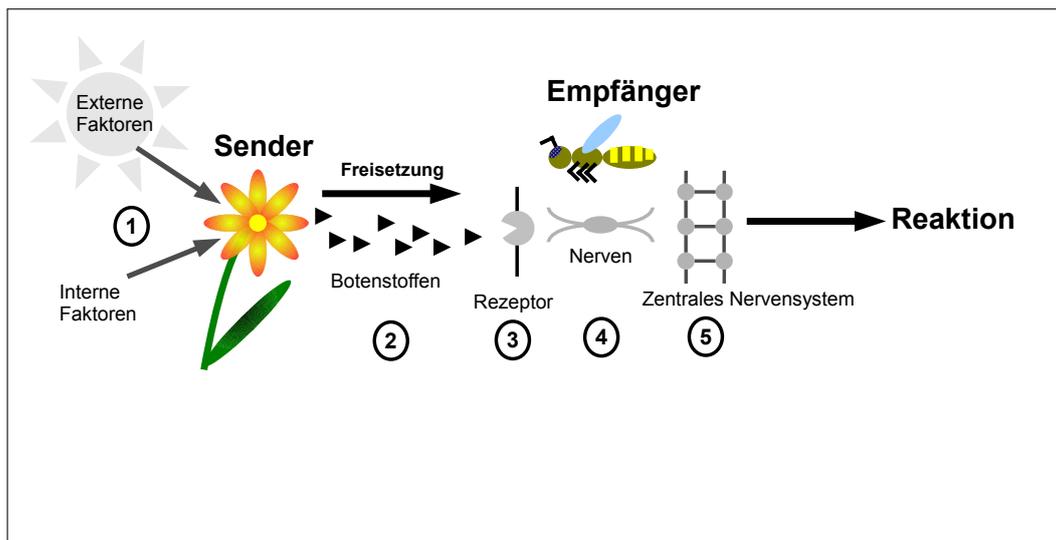


Abbildung 1.2: Verarbeitung von Reizen durch Botenstoffe; 1: Auslöser; 2: Freisetzung; 3: Aufnahme; 4: Reizweiterleitung; 5: Reizverarbeitung

Immunausstattung des Nachwuchses.

Neben dem eigenen Körper werden im Tierreich aber auch noch andere Quellen für Botenstoffe erschlossen. Drohnen der Gattung *Euglossini* sammeln von verschiedenen Orchideen flüchtige Stoffe (Schiestl und Roubik, 2003). Der Zweck ist noch nicht geklärt. Männliche Fledermäuse der Gattung Sackfledermäuse, z.B. die Art *Saccopteryx bilineata*, haben spezielle Einstülpungen an den Flügeln, in denen sie verschiedene eigene Körperflüssigkeiten sammeln und durch Bakterien abbauen lassen (Voigt und von Helversen, 1999). Die entstehenden Duftstoffe werden für die Werbung von Weibchen verwendet.

1.1.2 Anthropogene Botenstoffe

Auch Menschen tauschen über Botenstoffe Informationen aus. In Untersuchungen in US-amerikanischen Studentenwohnheimen konnte beobachtet werden, dass sich die Ovulationszyklen von Frauen, die viel Zeit miteinander verbringen, mit der Zeit synchronisieren (McClintock, 1971). Es wird vermutet, dass flüchtige Substanzen dieses Phänomen auslösen.

Eine schon recht häufig untersuchte menschliche Pheromon-Gruppe sind die 16-Androstene. Es wird vermutet, dass diese Substanzen durch mikrobielle Dehydrierung aus Testosteron entstehen (Dorfman, 1961; Gower et al., 1986). In verschiedenen Untersuchungen konnten Wirkungen dieser Androstene auf Men-

schen nachgewiesen werden. In einem Experiment, in dem Stühle in einem Wartenraum mit Androstenon besprüht wurden, konnte ein signifikanter Unterschied im Verhalten von Frauen und Männern in der Auswahl der Stühle gefunden werden (Kirk-Smith und Booth, 1980). Während Männer die so behandelten Stühle eher mieden, setzten sich Frauen bevorzugt auf diese Stühle. Frauen, die über Nacht mit Androstenol beduftet wurden, zeigten am darauffolgenden Tag signifikant mehr und intensivere soziale Kontakte als Frauen ohne diese Beduftung (Cowley und Brooksbank, 1991).

Untersuchungen von Schweiß von Studenten vor Prüfungen zeigten, dass Prüfungsangst sich im Geruch des Schweißes niederschlägt (Prehn-Kristensen et al., 2009). In dieser Studie wurden von Studenten, die vor einer mündlichen Prüfung standen, Schweißproben entnommen. Testpersonen rochen an diesen Proben und wurden danach zu ihren Eindrücken gefragt. Keine der Testpersonen konnte bewusst einen Unterschied zwischen den Schweißproben von Prüfungsstudenten und denen einer Kontrollgruppe machen. Untersuchungen der Hirnaktivität zeigten aber, dass beim „Prüfungsschweiß“ Gehirnareale aktiviert wurden, die auch für Empathie verantwortlich sind.

Bei dieser hohen Komplexität des Zusammenspiels verschiedener Faktoren sind auch Fehlinterpretationen möglich. Zum Beispiel wurden bei menschlichem Sperma verschiedene Chemorezeptoren nachgewiesen, deren Funktion unbekannt ist. Für einen davon, den hOR17-4, konnte nachgewiesen werden, dass er auf den Duftstoff Burgeonal reagiert und von Undecanal gehemmt wird (Spehr et al., 2003). Dies wurde dahingehend interpretiert, dass das menschliche Ovar einen ähnlichen Duftstoff freisetzt und damit die Spermien im weiblichen Genitaltrakt leitet. In späteren Studien erwies sich dann allerdings, dass der Duftstoff Burgeonal nicht über den olfaktorischen Signalweg verarbeitet wird, sondern direkt auf die Aktivität der Kalziumkanäle wirkt (Brenker et al., 2012).

1.2 Duftstoffe

Abgesehen von den körpereigenen Stoffen hat sich der Mensch weitere Quellen für Duftstoffe erschlossen (Emsey, 2003). Inwieweit Grabbeigaben in Form von Blüten bei Steinzeitmenschen schon des Duftes wegen verwendet wurden, kann nicht mehr nachvollzogen werden. Aber welche Bedeutung Duftstoffe für den Menschen haben, zeigt sich daran, dass in fast allen Zivilisationen riechende

Öle sowohl im zeremoniellen als auch im privaten Bereich verwendet wurden. Im Alten Ägypten wurden duftende Stoffe bei der Mumifizierung verwendet. In der Bibel wird neben Gold und Myrrhe auch Weihrauch als Gabe der Weisen aus dem Morgenland genannt. Auch im antiken Rom und im mittelalterlichen Europa wurden Geruchsstoffe im rituellen (z.B. Weihrauch) als auch im privaten Bereich (Parfüm) verwendet. Allerdings war man dabei immer auf natürliche Quellen angewiesen.

Mit dem Beginn der Synthesechemie ergab sich eine neue Quelle für Duftstoffe, da diese jetzt zielgerichtet hergestellt werden konnten. Zusätzlich verbesserten sich die Methoden der Extraktion aus dem Naturmaterial, so dass wesentlich mehr und günstigere Duftstoffe zur Verfügung gestellt werden konnten. Der Kreis schließt sich mit der Entdeckung, dass Menschen ebenfalls Eiweiße des MHC wahrnehmen und für sich selbst Duftstoffe auswählen, die dem eigenen MHC entsprechen (Milinski et al., March 22, 2013).

1.2.1 Quellen und Regelung

Es sind insgesamt ca. 10.000 verschiedene Substanzen bekannt, die als Duftstoffe eingesetzt werden könnten. Von diesen werden allerdings nur ca. 3.000 Substanzen für Kosmetikprodukte, Waschmittel und Reinigungsmittel verwendet. Wie bei den Botenstoffen auch, so kann man hier keine klaren chemischen Klassifikationen einführen. Bei den Anwendern fasst man die Duftstoffe meistens nach ihrem Geruch in verschiedene Klassen zusammen, wie floral (z.B. Linalool) oder holzig (z.B. Boisambre forte).

Einige der verwendeten Duftstoffe stammen aus natürlichen Quellen. So werden viele Terpene und Terpenoide verwendet, wie Limonen aus Orangenschalen. Auch werden sehr hochwertige Duftstoffe, wie z.B. Rosenöl, nach wie vor aus Naturprodukten gewonnen. Um allerdings dem hohen Bedarf heutzutage gerecht zu werden, ist es häufig sinnvoll, Duftstoffe synthetisch herzustellen und damit die natürlichen Quellen zu schonen. Vor allem bei Moschusdüften ist man hier schon sehr weit. Aber auch für florale Düfte, wie z.B. Maiglöckchen, gibt es gute synthetische Alternativen zum Naturprodukt. Synthetische Duftstoffe haben dabei u.U. nur den Duft mit dem ursprünglichen Stoff gemein, zeigen aber eine andere chemische Struktur. Ein Beispiel sind auch hier synthetische Moschusduftstoffe mit dem natürlichen Duftstoff Muscon und den synthetischen polycyclischen Moschusduftstoffen, z.B. Tonalid, oder den Nitromoschusverbin-

dungen, z.B. Moschusxylool (Abb. 1.3).

In vielen Fällen ist eine Abgrenzung, ab welcher Konzentration ein Stoff als Duftstoff eingesetzt wird, nur schwer zu treffen. Bei der Auswahl von Substanzen für ein Parfüm kommen nicht nur Substanzen mit Geruch zur Anwendung, sondern auch „nicht riechbare“ Substanzen, da durch die Kombination verschiedener Substanzen die Wahrnehmung des Einzelduftes geändert werden kann. Zusätzlich werden Stoffe verwendet, die bestimmte Komponenten unterdrücken, maskieren oder herausstellen und helfen, dass die flüchtigen Anteile nicht zu schnell verdampfen und das Parfüm seinen Geruch lange nach der Anwendung behält.

Der Einsatz von Duftstoffen in Produkten des täglichen Bedarfs ist in der Europäischen Union (EU) einheitlich geregelt. Für Reiniger wird die Detergenzienrichtlinie (Abl. EU, 2004a), für Kosmetika die Kosmetikrichtlinie (ABL EWG, 1976) angewendet. Wissenschaftliche Beratung für den Bereich der persönlichen Bedarfsgegenstände wird durch das Scientific Committee for Consumer Safety (SCCS) gegeben, das seit 2009 die Funktionen des Scientific Committee for Consumer Products (SCCP) eingenommen hat, welches wiederum der Nachfolger des Scientific Committee for Consumer and Non Food Products (SCCNFP) war. Das SCCNFP befasste sich 1999 mit dem Problem der allergenen Wirkung von bestimmten Duftstoffen und gab eine Empfehlung, welche Duftstoffe aufgrund ihres allergenen Potentials auf den Verpackungen ausgewiesen werden sollten (SCCNFP, 1999). Diese Empfehlung wurde bei der Überarbeitung der Kosmetikrichtlinie 2003 umgesetzt, so dass 26 Duftstoffe mit einem allergenen Potential im Anhang III aufgeführt werden. Zusammengefasst gilt für diese Duftstoffe die Regelung, dass sie angegeben werden müssen, wenn ihre Konzentration in Leave-on-Produkten, z.B. Handcreme, 0,001% und in Rinse-off-Produkten, z.B. Shampoo, 0,01% übersteigen. Andere Duftstoffe bzw. Duft-

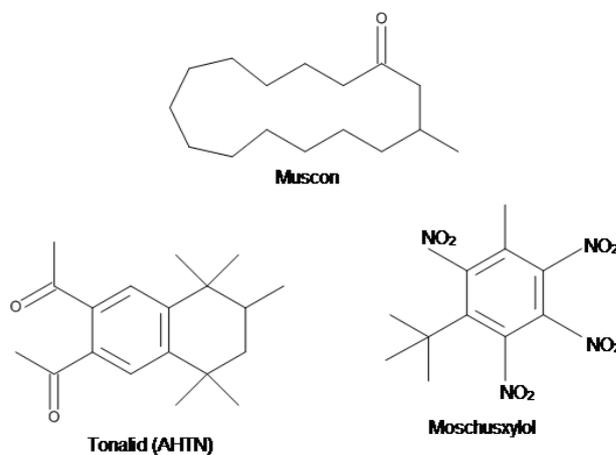


Abbildung 1.3: Natürlicher Moschusduftstoff und synthetische Moschusduftstoffe

1 Einleitung

stoffe unter den angegebenen Mengen werden unter der Sammelbezeichnung Parfüm oder Duftstoffe auf der Inhaltsangabe vermerkt, ohne dass die einzelnen Substanzen selbst genannt werden müssen. Diese Substanzen sind in Tab. 1.1 aufgeführt. Derzeit ist eine Überarbeitung und Neubewertung der in Kosmetika verwendeten Duftstoffe im Gange, wobei primär die Gesundheit des Verbrauchers berücksichtigt wird (SCCS, 2012). Abgesehen von diesen allergenen Substanzen wurden einzelne Duftstoffe auch schon komplett als Zusatzstoff in Kosmetika verboten, so z.B. 2-Hexylidenecyclopentanon und 6-Methyl-3,5-heptadien-2-on (SCCNFP, 2000, 2003). Diese Verbotliste wird in Zusammenarbeit mit der International Flavour and Fragrance Association (IFRA) zusammengestellt und bei Bedarf erweitert.

In der Detergenzienrichtlinie ist geregelt, dass Duftstoffe angegeben werden müssen, wenn sie auf der Allergenliste des SCCP aufgeführt sind und wenn ihre Konzentration bei Abfüllung 0,01 Gew% übersteigt (ABl. EU, 2004a).

Tabelle 1.1: Duftstoffe, die ab bestimmten Mindestmengen genannt werden müssen

Deutscher Name	CAS RN	INCI Name
Anisalkohol	105-13-5	Anise Alcohol
Amylzimtaldehyd	122-40-7	Amyl Cinnamal
Amylzimtalkohol	101-85-9	Amyl Cinnamyl Alcohol
Benzylalkohol	100-51-6	Benzyl Alcohol
Benzylbenzoat	120-51-4	Benzyl Benzoate
Benzylsalicylat	118-58-1	Benzyl Salicylate
Benzylcinnamat	103-41-3	Benzyl Cinnamate
2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd	80-54-6	Butylphenyl Methylpropional (Lilial®)
Citronellol (Rac. Gemisch)	106-22-9	Citronellol
Citral	5392-40-5	Citral
Cumarin	91-64-5	Coumarin
Eugenol	97-53-0	Eugenol
Farnesol	4602-84-0	Farnesol
Geraniol	106-24-1	Geraniol

Tabelle 1.1: Duftstoffe, die ab bestimmten Mindestmengen genannt werden müssen

Deutscher Name	CAS RN	INCI Name
α -Hexylzimtaldehyd	101-86-0	Hexyl Cinnamal
7-Hydroxycitronellal	107-75-5	7-Hydroxycitronellal
4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl) cyclohex-3-encarbaldehyd	31906-04-4	Hydroxyisohexyl 3-Cyclohexene Carboxaldehyde (Lyr ^{al} ®)
Isoeugenol	97-54-1	Isoeugenol
α -Isomethylionon	127-51-5	α -Isomethylionone
Linalool	78-70-6	Linalool
(R)-(+)-Limonen	5989-27-5	Limonene
Methylheptincarbonat	111-12-6	Methyl 2-Octinoate
Zimtaldehyd	104-55-2	Cinnamal
Zimtalkohol	104-54-1	Cinnamyl Alcohol
Eichenmoosextrakt	90028-68-5	Evernia Prunastri Ex- tract
Baummoosextrakt	90028-67-4	Evernia Furfuracea Ex- tract

Neben der staatlichen Regelung gibt es noch die Regelung durch die Riechstoffhersteller. In Deutschland ist dies der Deutscher Verband der Riechstoffhersteller e.V. (DVRH) (DVRH, 2011). Dieser Verband repräsentiert nach eigenen Angaben 85% der in Deutschland ansässigen Riechstoffhersteller. Er vertritt die Interessen der Hersteller gegenüber der Bundesregierung und gegenüber der EU, wofür Büros in Bonn und Brüssel unterhalten werden. Es bestehen enge Kontakte zum Deutschen Verband der Aromaindustrie (DVAI) und zum Industrieverband Körperpflege und Waschmittel (IKW). International ist der DVRH Mitglied in der IFRA, deren Guidelines und Regularien er sich vollumfänglich unterwirft.

Die IFRA ist die weltweite Vertretung von Duftstoffherstellern (IFRA, 2011a). Ihr gehören die Landesverbände von Australien (FFAANZ), Brasilien (ABIFRA), Kolumbien (CISF), Indonesien (AFFI), Japan (JFFMA), Mexiko (ANFPA), Singapur (FFAS), USA (IFRA North America) und Europa (IFRA Europe)

an. In Europa sind Mitglieder die Verbände aus Deutschland (DVRH), Frankreich (PRODAROM), Italien (Federchimica Assospecifici), den Niederlanden (NEA), Spanien (AEFAA), Schweiz (SFFIA), Türkei (AREP) und dem Vereinigten Königreich (BFA). Neben diesen Landesverbänden gibt es noch Firmen, die direkt Mitglieder der IFRA sind. Dies sind Firmenich, Givaudan, International Flavors & Fragrances, Robertet, Symrise und Takasago International. Laut eigenen Angaben repräsentiert die IFRA Firmen mit einem Jahresumsatz von 8 Milliarden US-Dollar.

An die IFRA angeschlossen ist das Research Institute für Fragrance Materials (RIFM) (RIFM, 2011). Es wurde 1966 gegründet, um die sichere Verwendung von Duftstoffen zu gewährleisten. Das RIFM führt Untersuchungen über die Wirkung der verwendeten Duftstoffe durch und gibt die Ergebnisse an die IFRA weiter. Die IFRA formt daraus den sogenannten Code of Practice und Richtlinien, an die sich die Mitglieder halten sollen. Von den Mitgliedern bekommt das RIFM Daten zu verwendeten Duftstoffen und eingesetzten Mengen.

Richtlinien sind nach aktuellem Stand (März 2013) für 186 verschiedene Duftstoffe vorgegeben. Für 85 Substanzen ist der Einsatz als Duftstoff von der IFRA verboten. Dies bedeutet, dass diese Stoffe nicht als Duftstoff verwendet werden dürfen. Als Verunreinigungen aus dem Herstellungsprozess oder als Nebenprodukt aus den natürlichen Vorkommen in Ölen sollten sie so gering wie möglich gehalten werden. Für manche Substanzen werden Maximalgrenzen im Endprodukt vorgegeben (z.B. für Benzol 1 ppm) (IFRA, 2006, 2011b).

Bei weiteren 15 Substanzen ist der Einsatz an bestimmte Spezifikationen gebunden. Dies bedeutet, dass bei der Produktion gewisse Auflagen erfüllt werden sollen, um die Konzentration von schädlichen Nebenprodukten zu verringern. Beispielsweise soll bei der Herstellung von Limonen darauf geachtet werden, dass ein bestimmtes Peroxidlevel nicht überschritten wird, was ggf. durch den Zusatz von Antioxidantien erreicht wird. Für Mischungen aus natürlichen Quellen, z.B. Birkenholzpyrolysat, werden ebenfalls Angaben zu den verwendeten Arten und Maximalkonzentrationen bestimmter Stoffe gemacht.

Schließlich gibt es noch 86 Duftstoffe, deren Gebrauch auf bestimmte Anwendungen und /oder Maximalkonzentrationen beschränkt ist. 18 Substanzen wurden ohne quantitative Risikobewertung (Quantitative Risk Assessment) (QRA) klassifiziert. Hierzu gehören 13 phototoxische Substanzen, zwei kanzerogene Substanzen und drei Substanzen, für die nicht explizit angegeben wird, weswe-

gen sie nicht verwendet werden sollen. Der Einsatz der restlichen 68 Substanzen wurde aufgrund von QRA Berechnungen beschränkt.

Mitglieder der IFRA sind gehalten, sich an den Code of Practice zu halten (IFRA, 2006). Ob er befolgt wird, wird in Tests anhand von Stichproben aus dem Handel untersucht, die von der IFRA ausgerichtet werden. Wenn sich ein Mitglied nicht an den Code of Practice hält, wird dies der IFRA gemeldet. Weiter gehende Maßnahmen werden nicht beschrieben.

1.3 Anthropogene Substanzen in der Umwelt

1.3.1 Eintrag und Verhalten in der Umwelt

Seit der Industrialisierung hat sich die Menge und Art der durch den Menschen in die Umwelt eingetragenen Substanzen sehr verändert. Waren es in der Zeit vor der Industrialisierung primär Fäkalien von Mensch und Tier, die die Umwelt belasteten, kommen seit dem 19. Jahrhundert immer mehr synthetische Substanzen dazu.

Die Abfälle der entstehenden chemischen Industrie wurden, wie alle Abfälle in den Jahrhunderten zuvor, einfach in den nächsten Fluss „entsorgt“. Man vertraute auf die Selbstreinigungskraft der Flüsse und den Verdünnungseffekt. Die BASF z.B. leitete in ihrer Anfangszeit Ende des 19., Anfang des 20. Jahrhunderts die bei der Fuchsinherstellung anfallende Arsensäure einfach in den Rhein (von Hippel, 2003). Maßnahmen zum Schutz der Umwelt waren primär dem Anwohnerschutz und der Fischereiwirtschaft geschuldet (Brüggemeier, 2001). Nach dem Anwohnerschutz kamen dann im Laufe des 20. Jahrhunderts der Schutz des Trink- und Brauchwassers in den Fokus und schließlich der Schutz der Umwelt.

In der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts wurde durch zwei Weltkriege und die dazwischenliegende Rezession der Schutz der Umwelt in den Hintergrund gerückt. Die Problematik anthropogener Stoffe in der Umwelt zeigte sich dann aber in den 60er Jahren, als verzweigte Alkylbenzolsulfonsäuren (ABS), z.B. Tetrapropylbenzolsulfonsäure, in großen Mengen als Tenside in Waschmitteln eingesetzt wurden (Fabry, 1991). Da verzweigte ABS nur schlecht biologisch abbaubar sind, passierten sie die Kläranlagen, ohne nennenswert eliminiert zu werden, und wurden direkt in die Flüsse eingetragen. Dort kam es zu Schaumbirgen, die jedem eindeutig zeigten, dass das Gewässer verschmutzt war. Als

Folge wurde in Deutschland 1961 im Gesetzblatt Nr. 72 das „Gesetz über Detergenzien [sic] in Wasch- und Reinigungsmitteln“ veröffentlicht, in dem die Verwendung von schwer abbaubaren Substanzen als Detergenzien verboten wurde (BGBI., 1961). In anderen Ländern, in denen ebenfalls verzweigte ABS eingesetzt wurden, blieben Schaumberge aus. Dies lag unter anderem daran, dass in diesen Ländern ein höherer Anteil der Haushalte an eine Abwasserbehandlung angeschlossen war und die Verweilzeit in der Kläranlage länger war (Metzger, 1960).

Weitere Aufmerksamkeit wurde den anthropogenen Stoffen in der Umwelt durch das Buch „Der stumme Frühling“ von Rachel Carson 1962 zuteil (Carson, 1962). Darin werden die Auswirkungen von damals noch sehr gebräuchlichen und häufig verwendeten Insektiziden, z.B. Dieldrin, auf die Umwelt in einer allgemein verständlichen Sprache geschildert. Es war eine der Keimzellen der Umweltschutzbewegung in den 70er Jahren. Mit den Fortschritten in den Untersuchungsmethoden der analytischen Chemie wurde auch das Wissen über Verbleib und Transport von Substanzen in der Umwelt größer. Mitte der achtziger Jahre wurde der Begriff des „persistent organic pollutant“ in Zusammenhang mit der Forschung um polychlorierte Biphenyle (PCB) und DDT eingeführt (Addison und Brodie, 1973; Bowes und Jonkel, 1975). Diese Stoffgruppen und ihr Verhalten, Transport und Abbau dominierten die Untersuchungen in der Folgezeit. Beispielsweise zeigten die Untersuchungen durch Prof. Ballschmiter, dass schwer abbaubare Substanzen sich mit der Zeit ubiquitär über die Welt verbreiten und noch nach dem Produktionsstop für lange Zeit in der Umwelt nachweisbar bleiben (Buchert et al., 1982; Mössner und Ballschmiter, 1997). Zusätzlich wurde die Bioakkumulation in der Nahrungskette aufgezeigt (Froescheis et al., 2000). Diese Untersuchungen waren eine der Grundlagen für die Stockholmer Konvention 2001 und das endgültige Verbot von PCB in Europa im Jahr 2004 (ABl. EU, 2004b).

Die Ergebnisse aus der PCB-Problematik öffneten die Augen für weitere mögliche Schadstoffe. Es zeigte sich, dass alle Substanzen das Potential haben, längerfristig zu Schäden in der Umwelt zu führen. Ein zusätzliches Problem besteht darin, dass Substanzen nach ihrer Nutzung weiter reagieren können. Hierbei bilden sich sogenannte Transformationsprodukte, deren Eigenschaften in den meisten Fällen vollkommen unbekannt sind (Belfroid et al., 1998; Kümmerer, 2009). Bei den Pflanzenschutzmitteln wurde dieses Problem schon adres-

siert. Hier wird für die Zulassung eine Bewertung des Umweltverhaltens des Wirkstoffes und aller Transformationsprodukte mit einer Mindestkonzentration von 5% gefordert. Gleichzeitig wird in der EG-Trinkwasser-Richtlinie 98/83/EG in Anhang I Teil B Anmerkung 6 ausgeführt: „Pestizide bedeutet ... organische Insektizide, ... Herbizide, ... Fungizide, und *die entsprechenden Metaboliten* ...“.

Aus den Erfahrungen der letzten Jahrzehnte können Voraussetzungen ermittelt werden, unter denen ein Stoff zu einem Schadstoff wird. Er muss eine Auswirkung auf Organismen haben, in größeren Mengen eingetragen werden, als er mineralisiert werden kann, und/oder bioakkumulierbar sein. Diese Kriterien werden auch zur Einstufungen von Stoffen mit unbekanntem Schadpotential verwendet. Für die Einstufung in Wassergefährdungsklassen muss ein Basisdatensatz von jeweils mindestens einem Test auf Toxizität am Säuger, aquatische Toxizität, biologische Abbaubarkeit und Bioakkumulationspotential durchgeführt werden (UBA, 2008). Auch die Kriterien in der Aarhuser Übereinkunft für die Einstufung einer Substanz als POP sind Transport und Abbau, Bioakkumulierbarkeit und Toxizität (UNECE, 1998).

In Tab. 1.2 wurden diese Kriterien auf ausgewählte Beispiele angewendet. Als Vergleich für einen nicht kritischen Schadstoff werden lineare Alkylsulfonate (LAS), die Nachfolger der verzweigten ABS, herangezogen. Hier ist zu erkennen, dass eine erhöhte Toxizität nicht kritisch ist, wenn der Stoff schnell genug abgebaut wird und nicht bioakkumuliert.

Mit diesem System können Vorfälle nachvollzogen werden, in denen Substanzen in der jüngeren Vergangenheit in biologische Systeme eingetragen wurden und dort Schaden verursachten. Auf dem indischen Subkontinent sind die Populationen von Altweltgeiern an den Rand des Aussterbens geraten. Als Ursache wurde der Eintrag von Diclofenac in die Umwelt ausgemacht (Green et al., 2004; Bombay Natural History Society, 02.2012). Seit den 90er Jahren wurde Diclofenac auf dem indischen Subkontinent als Veterinärarzneimittel zugelassen und eingesetzt. Verendeten die behandelten Tiere, wurden die Tierkadaver nicht zentral entsorgt und vernichtet. Stattdessen wurden die Tierkadaver in die Wildnis gebracht und dort von Geiern gefressen. Da Diclofenac nicht schnell genug abgebaut wird, nahmen es die Geier mit den Kadavern auf. Was man bis dato noch nicht wusste, war, dass Diclofenac schon in geringen Mengen giftig für Altweltgeier ist. Damit waren die Kriterien Abbaubarkeit und Schadwirkung ausreichend erfüllt, um eine Katastrophe zu verursachen (BirdLife Internatio-

nal, 2004).

Tabelle 1.2: Historische Schadstoffe, ihre Wirkung und ihre Abbaubarkeit

Schadstoff	Abbaubarkeit	Schadwirkung	Bioakkumulation
Arsenreste aus Fuchsinherstellung	nicht abbaubar	toxisch für Organismen	gering
DDT	gering	toxisch für Insekten	hoch
TPS	gering	in hohen Mengen toxisch für Wasserorganismen	gering
PCB	gering	nur geringe akute Toxizität, endokrine Wirkung	hoch
Arzneimittel	stoffabhängig	auf biologische Wirkung hin optimiert	stoffabhängig
LAS	hoch	toxisch für Wasserorganismen	gering

Wenn man diese Kriterien auf andere Stoffe anwendet, können mögliche Risikostoffe identifiziert werden, bevor ein Schaden eingetreten ist. Ein Beispiel ist der Einsatz von Antibiotika in der Aquakultur (Cabello, 2006). Um bei der Zucht von Garnelen und Fischen die Verluste durch Krankheiten zu verringern, werden hier präventiv Antibiotika zusammen mit dem Futter gegeben. Nicht verbrauchte Antibiotika werden aus den Zuchtbehältern ausgewaschen und gelangen so in die Umwelt (Qian et al., 2012). Antibiotika sind auf eine Wirkung gegen Bakterien hin entwickelt worden, d.h., sie werden auch in der Umwelt eine Wirkung auf Bakterien haben. Wenn sie nun nicht schnell genug abgebaut werden, können verschiedene Effekte auftreten, z.B. Entwicklung von Resistenzen gegenüber diesen Antibiotika (Gao et al., 2012).

Ein anderes Beispiel ist der Einsatz von Nanopartikeln, die technisch schon eingesetzt und somit auch in die Umwelt eingetragen werden. Da es sich bei vielen Nanopartikeln um anorganische Substanzen, z.B. Siliziumdioxid oder Silber, handelt, kann von einer geringen Abbaubarkeit ausgegangen werden. Zusätzlich haben sie andere Eigenschaften als die Makropartikel, so dass eine Schädigung nicht ausgeschlossen werden kann. Daraus ergibt sich für technische Nanopartikel ein unbekanntes Schädigungspotential, dessen Vorbeugung in den letzten Jahren Thema öffentlicher Ausschreibungen war, z.B. das Nanonature-Programm des BMBF.

1.3.2 Duftstoffe als Schadstoffe

Eintrag und Abbau

Duftstoffe werden in vielen Konsumprodukten eingesetzt, um unerwünschte Gerüche zu maskieren oder zu übertünchen oder um gewünschte Gerüche freizusetzen, die wiederum zu einem entsprechenden Verhalten des Konsumenten führen (Knoblich et al., 2003). Neben einzelnen Produkten können auch Räume und ganze Gebäude parfümiert werden. Ein Beispiel hierfür sind Zugtoiletten in Regionalbahnen oder transportable Toilettenhäuschen, die mit Duftspendern ausgerüstet sind (persönliche Beobachtung). Aber auch Verkaufsräume werden beduftet, um ein bestimmtes Markenimage oder eine positive Grundhaltung des Kunden zu erzeugen (Knoblich et al., 2003; Hönig, 2011).

Klassische Anwendungsgebiete für Duftstoffe sind Körperpflegeprodukte und Reinigungsmittel. Zusammenstellungen der Informationen des Industrieverbands Körperpflege und Waschmittel e.V. durch des Umweltbundesamt (UBA) für die Jahre 1992 bis 2007 ergaben einen fast konstanten Gesamtverbrauch von Waschmitteln bei einem stetig steigenden Verbrauch von Duftstoffen (Abb. 1.4). Der Verbrauch von Duftstoffen hat sich von 3.200 t im Jahr 1992 auf 8.020 t im Jahr 2007 mehr als verdoppelt. Untersuchungen von Deodorants ergaben Gehalte einzelner Duftstoffe bis zu 2,6% (Rastogi et al., 1998).

Nicht nur Produkte zur Körperpflege und Reinigung enthalten Duftstoffe, auch andere Konsumgüter werden gezielt beduftet (Fründt, 02.08.2010). Im Onlineladen DaWanDa[®] werden Postkarten der Marke duftpost[®] vertrieben, die mikroverkapselte Duftstoffe enthalten (DaWanDa.de, 2011). Im Jahr 2010 wurden von der Bundesdruckerei beduftete Briefmarken ausgegeben (Bundesdruckerei, 02.01.2010). Die Firma Lupu[®] bietet die Serie Duft Puzzle[®] an, die mikroverkapselte Duftstoffe auf dem Motiv hat, die beim Reiben freigesetzt werden. Das Unternehmen KIKKERLAND[®] bietet Radiergummis mit verschiedenen Gerüchen an. Eine Vielzahl an Produkten wird angeboten, um im Auto einen bestimmten Duft zu haben, vom Wunder-Baum[®] bis zum internen Parfümspender im Citroën C4. Sogar der „Neuwagenduft“ ist das Ergebnis von sorgfältigem Marketing.

Dem großen Anwendungsspektrum entsprechend sind Handel und Herstellung von Duftstoffen ein wachsendes Geschäft. Die Firma Givaudan (CH), derzeit der weltweit größte Hersteller von Duftstoffen, erreichte im Jahr 2009 einen Marktanteil von 25% mit einem Cashflow von 738 Mio. CHF. Die anderen

1 Einleitung

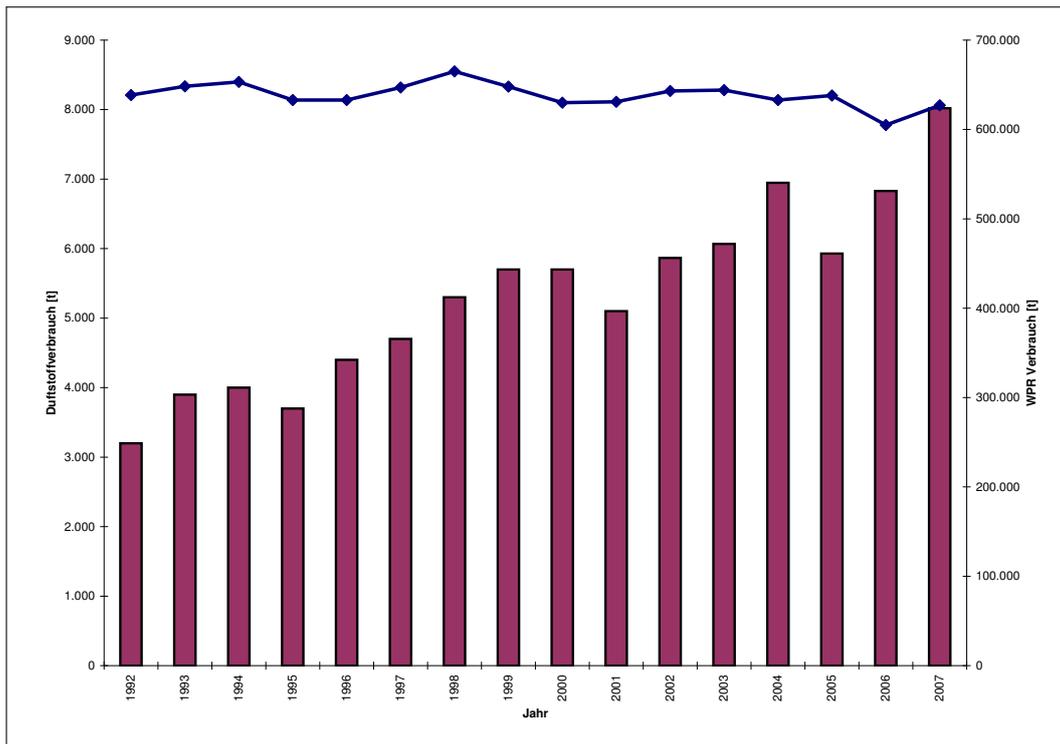


Abbildung 1.4: Vergleich des Gesamtverbrauchs von Waschmitteln (blaue Linie, Skala am rechten Rand) mit dem Verbrauch von Duftstoffen (rote Balken, Skala am linken Rand), jeweils in Deutschland

große Hersteller sind Firmenich (CH), International Flavor & Fragrances (USA) und Symrise (D). Diese vier Firmen dominieren drei Viertel des weltweiten Duftstoffmarktes.

Das RIFM in den USA untersucht im Auftrag der IFRA systematisch eingesetzte Duftstoffe auf ihre Eigenschaften und ob eine Schädigung möglich ist. In diesem Zusammenhang wurde der Abbau verschiedener Duftstoffe in Kläranlagen untersucht und eine vollständige Elimination festgestellt (Salvito et al., 2004). Im Gegensatz dazu konnte für Moschusverbindungen gezeigt werden, dass sie persistent und bioakkumulierend sind (Rimkus, 1999; Gatermann et al., 2002a,b). Abgesehen von Moschusverbindungen wurden auch andere synthetische Duftstoffe in europäischen Gewässern nachgewiesen (Kuczynska et al., 2004; Schwarzbauer und Ricking, 2010). Dies zeigt, dass manche Duftstoffe in größeren Mengen eingetragen werden, als sie eliminiert werden können.

Schadwirkung

Duftstoffe können verschiedene organische Schadwirkungen haben. Eine direkte Folge der Anwendung besteht in einer allergenen Wirkung. Laut dem SCCNFP haben 26 Duftstoffe das Potential, Kontaktallergien auszulösen (SCCNFP, 1999). Aus diesem Grund müssen diese Duftstoffe als Inhaltsstoff ausgewiesen werden, wenn bestimmte Gehalte überschritten werden. Allerdings stützt sich diese Auswahl auf Daten, die vor 1999 gewonnen wurden, neuere Erkenntnisse sind hier nicht eingearbeitet. Zum Teil beruht die allergene Wirkung nicht auf der verwendeten Substanz selbst, sondern auf den Transformationsprodukten. Bei Linalool beispielsweise sind die Produkte der Autoxidation die eigentlichen Allergene (Sköld et al., 2004).

In eine ähnliche Kategorie fällt die Phototoxizität mancher Duftstoffe. Für Nitromoschusverbindungen ist dies schon seit langem bekannt (Kochever et al., 1979). Die IFRA-Standards führen 13 Substanzen auf, für die aufgrund der Phototoxizität bestimmte Maximalgehalte in Leave-on-Produkten eingehalten werden sollen.

Eine endokrine Wirkung konnte für synthetische Moschusverbindungen nachgewiesen werden (Rimkus, 1999; Gatermann et al., 2002b,a). Auch Benzylsalicylat, Benzylbenzoat und 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd haben eine endokrine Wirkung (Charles und Darbre, 2009). Andere Schadwirkungen umfassen Karzinogenität (Estragol und Methyleugenol lt. IFRA-Standards) und Genotoxizität (Moschusketon (Schmeiser et al., 2001)).

Auch für die Umwelt ist bei hohem Eintrag eine Schadwirkung möglich, allerdings wurden noch keine akuten Probleme beobachtet. Laut den Sicherheitsdatenblättern sind beispielsweise Citronellol und Limonen als Reinsubstanzen umweltgefährdend.

1.3.3 Der anthropogene Infochemical Effect

Viele der Substanzen, die als Duftstoff eingesetzt werden, sind auch Botenstoffe. Wenn sie in die Umwelt eingetragen werden und auf einen Zielorganismus treffen, können sie als Botenstoff wirken. Dieser Einfluss anthropogen eingetragener Substanzen auf die chemische Kommunikation wird in der Literatur als „Infochemical Effect“ bezeichnet (Klaschka, 2008). Da dieser Begriff allerdings auch für nicht anthropogen eingetragene Substanzen verwendet wird (z.B. in

Lürling und Elert (2001); Francis et al. (2004); Hülsmann et al. (2004)), wird in dieser Arbeit vom anthropogenen Infochemical Effect gesprochen. Der anthropogene Infochemical Effect unterscheidet sich von einer Toxizität darin, dass keine direkten organischen Schäden auftreten, sondern dass die Informationsweiterleitung oder die Informationsverarbeitung gestört ist. Ein Grenzfall ist die endokrine Wirkung. Auf der einen Seite können bei einer endokrinen Wirkung Schäden an Gewebe und Organen auftreten, andererseits beruhen diese Schäden auf falschen Informationen. Mit Blick auf den anthropogenen Infochemical Effect gibt es Beispiele für eine bewusste Nutzung und Beispiele für unabsichtliche Auswirkungen auf die Umwelt. Allerdings sind derzeit keine Testprotokolle vorhanden, um systematisch Substanzen auf ihren Infochemical Effect hin zu untersuchen (Klaschka, 2009).

Nutzung des anthropogenen Infochemical Effect

Der anthropogene Infochemical Effect wird bewusst bei der Abwehr von Schädlingen verwendet (Forster, 1999). Eine gute Übersicht dazu ist bei Howse et al. (1998) zu finden. Je nach gewünschtem Effekt verwendet man unterschiedliche Infochemicals. Zur Abwehr unerwünschter Organismen werden Repellents eingesetzt. Eine der bekanntesten Anwendungen ist das Produkt Autan® der Firma SC Johnson. Als Wirksubstanz wurde früher DEET und heutzutage Icaridin verwendet. Attractants sollen Organismen anlocken, sie werden in Pheromonfallen verwendet. Um das Zielobjekt von Schädlingen zu verschleiern, wird die sogenannte Verwirrmethode benutzt. Hier werden große Mengen an bestimmten Semiochemikalien verteilt, um zu verhindern, dass Schädlinge das eigentliche Ziel, das durch die Semiochemikalie markiert wird, finden (Howse et al., 1998). Gegen den Traubenwickler werden beispielsweise in großen Mengen Pheromone ausgebracht, so dass sich die Individuen nicht zur Paarung finden können. Aktuell werden Methoden der Ausbringung von Pheromonen auf Nanofasern getestet (Hein et al., 2009).

Für die Haustierzucht ist die Anwendung des Infochemical Effect essentiell (Rekwot et al., 2001). Durch gezielte Hormongabe werden Kühe zur „Superovulation“ gebracht. Dabei reifen mehrere Eizellen gleichzeitig heran. Von einer besonders leistungsfähigen Kuh können so große Mengen von Nachkommen erzeugt werden (Testart, 1974). Auch bei der Schweinezucht wird der Infochemical Effect verwendet. Brünstige Sauen werden durch Sprays mit Androstenon in

einen Zustand gebracht, der eine künstliche Besamung erst ermöglicht (Lacroy Chemicals, 2011; Rupenkamp, 2011).

Der Infochemical Effect wird auch in der Geburtenkontrolle bei Zootieren eingesetzt (Cohnen, 1995; Thieliicke, 2009). Weiblichen Tieren werden Hormone gegeben, um Trächtigkeit zu verhindern und damit die Kapazitätsgrenzen von zoologischen Gärten nicht zu überschreiten.

Unbeabsichtigter anthropogener Infochemical Effect

Es gibt bisher nur wenige Beispiele für einen unbeabsichtigten anthropogenen Infochemical Effect. In Nature erschien 2003 eine Meldung zur Zusammensetzung von Alarmpheromonen der japanischen Riesenhornisse *Vespa mandarinia* (Ono, 2003). Als Bestandteile wurden 2-Pentanol, 3-Methylbutanol und 2-Pentylisovalerat identifiziert. Da 3-Methylbutanol und 2-Pentylisovalerat auch in Duftstoffmischungen verwendet werden, kann der Benutzer dieser Produkte unbeabsichtigt Ziel von Angriffen der Hornisse werden.

Ein möglicher Infochemical Effect konnte auch für Fische gefunden werden (Tierney et al., 2008). Bei der Untersuchung der Reaktion von Regenbogenforellen auf einen Reiz mit Botenstoffen mit und ohne Beisein einer Pestizidmischung in umweltrelevanten Konzentrationen wurde beobachtet, dass die Reaktion im Beisein der Pestizide geringer ausfiel als ohne. Dies wird darauf zurückgeführt, dass ein entgiftendes Enzym in den entsprechenden Nervenzellen aktiv ist. Die Pestizidkonzentrationen, die dabei verwendet wurden, waren in denselben Größenordnungen, wie sie auch in Flüssen in der Umwelt zu finden waren. Obwohl die Versuche mit Regenbogenforellen durchgeführt wurden, kann dieser Mechanismus auch bei anderen Salmoniden, z.B. Lachsen, eine Rolle spielen. Da sich auch Lachse beim Finden der Laichgewässer auf ihren Geruchssinn verlassen, würde bei einer entsprechenden Pestizidkonzentration verhindert, dass die Lachse ihre Laichgewässer erreichen und sich erfolgreich fortpflanzen.

In einem Artikel auf Discovery News im Jahr 2010 wird beschrieben, dass durch bestimmte Parfüms Großkatzen angelockt und sogar zu Paarungsverhalten angeregt werden (Viegas, 2010; cris, 11.06.2010). Dieses Parfüm wird bei Wildtierkameras in Regenwäldern eingesetzt.

Ebenfalls 2010 erschien eine Untersuchung zur Zusammensetzung von Labialsekret von Makaken in Gefangenschaft, bei denen die Fortpflanzung durch hormonelle Verhütungsmittel kontrolliert wird (Crawford et al., 2010). Durch

das Verhütungsmittel wird die Zusammensetzung der flüchtigen Substanzen im Labialsekret geändert, so dass diesen Individuen ein anderes Gruppenverhalten entgegengebracht wird. Dieser Effekt wird als mögliche Ursache für ein erhöhtes Aggressionspotential von Menschenaffengruppen in Gefangenschaft diskutiert.

Ein anthropogener Infochemical Effect konnte für das Herbizid Glyphosat bei Wolfsspinnen nachgewiesen werden (Griesinger et al., 2011). In Fallen, in denen sowohl ein Wolfsspinnenweibchen als auch Glyphosat vorhanden waren, wurden signifikant weniger Männchen gefangen als in Fallen, in denen sich nur Weibchen befanden. In einem Olfaktometerexperiment, in dem Männchen zwischen zwei Wegen wählen mussten, von denen einer mit Glyphosat „beduftet“ wurde und einer mit Wasser, ergab sich ohne weibliche Pheromone kein Unterschied. Bei der gleichzeitigen Anwesenheit von weiblichen Pheromonen konnte man ein unterschiedliches Verhalten auf den beiden Wegen beobachten: Auf dem Weg ohne Glyphosat bewegten sich die Männchen langsamer.

Auch bei Wasserlebewesen konnte ein Effekt beobachtet werden. Schon kurzfristige Exposition von Larven der Libellenart *Enallagma cyathigerum* mit dem Insektizid Endosulfan führten zu einer Verringerung der Aktivitäten, um Räubern zu entkommen (Janssens und Stoks, 2012). Flussbarsche ändern bei umweltrelevanten Konzentrationen des Psychopharmakas Oxazepam ihr Fress- und Sozialverhalten (Brodin et al., 2013).

Auch eine ungewollte endokrine Wirkung lässt sich prinzipiell als anthropogener Infochemical Effect einordnen. Wenn diese Substanzen ins Oberflächenwasser gelangen, können sie schwerwiegende Auswirkungen auf die Tierwelt haben (Hannah et al., 2009; Burkhardt-Holm, 2010; Scott et al., 2010). Vor allem die Reproduktionsorgane von Fischen und Fröschen sind hierbei stark betroffen, es kommt zur sogenannten Verweiblichung (Jobling et al., 1995; Sumpter und Jobling, 1995).

Obwohl der anthropogene Infochemical Effect in Zukunft vermutlich häufiger auftreten wird, da sein bewusster Einsatz für die Schädlingskontrolle – als „umweltfreundlicherer“ Ersatz für Biozide – zunimmt, wird er trotzdem erst sehr spät, wenn überhaupt, erkannt. Erst müssen Veränderungen in den Verhaltensweisen von Tieren im Zusammenhang mit den entsprechenden Stoffen erkannt werden. Da in der Kommunikation von Organismen häufig Botenstoffe verwendet werden, deren Zusammenspiel noch nicht restlos geklärt ist, werden viele Beeinflussungen unbemerkt bleiben. Darüber hinaus ist das Testen von Sub-

stanzen auf botenstoffähnliche Eigenschaften mit hohem Aufwand verbunden, da Botenstoffe, je nach Stoff, Konzentration oder Kombination, bei jeder Art unterschiedliche Wirkung haben können. Aus diesen Gründen ist damit zu rechnen, dass auch in Zukunft die Fälle, bei denen der Infochemical Effect erkannt wird, Zufallsfunde bleiben werden.

Für die Umwelt kann dies fatale Wirkungen haben. Populationen können, ohne dass die Ursachen erkannt werden, zusammenbrechen. Da die Ursache unbekannt bleibt, ist auch keine Möglichkeit der Erholung gegeben.

1.4 Untersuchte Duftstoffe

Aus den Bilanzierungen im Rahmen dieser Arbeit ergab sich, dass in den Produkten des Universitätsklinikums Freiburg und der Friedrich-Husemann-Klinik 17 verschiedene Duftstoffe verwendet wurden. Für diese Stoffe wurden verschiedene physikalische, chemische und (öko-)toxikologische Daten sowie Verwendung, Verwendungsmenge und mögliche Zielorganismen recherchiert. Quelle der einzelnen Daten waren vor allem öffentlich zugängliche Datenbanken. Informationen zu den europäischen Verbrauchsmengen, abiotischem und biologischem Abbau sowie Toxizitätstests wurden der International Uniform Chemical Information Database (IUCLID) des European Chemical Substance Information System (ESIS) entnommen. Daten zur Benutzung als Botenstoff wurden in der Pherobase (www.pherobase.com) von Dr. Ashraf M. El-Sayed recherchiert. Daten zur Toxizität wurden zum einen aus dem Toxnet der US National Library of Medicine erhoben und dort insbesondere aus der Hazardous Substance Data Bank (HSDB) und dem Chemical Carcinogenesis Research Information System (CCRIS). Zum anderen wurden Daten aus dem Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (GESTIS) aufgenommen.

α -Amylzimtaldehyd (CAS RN 122-40-7)

α -Amylzimtaldehyd kann in Sojabohnen und schwarzem Tee nachgewiesen werden. Die Strukturformel ist in Abb. 1.5 abgebildet. α -Amylzimtaldehyd wird in der Aroma- und Parfümindustrie für Jasmin- und Fliederdüfte verwendet.

Die Verwendung ist nach IFRA-Standards beschränkt auf bestimmte Maximalmengen. Die Kosmetikrichtlinie verlangt, dass α -Amylzimtaldehyd ab einem Gehalt von 0,001% in Leave-on- und von 0,01% in Rinse-off-Produkten in den

1 Einleitung

Inhaltsstoffen angegeben wird. Es konnten keine Angaben zum biologischen Abbau gefunden werden.

Laut den Daten aus ESIS ist es ein Low Production Volume Chemical (LPVC), wobei kein IUCLID-Datenblatt vorhanden ist. In der Stoffdatenbank GESTIS sind keine ökotoxikologischen Daten hinterlegt, ebenso wenig sind Daten in der HSDB zu finden. In der CCRIS werden vier Ames-Tests auf Mutagenität aufgeführt, die allesamt negativ sind. Im Abwasser einer Papiermühle konnte α -Amylzimtaldehyd in einer Konzentration von 1,7 mg/l nachgewiesen werden (Manvelova et al., 2003).

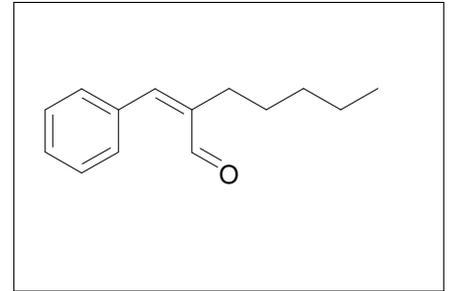


Abbildung 1.5: α -Amylzimtaldehyd

Benzylalkohol (CAS RN 100-51-6)

Benzylalkohol kommt in vielen verschiedenen Pflanzen vor und wird von vielen Insekten als Botenstoff eingesetzt. Die Strukturformel ist in Abb. 1.6 abgebildet.

Benzylalkohol wird nicht nur als Duftstoff eingesetzt, sondern besitzt auch andere Anwendungen, z.B. als Aromastoff in Lebensmitteln, als Lösemittel in der Lack- und Tintenindustrie und als Synthesebaustein in der chemischen Industrie. Er wird von der IFRA als schwaches Allergen eingestuft. Im Code of Practice wird empfohlen, bestimmte Maximalmengen einzuhalten. Laut ESIS ist er ein High Production Volume Chemical (HPVC) mit einem Verbrauch zwischen 10.000 t/a und 50.000 t/a laut IUCLID-Datenblatt von 2000. Laut den Daten aus dem IUCLID-Datenblatt ist Benzylalkohol im Closed-Bottle-Test vollständig biologisch abbaubar.

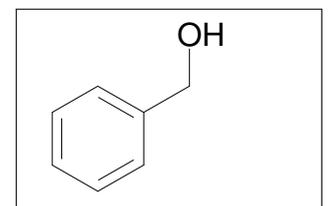


Abbildung 1.6: Benzylalkohol

Benzylsalicylat (CAS RN 118-58-1)

Benzylsalicylat ist ein Duftstoff, der in Ylang-Ylang-Öl und Nelkenöl nachgewiesen werden kann. Er wird von der Florida-Holzschabe (*Eurycotis floridana*) als Botenstoff verwendet. Die Strukturformel ist in Abb. 1.7 abgebildet.

Benzylsalicylat hat einen balsamartigen Geruch und wird in der Kosmetikindustrie als Duftstoff und UV-Blocker eingesetzt. Die Verwendung ist nach IFRA-Standards beschränkt auf bestimmte Maximalmengen, da es als schwaches Allergen eingestuft wurde. In der Kosmetikrichtlinie ist die Verwendung von Benzylsalicylat mit der Auflage versehen, dass es ab einem Gehalt von 0,001% in Leave-on-Produkten und von 0,01% in Rinse-off-Produkten in der Inhaltsbeschreibung aufgeführt wird. Laut ESIS ist es eine HPVC mit einem jährlichen Verbrauch zwischen 5.000 t und 10.000 t. Im IUCLID-Datenblatt finden sich keine Angaben zum biologischen Abbau. Weder im IUCLID-Datenblatt noch in der GESTIS-Datenbank sind ökotoxikologische Daten hinterlegt. Im CCRIS konnte in zehn verschiedenen Ames-Tests keine Mutagenität festgestellt werden.

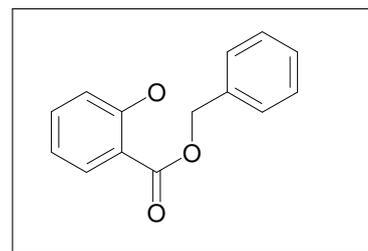


Abbildung 1.7: Benzylsalicylat

2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd (CAS RN 80-54-6)

2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd wird auch unter dem Namen Lilial in den Inhaltsangaben aufgeführt. Es ist ein synthetischer Duftstoff, für den noch keine natürlichen Quellen gefunden wurden, die Strukturformel ist in Abb. 1.8 abgebildet. Er hat einen floralen Geruch nach Maiglöckchen und Lilien und wird in verschiedenen Produkten verwendet.

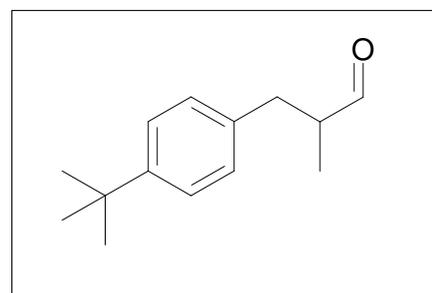


Abbildung 1.8: 2-(4-tert-Butylbenzyl)-propionaldehyd

Die Verwendung ist nach IFRA-Standards beschränkt auf bestimmte Maximalmengen. Es wird von der IFRA als schwaches Allergen eingestuft. In der Kosmetikrichtlinie ist die Verwendung mit der Auflage versehen, dass es ab einem Gehalt von 0,001% in Leave-on-Produkten und von 0,01% in Rinse-off-Produkten in der Inhaltsbeschreibung aufgeführt wird. Laut ESIS ist es eine HPVC mit einem jährlichen Verbrauch zwischen 10.000 t und 50.000 t. Im IUCLID-Datenblatt werden zwei Berechnung für Photolyse mit der Software AOP V. 1.51 ohne weitere Angaben des verwendeten Spektrums oder der Intensität aufgeführt. Die Halbwertszeit wird in beiden Berechnungen mit 11,5 Stunden angegeben. In einem modifizierten OECD-111-Test wurde eine abiotische Transformation zu 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure

1 Einleitung

durch Autoxidation festgestellt, die laut diesen Angaben auch das Haupttransformationsprodukt darstellt. Marteau et al. (2013) konnte für die Autoxidation die Bildung von sechs verschiedenen Transformationsprodukten nachweisen, die Säure war mit 99% Anteil das wichtigste Transformationsprodukt. Dieses Transformationsprodukt erwies sich in einem Test als reproduktionstoxisch bei männlichen Ratten (US-Environmental Protection Agency, 14.03.2005). Im IUCLID-Datenblatt sind vier Tests nach OECD 301F mit GLP beschrieben. In allen Tests ist 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd leicht biologisch abbaubar. Es wird nicht angegeben, wie die Elimination gemessen wird. Auch in einer Publikation von Simonich et al. (2002) wird 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd als leicht biologisch abbaubar eingestuft. In einem OECD-302C-Test ohne GLP wurde dagegen nur ein Abbau zu 8% erreicht. Toxizitätstests mit *Daphnia magna* ergaben eine mittlere Effektkonzentration (EC_{50}) von 41,6 mg/l bei einer Testdauer von 24 Stunden und von 10,6 mg/l bei einer Testdauer von 48 Stunden. Gegenüber Fischen liegt die mittlere letale Konzentration (LC_{50}) über 10 mg/l. Gargosova et al. (2013) untersuchten die EC_{50} gegenüber *Daphnia magna* über 24 und 48 Stunden und ermittelten 4,4 mg/l bzw. 2,13 mg/l. Zusätzlich untersuchten sie noch die LC_{50} gegenüber *Thamnocephalus platyurus* und ermittelten über 24 Stunden Testdauer 11,98 mg/l. Im IUCLID-Datenblatt werden Tests auf bakterientoxische Wirkung aufgeführt mit dem Ziel, die Eignung von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd als Konservierungsmittel in Kosmetika zu überprüfen. 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd hemmte die Zellvermehrung von *Staphylococcus aureus*. Nicht gehemmt wurden *Escherichia coli*, *Proteus vulgaris* und *Pseudomonas aeruginosa*. In der GESTIS-Datenbank ist 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd nicht verzeichnet, ebenfalls nicht in der HSDB oder dem CCRIS. Untersuchungen von Charles und Darbre aus dem Jahr 2009 konnten eine östrogene Wirkung für 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd nachweisen (Charles und Darbre, 2009). 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd wurde schon in der Ruhr mit 10 ng/l nachgewiesen (Schwarzbauer und Ricking, 2010; Schwarzbauer, 2010). In anderen Gewässern konnte 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd nachgewiesen, aber nicht quantifiziert werden (LOD ca. 1 ng/l). Untersuchungen in den USA ergaben eine Konzentration im Abwasser von 2,3 µg/l, was durch die Klärung auf 24 ng/l reduziert wird (Simonich et al., 2000). Untersuchungen von 17 Kläranlagen in den USA und Europa ergaben eine mittlere Konzentration von 1,61 µg/l im Abwas-

ser für die Vereinigten Staaten ($n = 12$) und eine Konzentration von $2,56 \mu\text{g}/\text{l}$ für Europa ($n = 2$) (Simonich et al., 2002). Je nach Behandlung enthielt das geklärte Abwasser noch 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd in Konzentrationen von $21 \text{ ng}/\text{l}$ bis $258 \text{ ng}/\text{l}$. Für die Kläranlage von Brno-Modrice ergab sich eine mittlere Elimination von 88% (Gargosova et al., 2013). Dabei wurden an zehn aufeinanderfolgenden Tagen 24-Stunden-Mischproben von Rohabwasser und Kläranlagenablauf gemessen. Konzentrationen im Rohabwasser lagen zwischen $0,197 \mu\text{g}/\text{l}$ und $1,222 \mu\text{g}/\text{l}$ mit einem Median von $0,42 \mu\text{g}/\text{l}$ und einem Mittelwert von $0,49 \pm 0,28 \mu\text{g}/\text{l}$. Für den Ablauf lag der Mittelwert bei $47 \pm 14 \text{ ng}/\text{l}$ bei einem Median von $50 \text{ ng}/\text{l}$. Das Detektionslimit lag bei $0,2 \text{ ng}/\text{l}$ und die Quantifizierungsgrenze bei $8 \text{ ng}/\text{l}$.

Citral (CAS RN 5392-40-5)

Citral ist eine Mischung der beiden Monoterpene Neral (CAS RN 106-26-3) und Geranial (CAS RN 141-27-5). Beide werden von verschiedenen Insekten und Pflanzen als Botenstoff verwendet. Die Struktur ist in Abb. 1.9 abgebildet.

Laut den IFRA-Standards ist die Verwendung auf bestimmte Maximalgehalte beschränkt. Laut Kosmetikrichtlinie muss Citral als Inhaltsstoff aufgeführt werden, wenn ein Gehalt von 0,001% in Leave-on- und von 0,01% in Rinse-off-Produkten überschritten

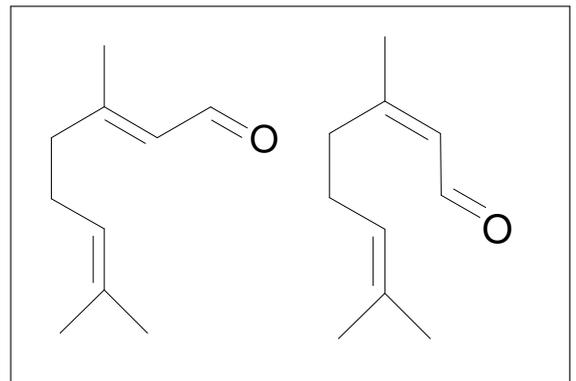


Abbildung 1.9: Citral (links: Geranial, rechts Neral)

wird. Laut der ESIS-Datenbank handelt es sich bei Citral um eine HPVC. Im IUCLID-Datenblatt sind ein OECD-301C- und drei OECD-301F-Tests angegeben, die alle eine vollständige biologische Abbaubarkeit als Ergebnis haben. Keiner der Tests ist unter GLP-Bedingungen durchgeführt worden. Laut den Daten in der HSDB wird Citral im japanischen MITI-Test mit aktiviertem Inokulum zu über 90% abgebaut. Tests auf Karzinogenität und Mutagenität fielen negativ aus. Im IUCLID-Datenblatt ist eine 72-Stunden- EC_{50} für die Alge *Scenedesmus subspicatus* von $19 \text{ mg}/\text{l}$ angegeben. Ebenfalls wird dort ein Wert für die No Observed Effect Concentration (NOEC) für *Daphnia magna* zwischen $3,13$ und $6,25 \text{ mg}/\text{l}$ und eine EC_{50} zwischen 7 und $11 \text{ mg}/\text{l}$ angegeben.

1 Einleitung

Auch Tests mit Fischen sind im IUCLID-Datenblatt verzeichnet. Für *Leuciscus idus* wird eine NOEC von 4,6 mg/l, eine LC₅₀ zwischen 4,6 und 10 mg/l und schließlich eine absolut letale Konzentration (LC₁₀₀) von 10 mg/l angegeben.

Citronellal (CAS RN 106-23-0)

Für die Mischung der beiden Stereoisomere des Monoterpenaldehyds Citronellal existiert eine Vielzahl natürlicher Quellen. In den Publikationen wird nicht zwischen den Enantiomeren unterschieden. Er wird auch von einigen Insektenarten, u.a. *Apis mellifera*, als Botenstoff verwendet. Die Strukturformel ist in Abb. 1.10 abgebildet. Citronellal hat einen floralen, zitronenartigen Geruch und wird als Duftstoff, als Insektenrepellent und als Synthesebaustein für Menthol verwendet. Citronellal wird weder bei den IFRA-Standards noch in der Kosmetikrichtlinie aufgeführt. Laut ESIS ist es eine HPVC ohne weitere Angabe von Mengen. In der GESTIS-Datenbank sind keine Daten zu ökotoxikologischen Eigenschaften aufgeführt. Laut HSDB gibt es keine Daten zum Abbau von Citronellal im Wasser. Alle in der CCRIS aufgeführten Tests auf Mutagenität sind negativ.

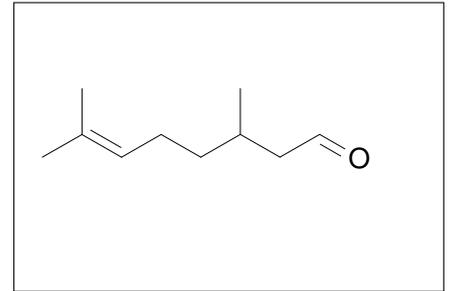


Abbildung 1.10: Citronellal

Citronellol (CAS RN 106-22-9)

Der Monoterpenalkohol Citronellol kommt in zwei Stereoisomeren vor. Für die Vielzahl natürlicher Quellen wird leider nicht angegeben, ob beide Isomere gebildet werden oder ob nur ein Isomer gebildet wird. Gleiches gilt für den Einsatz als Botenstoff bei Insekten. Die Strukturformel ist in Abb. 1.11 abgebildet. Er hat einen floralen, zitronenartigen Geruch und wird als Duftstoff, als Insektenrepellent und als Synthesebaustein für Menthol verwendet.

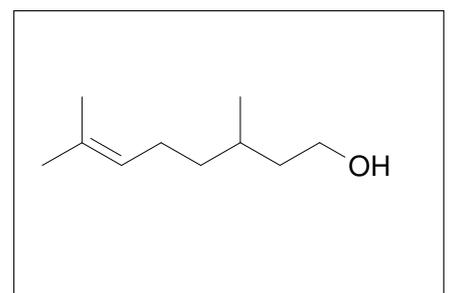


Abbildung 1.11: Citronellol

In den IFRA-Standards werden, in Abhängigkeit von der Anwendung, Maximalgehalte festgemacht. In der Kosmetikrichtlinie ist die Verwendung mit der Auflage versehen, dass es ab einem Gehalt von 0,001% in Leave-on- und von 0,01% in Rinse-off-Produkten in der Inhaltsbeschreibung

aufgeführt wird. Laut ESIS ist es eine HPVC ohne weitere Mengenangaben. In der GESTIS und der HSDB-Datenbank sind keine Daten zur Ökotoxizität hinterlegt. Im CCRIS sind negative AMES-Tests und zwei negative Studien zur tumorinhibierenden Wirkung zitiert.

Cumarin (CAS RN 91-64-5)

Cumarin wird in verschiedenen natürlichen Quellen gefunden, z.B. in Zimtrinde, Tonkabohne, Waldmeister oder Lavendel. Es wird von den Kleinschmetterlingen *Yponomeuta mahalebella* und *Lobesia botrana* und dem Käfer *Listroderes costirostris* als Botenstoff eingesetzt. Die Strukturformel ist in Abb. 1.12 abgebildet. Der Geruch wird als Tonkabohne oder frischgemähtes Heu beschrieben.

Die Verwendung ist nach IFRA-Standards beschränkt auf bestimmte Maximalmengen. In der Kosmetikrichtlinie ist die Verwendung mit der Auflage verbunden, dass es ab einem Gehalt von 0,001% in Leave-on- und von 0,01% in Rinse-off-Produkten in der Inhaltsbeschreibung aufgeführt wird. Laut ESIS ist es eine LPVC. In der HSDB werden zwei Tests auf Abbaubarkeit aufgeführt. In einem wurde Cumarin nach fünf Tagen zu 29,5% abgebaut, im anderen nach zwei Wochen zu 100%. Es wird nicht aufgeführt, welcher Abbauparameter gemessen wurde. Der orale Konsum von Cumarin in hohen Dosen kann zu Kopfschmerzen, Erbrechen, Schwindel und Schlafsucht führen. Der Verdacht auf eine kanzerogene Wirkung aus Tierversuchen konnte im menschlichen Zellmodell noch nicht reproduziert werden. In der GESTIS-Datenbank ist eine Studie zur Toxizität gegenüber Fischen mit einer LC_{50} von 56 mg/l und eine Studie zur Toxizität gegenüber Krustentieren mit einer LC_{50} von 13,5 mg/l angegeben. Im CCRIS werden mehrere Studien zu Cumarin aufgeführt. In Leber, Lunge und Niere konnte eine kanzerogene Wirkung nachgewiesen werden. Für die Bakterienstämme TA 100, TA 7002 und Ovarzellen von chinesischen Hamstern konnte eine Mutagenität festgestellt werden. In GENE-TOX gibt es einen Eintrag zum mutagenen Effekt bei *Allium cepa*. Es konnten Chromosomenschäden mit einer positiven Dosis-Wirkung-Beziehung nachgewiesen werden. In Flusswasser konnte Cumarin schon in Konzentrationen zwischen 10 und 90 ng/l nachgewiesen werden (van Stee et al., 2002).

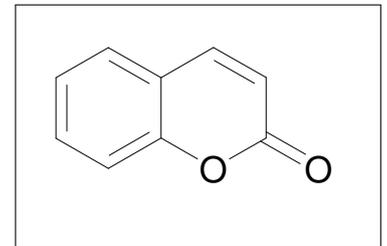


Abbildung 1.12: Cumarin

Farnesol (CAS RN 4602-84-0)

Farnesol ist in verschiedenen Pflanzen enthalten und wird in verschiedenen Gattungen als Botenstoff verwendet. Die Strukturformel ist in Abb. 1.13 abgebildet. Er hat einen floralen Geruch und wird in verschiedenen Produkten verwendet.

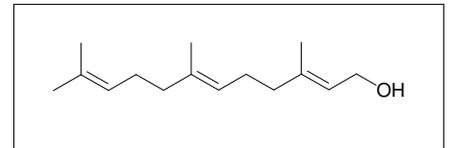


Abbildung 1.13: Farnesol

Die Verwendung ist nach IFRA-Standards beschränkt auf bestimmte Maximalmengen, der Gehalt des Rohmaterials sollte mindestens 96% Farnesol enthalten. Die Verwendung ist in der Kosmetikrichtlinie mit der Auflage versehen, dass ab einem Gehalt von 0,001% in Leave-on und von 0,01% in Rinse-off-Produkten Farnesol in der Inhaltsbeschreibung aufgeführt wird. Laut ESIS ist es eine LPVC. In der HSDB gibt es keine Daten zum biologischen Abbau von Farnesol. In der GESTIS-Stoffdatenbank ist eine Studie zur Toxizität gegenüber Fischen mit einer LC_{50} von 1,8 mg/l und eine Studie zur Toxizität gegenüber Krustentieren mit einer LC_{50} von 2,2 mg/l angegeben.

Geraniol (CAS RN 106-24-1)

Geraniol ist ein natürlich vorkommendes Monoterpen. Es wird als Botenstoff von vielen Pflanzen hergestellt und von vielen Insekten genutzt. Die Strukturformel ist in Abb. 1.14 abgebildet. Laut der Kosmetikrichtlinie muss Geraniol als Inhaltsstoff genannt werden, wenn der Gehalt in Leave-on-Produkten 0,001% und in Rinse-off-Produkten 0,01% überschreitet. Laut den IFRA-Standards ist der Einsatz von Geraniol je nach Anwendungsgebiet auf bestimmte Maximalgehalte beschränkt.

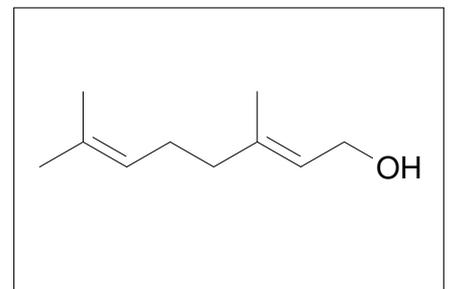


Abbildung 1.14: Geraniol

Laut ESIS handelt es sich um eine HPV-Chemikalie mit einem jährlichen Verbrauch zwischen 5.000 t und 10.000 t. In der ESIS-Datenbank sind drei Tests mit GLP auf biologische Abbaubarkeit angegeben. Einer davon ist nach der Norm OECD 301 D erfolgt, bei den anderen handelt es sich um einen modifizierten AFNOR-Test und einen Test nach Methode F (Great Britain, 1983). In allen ergibt sich eine leichte biologische Abbaubarkeit. Laut den Daten in der HSDB wird Geraniol im japanischen MITI-Test zu 53% abgebaut.

In verschiedenen Studien konnte keine mutagene Wirkung nachgewiesen werden. Studien mit *Salmo trutta* über 96 h ergaben eine LC_{50} von 2,6 mg/l, mit *Pimephales promelas* über 24 h eine LC_{50} von 7,9 mg/l.

α -Hexylzimaldehyd (CAS RN 101-86-0)

Für den synthetischen Duftstoff α -Hexylzimaldehyd wurden bisher noch keine natürlichen Quellen gefunden. Abb. 1.15 zeigt die Strukturformel. Es hat einen floralen Geruch und wird in verschiedenen Produkten verwendet.

Die Verwendung ist nach IFRA-Standards auf bestimmte Maximalmengen beschränkt. In der Kosmetikrichtlinie ist die Verwendung von α -Hexylzimaldehyd mit der Auflage versehen, dass es ab einem Gehalt von 0,001% in Leave-on- und von 0,01% in Rinse-off-Produkten in der Inhaltsbeschreibung aufgeführt wird. Laut ESIS ist es eine HPVC mit einem Jahresverbrauch zwischen 5.000 t und 10.000 t. Im IUCLID-Datenblatt sind weder Daten zum Abbau noch zur Toxizität angegeben. In der GESTIS-Datenbank ist α -Hexylzimaldehyd nicht hinterlegt. Nach den Daten aus der HSDB kann adaptiertes Inokulum α -Hexylzimaldehyd abbauen. In Klärschlamm in den USA wurden Konzentrationen von 4,1 $\mu\text{g/g}$ in der Trockenmasse nachgewiesen (DiFrancesco et al., 2004).

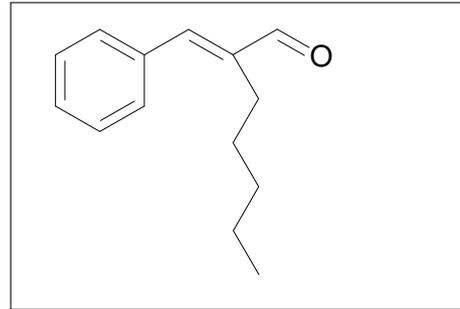


Abbildung 1.15: α -Hexylzimaldehyd

7-Hydroxycitronellal (CAS RN 107-75-5)

7-Hydroxycitronellal ist ein synthetischer Duftstoff, für den bisher weder natürliche Quellen noch Zielorganismen gefunden wurden. Die Strukturformel ist in Abb. 1.16 aufgeführt. Es hat einen zitronenartigen Geruch.

Nach den Standards der IFRA ist die Benutzung von Hydroxycitronellal auf bestimmte Maximalkonzentrationen beschränkt. Laut Kosmetikrichtlinie liegt die erlaubte Maximalkonzentration im fertigen Produkt bei 1%, au-

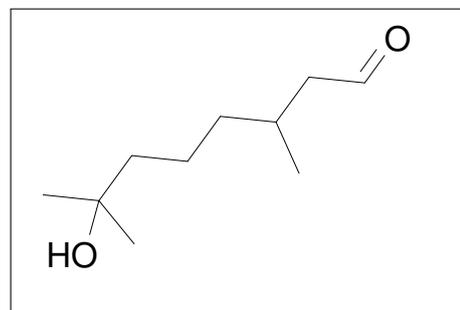


Abbildung 1.16: 7-Hydroxycitronellal

1 Einleitung

ßer in Mundpflegemitteln, wo es keine Maximalkonzentration gibt. Die Verwendung ist mit der Auflage versehen, dass es ab einem Gehalt von 0,001% in Leave-on- und von 0,01% in Rinse-off-Produkten in der Inhaltsbeschreibung aufgeführt wird. Laut ESIS ist es ein LPVC. Weder in der GESTIS-Datenbank noch in der HSDB gibt es Daten zum Umweltverhalten von Hydroxycitronellal. Es konnten keine Daten zur biologischen Abbaubarkeit gefunden werden. Im HERA-Datenblatt wird eine experimentelle EC_{50} von 68 mg/l gegenüber *Scenedesmus subspicatus* über 72 h aufgeführt und eine EPIWIN-Berechnung mit 68,4 mg/l über 9 h. Gegenüber *Daphnia magna* wird ein NOEC von 250 mg/l und ein EC_{50} über 4 h von 410 mg/l angegeben.

α -Jonon (CAS RN 127-41-3)

Der Duftstoff α -Jonon ist ein natürlich vorkommender Duftstoff, der in vielen Quellen nachgewiesen werden konnte. Für die Spezies *Liriomyza sativae* und *Macrodactylus subspinosus* konnte eine Verwendung als Botenstoff nachgewiesen werden. Für die Fransenflügler *Thrips obscuratus* (Crawford) und *Thrips tabaci* (Lindeman) wurde eine Eignung von α -Jonon als Köder in Pheromonfallen getestet, allerdings ergab sich nur für die unverdünnte Substanz eine Wirkung (Teulon et al., 2007). Gegen die Milbe *Halotydeus destructor* ergab sich schon in Konzentrationen von 0,005% eine Wirkung als Attraktant, während α -Jonon in höheren Konzentrationen als Repellent wirkte (Wang et al., 2005)

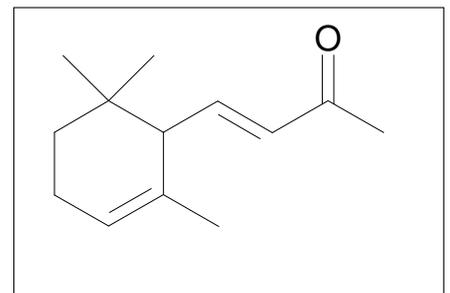


Abbildung 1.17: α -Jonon

Dieser Duftstoff war nicht in den Inhaltsangaben der in dieser Arbeit untersuchten Produkte aufgeführt. Er wurde aber ausgewählt, weil er in vielen Produkten des täglichen Bedarfs eingesetzt wird. Die Strukturformel ist in Abb. 1.17 zu sehen. Es hat einen floralen Geruch.

In der Kosmetikrichtlinie wird α -Jonon nicht aufgeführt, ebenfalls nicht in den IFRA-Standards. Laut ESIS ist es eine LPVC. In der GESTIS-Datenbank und der HSDB ist es nicht aufgeführt. Es konnten keine Informationen zur biologischen Abbaubarkeit gefunden werden. Zur Toxizität sind keine Daten veröffentlicht.

Isoeugenol (CAS RN 97-54-1)

Für den synthetischen Duftstoff Isoeugenol konnte noch keine natürliche Quelle gefunden werden, die Strukturformel ist in Abb. 1.18 abgebildet. Er hat einen floralen Geruch und wird als Gemisch von Cis- und Trans-Enantiomeren in verschiedenen Produkten verwendet.

Die Verwendung ist nach IFRA-Standards beschränkt auf bestimmte Maximalmengen. In der Kosmetikrichtlinie ist die Verwendung bis zu einem Gehalt von 0,02% in allen Mitteln erlaubt. In Mundpflegemitteln gibt es keinen Maximalgehalt. Die Verwendung ist mit der Auflage versehen, dass es ab einem Gehalt von 0,001% in Leave-on- und von 0,01% in Rinse-off-Produkten in der Inhaltsbeschreibung aufgeführt wird. Laut ESIS ist es eine LPVC. Es konnten keine Informationen zur biologischen Abbaubarkeit gefunden werden. Im HERA-Report wird für *Daphnia magna* eine EC_{50} von 7,5 (48 h) und 10,7 mg/l (24 h) angegeben. In der HSDB gibt es keinen Eintrag, im CCRIS wird eine positive Mutagenitätsstudie mit dem Mauslymphon L5178Y bei einer Konzentration zwischen 0,05 nl/l und 0,1 nl/l aufgeführt.

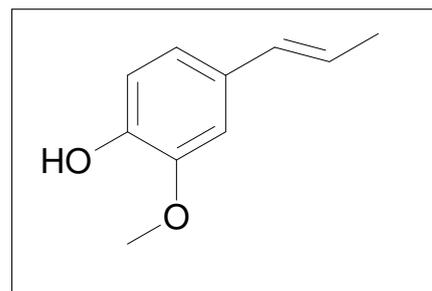
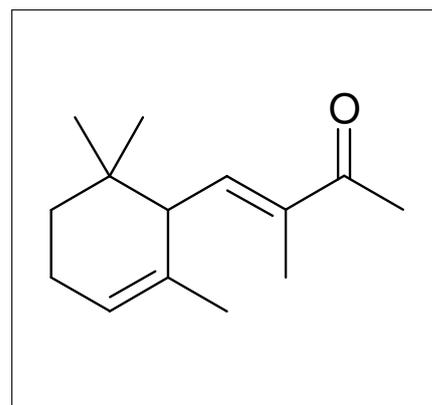


Abbildung 1.18: Isoeugenol

 α -Isomethylionon (CAS RN 127-51-5)

α -Isomethylionon ist ein synthetischer Duftstoff, für den weder natürliche Quellen noch Empfängerorganismen bekannt sind. Die Strukturformel ist in Abb. 1.19 zu sehen. α -Isomethylionon besitzt einen floralen Geruch und wird in verschiedenen Produkten verwendet.

Die Benutzung ist nach IFRA-Standards nur in bestimmten Maximalkonzentrationen erlaubt. In der Kosmetikrichtlinie ist die Verwendung mit der Auflage versehen, dass es ab einem Gehalt von 0,001% in Leave-on- und von 0,01% in Rinse-off-Produkten in der Inhaltsbeschreibung aufgeführt wird. Laut ESIS ist es eine LPVC. Es konnten keine Informationen zur biologischen Abbaubarkeit gefunden werden. In der

Abbildung 1.19: α -Isomethylionon

GESTIS-Datenbank und HSDB ist α -Isomethylionon nicht aufgeführt.

Limonen (CAS RN 138-86-3)

Der Duftstoff Limonen ist das am häufigsten in der Natur vorkommende Monoterpen. Es gibt zwei Stereoisomere, das (R)-(+)-Limonen (CAS RN 5989-27-5), das nach Orange riecht, und das (S)-(-)-Limonen (CAS RN 5989-54-8), das eher nach Grapefruit riecht; das racemische Gemisch wird als Dipenten (CAS RN 138-86-3) bezeichnet. Limonen ist ein Inhaltsstoff verschiedener Körpersekrete von Säugetieren wie dem Vielfraß *Gulo gulo*, aber auch von vielen Insekten. Es können auch Reaktionen in elektroantennographischen Studien nachgewiesen werden, allerdings erst bei Konzentrationen ab 0,1 mg/l (Verheggen et al., 2008) bzw. 5 μ g, die direkt auf ein Filterpapier aufgetragen werden (Dickens, 2000), oder in einer Verdünnung von 1 : 1000 (Weissbecker et al., 1999).

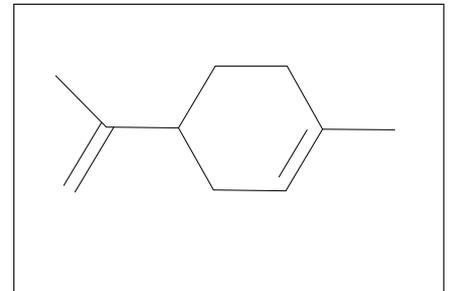


Abbildung 1.20: Limonen

Die Strukturformel findet sich in Abb. 1.20. Limonen wird neben Kosmetikprodukten vor allem als biologisches Lösemittel und als Synthesebaustein verwendet. Es autoxydiert schnell zu Carvon. Die Verwendung ist nach IFRA-Standards dahingehend geregelt, dass der Peroxidgehalt so niedrig wie möglich gehalten werden muss. In der Kosmetikrichtlinie muss Limonen ausgewiesen werden, wenn der Gehalt bei Rinse-off-Produkten 0,001% und bei Leave-on-Produkten 0,01% überschreitet. Der Anteil an Peroxiden ist auf unter 20 mmol/l zu halten. Das R-(+)-Isomer ist laut ESIS ein HPVC mit einem Jahresverbrauch zwischen 5.000 t und 10.000 t. Das S-(-)-Isomer dagegen ist eine LPVC. Für das R-(+)-Isomer gibt es im IUCLID-Datenblatt zwei Studien zum biologischen Abbau, allerdings ohne Angabe der Testmethode. In beiden wird eine Abbaubarkeit von 100% beschrieben, allerdings ergibt sich eine inhärente biologische Abbaubarkeit. In der GESTIS-Stoffdatenbank werden vier Werte zur Ökotoxizität aufgeführt, zwei zur Toxizität gegenüber Krustentieren und zwei gegenüber Fischen. Beide Testwerte für Krustentiere wurden über einen Zeitraum von 48 h gemessen. Der erste Wert stammt vom Office of Pesticide Programs und fasst zwei Studien zusammen. Es wird eine EC_{50} von 17 mg/l angegeben. Der zweite wurde von Passino und Smith (1987) ermittelt und gibt

eine EC_{50} von 70 mg/l an. Beide Werte zur Fischtoxizität wurden über eine Testdauer von 96 h gemessen. Der Wert des Office of Pesticide Programs fasst fünf Studien für den LC_{50} zusammen, mit einem Minimalwert von 80 mg/l und einem Maximalwert von 1490 mg/l bei einem Median von 569 mg/l. Der zweite Wert fasst zwei Studien, (Geiger et al., 1990) und (Fingas et al., 1995), zusammen und gibt einen LC_{50} zwischen 0,7 mg/l und 35 mg/l mit einem Median von 18 mg/l an. Es wird nicht nach S(-)- oder R(+)-Isomer differenziert. In der HSDB werden Studien zitiert, nach denen Limonen unter aeroben Bedingungen abgebaut wird, unter anaeroben nicht. Laut CCRIS wirkt R(+)-Limonen karzinogen auf Nierentubulare in Ratten. Für die Mauslymphomzellen L5178Y wurde eine Mutagenität von R(+)-Limonen festgestellt.

Limonen ist ubiquitär in der Umwelt vorhanden. Laut Filipsson et al. (1998) liegt die natürliche Umweltkonzentration von Limonen in der Luft zwischen 1 ng/m^3 und $25 \text{ } \mu\text{g/m}^3$, an Hotspots wie Kläranlagen werden Konzentrationen bis zu 240 mg/l erreicht. Im Süßwasser wurde bis zu $16 \text{ } \mu\text{g/l}$ gemessen, im Meerwasser bis zu 84 ng/l und in durch eine Köhlerei belastetem Grundwasser bis zu $130 \text{ } \mu\text{g/l}$. Sogar in antarktischen Eisproben wurde Limonen mit einer Konzentration von 4 ng/l gemessen. citepbarrett-1999 diskutierte die Verwendung von Limonen als Indikator für den Eintrag von kommunalem Abwasser und konnte in Nottingham Limonen in verschiedenen Oberflächengewässern und Grundwässern nachweisen, allerdings ohne Angabe von Mengen. Laut einer großen Messkampagne des schwedischen Umweltforschungsinstitutes IVL beträgt die Hintergrundkonzentration von Limonen in der Luft für das R(+)-Enantiomer zwischen 0,5 und $1 \text{ } \mu\text{g/m}^3$, für das R(-)-Enantiomer das Doppelte (Potter et al., 2004). In dieser Untersuchung wurden Emissionen einer Papiermühle und einer Fruchtsaftfabrik gegen unbelasteten Hintergrund gemessen und festgestellt, dass die Emissionen innerhalb kurzer Zeit abgebaut werden und nicht mehr vom Hintergrund unterschieden werden können. In Klärschlamm wurden Konzentrationen des R(+)-Enantiomers von bis zu $2,6 \text{ } \mu\text{g/g}$, des S(-)-Enantiomers in Konzentrationen von bis zu $16 \text{ } \mu\text{g/g}$ gemessen. Im Boden wurde R(+)-Limonen schon in Konzentrationen von bis zu $393 \text{ } \mu\text{g/kg}$ Trockengewicht gemessen, in Regenwürmern bis zu $63 \text{ } \mu\text{g/kg}$ und in Schweinegülle bis zu 1 mg/kg (Kinney et al., 2008).

Linalool (CAS RN 78-70-6)

Linalool ist ein in vielen Blüten vorkommender Duftstoff, der von vielen Tieren als Botenstoff verwendet wird. Hammack (2001) konnte für *Diabrotica virgifera virgifera* und *Diabrotica barberi* eine Wirkung in Pheromonfallen bei Verwendung von 100 mg pro Falle nachweisen. Eine synergistische Wirkung konnte mit Methylsalicylat nachgewiesen werden. Die Strukturformel ist in Abb. 1.21 abgebildet. Linalool hat einen floralen Geruch und wird in vielen verschiedenen Produkten verwendet.

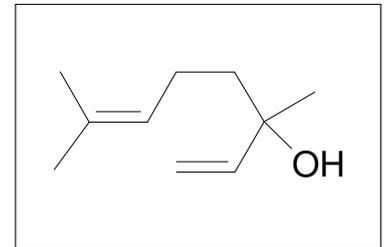


Abbildung 1.21: Linalool

Bei der Benutzung soll laut IFRA-Spezifikationen der geringstmögliche Peroxidgehalt angestrebt werden. In der Kosmetikrichtlinie ist vorgeschrieben, dass Linalool bei Rinse-off-Produkten ab einem Gehalt von 0,001% und bei Leave-on-Produkten ab einem Gehalt von 0,01% ausgewiesen werden muss. Laut ESIS ist es eine HPVC mit einem Jahresverbrauch zwischen 5.000 t und 10.000 t. Laut HSDB wird Linalool vollständig biologisch abgebaut. Im IUCLID-Datenblatt sind drei Tests zur Fischtoxizität angegeben. In zwei Tests ohne GLP liegt die LC_{50} zwischen 22 und 46 mg/l. In einem Test unter GLP-Bedingungen nach OECD-203-Norm liegt die LC_{50} bei 27,8 mg/l. Alle Tests dauerten 96 Stunden. Drei Tests auf Toxizität gegenüber *Daphnia magna* werden aufgeführt, einer ging über 24 Stunden und zwei über 48 Stunden. Im 24-Stunden-Test ergab sich eine EC_{50} von 60 mg/l. Dieser Test wurde nach der Richtlinie 84/449/EEC, C.2 durchgeführt. Ein 48-Stunden-Test wurde ebenfalls nach der Richtlinie 84/449/EEC, C.2 durchgeführt, hier wurde zusätzlich noch Tween 80 als Lösungsvermittler eingesetzt. In diesem Test ergab sich eine EC_{50} von 20 mg/l. Der andere Test über 48 Stunden wurde nach der OECD-202-Richtlinie durchgeführt. Hier ergab sich eine EC_{50} von 59 mg/l. Im Scenedesmus-Zellvermehrungshemmtest mit der Alge *Scenedesmus subspicatus* wird eine EC_{50} von 88 mg/l angegeben, es wurde wieder Tween 80 als Lösevermittler verwendet. Der Pseudomonas-Atmungs-Hemmtest nach DIN 38412 Teil 27 mit Tween 80 als Lösevermittler ergab eine EC_{50} von 1000 mg/l über 30 Minuten.

2-Phenoxyethanol (CAS RN 122-99-6)

Für 2-Phenoxyethanol gibt es einige natürliche Quellen. Es wird von *Coptotermes formosanus* als Pheromon verwendet und hat einen floralen Geruch.

Die Strukturformel ist in Abb. 1.22 zu sehen. Es wird nicht in den IFRA-Standards aufgeführt. Verwendung findet es als Konservierungsstoff, und es ist auch entsprechend in der Kosmetikrichtlinie mit einem Maximalgehalt von 1% eingeordnet. Laut ESIS ist es eine HPV mit einem Jahresverbrauch von 10.000 t bis 50.000 t. Das IUCLID-Datenblatt gibt zwei Berechnungen mit AOP V. 1.51 mit jeweils 11,6 Stunden für die Photolysehalbwertszeit an. Der berechnete K_{OC} liegt bei 12,12.

Im BOD-Test ergab sich für 2-Phenoxyethanol ein Abbau von 75% nach 20 Tagen, in vier Zahn-Wellens-Tests ergaben sich Abbauraten zwischen 82% nach 17 Tagen und 99% nach 12 Tagen. Laut den Daten in der HSDB ist 2-Phenoxyethanol leicht biologisch abbaubar. In vier Test zur Toxizität gegenüber *Pimephales promelas* über 96 h ergaben sich LC_{50} -Werte zwischen 344 mg/l und 478 mg/l. Ein 96-h-Test mit *Leuciscus idus* erbrachte eine LC_{50} zwischen 220 mg/l

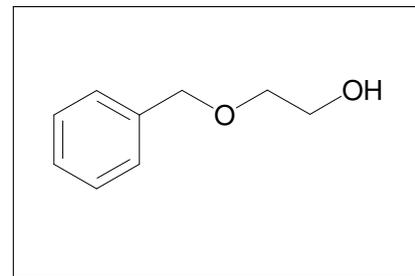


Abbildung 1.22: 2-Phenoxyethanol

und 460 mg/l. Für *Oncorhynchus nerka* wurde in einem 8-h-Test eine LC_{50} von 333 mg/l nachgewiesen. In vier Untersuchungen zur Toxizität gegenüber *Daphnia magna* nach Richtlinie 79/831/EWG C.2 fand sich sowohl über 24 Stunden als auch über 48 Stunden eine EC_{50} von über 500 mg/l. Gegenüber *Chaetogammarus marinus* ergaben sich LC_{50} -Werte zwischen 1606 mg/l nach 24 Stunden und 357 mg/l nach 96 Stunden. Im Algentoxizitätstest mit *Scenedesmus subspicatus* ist für eine Testdauer von 72 h eine EC_{50} von über 500 mg/l angegeben. Gegenüber dem Bakterium *Photobacterium phosphoreum* ist in zwei Microtox-Tests über 5 min eine EC_{50} von 32,7 mg/l angegeben, gegenüber *Pseudomonas putida* in zwei 17-h-Zellvermehrungstests nach DIN 38412/8 von 1986 eine EC_{50} von 880 mg/l. In der CCRIS werden 20 Studien zur Mutagenität mit verschiedenen *Salmonella typhimurium* und *Escherichia coli* Stämmen aufgeführt, alle mit negativem Ergebnis.

1.5 Risikobewertung

1.5.1 Aufgaben der Risikobewertung

Um abzuschätzen, welches Schadpotential Substanzen in einem bestimmten Kontext haben, wird eine Risikobewertung durchgeführt. Diese ist nach der aktuellen Verordnung Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) der EU zwingend für die Zulassung von Chemikalien vorgeschrieben. Je nach Anforderungen werden verschiedene Daten erhoben. Dabei spielen die Verbrauchsmenge, die Anwendung und die schon bekannten Daten eine Rolle. Neben der experimentellen Bestimmung dieser Daten werden zunehmend auch *In-silico*-Lösungen, d.h. computerberechnete Daten, für eine Risikoabschätzung eingesetzt.

Im Wasserkontext sind vor allem die Daten über die Eintragsmengen und das Verhalten im Wasser, d.h. die Abbaubarkeit und die langfristige Schadwirkung, von Interesse. Die Eintragsmengen kann man durch eine Bilanzierung mit den Verbrauchsmengen ermitteln, die Abbaubarkeit und die ökotoxischen Eigenschaften mit entsprechenden Labortests. Für die Berechnung des Eintrags benutzt man z.B. EUSES, die beiden letzten Punkte können mit quantitative Struktur-Wirkungs-Beziehung (Quantitative Structure-Activity Relationship) (QSAR) abgeschätzt werden.

1.5.2 Quantitative Structure Activity Relationship

Der steigende Bedarf an Daten für die Risikobewertung kann wirtschaftlich nicht mehr allein durch Experimente befriedigt werden. Um dem auf kosteneffiziente Art und Weise gerecht zu werden, geht man immer mehr dazu über, Eigenschaften der Moleküle *in silico* zu berechnen und experimentelle Daten nur bei unklaren oder kritischen Ergebnissen zu erheben. Bei diesen Berechnungen versucht man, anhand geeigneter Algorithmen aus bestimmten Strukturelementen die Eigenschaften herzuleiten. Dieses Verfahren wird als QSAR bezeichnet.

In der EPIWIN Suite der US-EPA sind sieben solcher Programme im BioWin-Modul zusammengefasst. Dieses Modul macht Vorhersagen zur biologischen Abbaubarkeit auf der Grundlage der An- oder Abwesenheit bestimmter Strukturelemente, die im Appendix D der BioWin-Hilfe aufgeführt sind. Die Werte aus Programm 1 und 2 beziffern die „Wahrscheinlichkeit eines schnellen bio-

logischen Abbaus“. Diese Berechnung beruht auf 38 Strukturelementen und ihrer Molekülmasse (Howard et al., 1992). BioWin 3 beschreibt die Mineralisation, d.h. die Umwandlung zu Kohlenstoffdioxid und Wasser, BioWin 4 die Primärelimination, d.h. die erste Transformation der Substanz. Die Algorithmen dieser Programme wurden durch Befragung von Experten zum Abbauverhalten von 200 Verbindungen in den 1980er Jahren entwickelt (Boethling et al., 1994). Zusätzlich wird ein grober Zeitraum für den kompletten Abbau angegeben (Tab. 1.3). Daraus kann eine Halbwertszeit abgeschätzt werden (Aronson et al., 2006).

Die Angaben von BioWin 5 und 6 sind Vorhersagen zum Verhalten im japanischen MITI-Test. Dieses Modell basiert auf einem Trainingsset von fast 900 Verbindungen, aus denen 44 Strukturelemente extrahiert wurden, die für die Berechnung als relevant erachtet worden sind (Tunkel et al., 2000). BioWin 7 repräsentiert schließlich die Wahrscheinlichkeit eines anaeroben Abbaus. Es basiert auf 37 Strukturelementen, die sich bei der Untersuchung von 169 Verbindungen als relevant für den abiotischen Abbau erwiesen haben (Meylan et al., 2007).

Zu beachten ist, dass die Aussagen eines QSAR-Algorithmus immer vom Hintergrund der berücksichtigten Parameter abhängen. Bei BioWin werden nur einzelne Strukturmerkmale betrachtet. Die Positionen der Gruppen zueinander werden dabei nicht berücksichtigt. Damit kann z.B. keine Aussage über das unterschiedliche Verhalten der verschiedenen substituierten Trichlorphenole oder von Stereo-Isomeren gemacht werden.

Für die Modellierung toxischer Endpunkte stehen ebenfalls verschiedene Programme zur Verfügung. Zu ihnen zählt MCASE der Firma Multicase Inc. (Beachwood, USA). Dieses Programm korreliert die verschiedenen Strukturelemente von Molekülen mit Ergebnissen aus Toxizitätstests. Dadurch ergibt sich,

Tabelle 1.3: Gesamtabbauzeit in Wasser vs. Ergebnis BioWin 3 und BioWin 4

Berechneter Wert BioWin 3 und 4	Entsprechende Gesamtabbauzeit
> 4,75 – 5	Stunden
> 4,25 – 4,75	Stunden bis Tage
> 3,75 – 4,25	Tage
> 3,25 – 3,75	Tage bis Wochen
> 2,75 – 3,25	Wochen
> 2,25 – 2,75	Wochen bis Monate
> 1,75 – 2,25	Monate
< 1,75	persistent

inwieweit ein Strukturelement mit bestimmten toxischen Wirkungen zusammenhängt. Durch Abgleich, ob in einem ungetesteten Molekül entsprechende Strukturelemente auftauchen, können Vorhersagen toxischer Eigenschaften gemacht werden. Diese Form des Abgleichs hat den Vorteil, dass prinzipiell keine Daten zum Wirkmechanismus vorhanden sein müssen, um aktive Elemente zu identifizieren. Nachteile aller Modelle, die auf diesem Prinzip beruhen, sind, dass häufig Daten zum dreidimensionalen Aufbau des Moleküls nicht berücksichtigt werden und die Korrelation darauf beruht, dass die Versuchsbedingungen für alle getesteten Substanzen gleich sind.

1.5.3 Bilanzierungen

Durch die immer größeren Möglichkeiten der analytischen Chemie können Messungen von Umweltproben immer exakter ein Maß für die Belastung mit Chemikalien darstellen. Allerdings geben diese Messungen immer nur eine Momentaufnahme der Verhältnisse während der Probenahme wieder. Das bedeutet, dass zeitliche und örtliche Schwankungen einen starken Einfluss auf die gemessenen Werte und damit auf die Aussage dieser Werte haben können. Um dies zu vermeiden, werden Bilanzierungen durchgeführt. Hierbei werden zuerst die Mengen der verbrauchten Stoffe ermittelt, dann ihre Eintragswege, und schließlich wird versucht, die daraus resultierenden Stoffströme zu modellieren. Der Vorteil dieser Vorgehensweise liegt darin, dass im Gegensatz zu Proben aus der Umwelt Schwankungen und Einflüsse der Probenahme keinen Effekt auf das Ergebnis haben. Nachteilig wirkt sich aus, dass die Werte nur Schätzungen darstellen und selten alle Einflüsse auf den Stoffstrom in die Berechnung Eingang finden können.

Bilanzierungen haben sich in der Vergangenheit als wertvolles Instrument erwiesen, um Risiken aus Stoffeinträgen vorherzusagen. Mit den Daten aus Bilanzierungen und ggf. vorhandenen Daten zur toxischen Wirkung des untersuchten Stoffes kann eine Risikobewertung durchgeführt werden. Richtlinien für die Durchführung einer Risikobewertung gibt das Technical Guidance Document on Risk Assessment (TGD), für die Bewertung von Umweltrisiken ist Teil 2 relevant (ECB, 2003). Von diesen Richtlinien zur Risikobewertung leitet sich das Programm European Union System for the Evaluation of Substances (EUSES) ab. Es kann aus Produktionsmenge, physikalischen Daten und Daten zum Abbau in der Umwelt eine berechnete regionale Umweltkonzentration (Predicted Envi-

ronmental Concentration) ($PEC_{regional}$) berechnen. Zusätzlich kann mit Daten zur Toxizität gegenüber verschiedenen Organismen eine Konzentration berechnet werden, in der die Substanz für die Umwelt ungefährlich ist, die Predicted No Effect Concentration (PNEC). Der Quotient aus $PEC_{regional}$ und PNEC ergibt den Risikoquotient (Risk Characterization Ratio) (RCR), der ein Indikator dafür ist, ob die Substanz bei den gegebenen Produktionsmengen einen gefährlichen Effekt in der Umwelt hat.

1.5.4 Untersuchung auf Mineralisation und Transformation

Wenn Substanzen in die Umwelt eingetragen werden, unterliegen sie einer Vielzahl unterschiedlicher Einflüsse. Durch verschiedene Reaktionen werden sie zu neuen Substanzen transformiert. Dabei kann man zwischen abiotischen und biotischen Transformationen unterscheiden (Längin et al., 2008). Die abiotischen Transformationen finden ohne Organismen statt. Möglich sind z.B. Radikalreaktionen durch Strahlung, Hydrolyse oder Autoxidation. Bei einer biotischen Transformation dagegen sind Organismen beteiligt. Im Idealfall wird eine Substanz zu den vollständigen Oxidationsprodukten, d.h. meistens Wasser und Kohlenstoffdioxid, transformiert; hier spricht man von Mineralisation. Wenn eine Substanz nicht vollständig mineralisiert wird, werden Transformationsprodukte gebildet. Die Reduktion der Stoffmenge des Ausgangsstoffes bezeichnet man dabei als Elimination. In diesem Begriff ist noch keine Aussage enthalten, ob der Ausgangsstoff mineralisiert, transformiert oder sorbiert wurde. Bei einer Transformation entstehen neue Transformationsprodukte mit vom Ausgangsstoff abweichenden Eigenschaften, bei der Sorption ist der Ausgangsstoff unverändert erhalten geblieben und kann unter Umständen auch wieder freigesetzt werden.

Zu den wichtigsten abiotischen Abbauprozessen in der wässrigen Phase zählen die Hydrolyse und die Radikalreaktionen z.B. durch Photolyse oder bei Autoxidation. Die verschiedenen abiotischen Transformationspfade können z.T. durch die in Tab. 1.4 beschriebenen Tests abgedeckt werden, allerdings müssen sie modifiziert werden, um zwischen abiotischen und biotischen Vorgängen unterscheiden zu können.

Für die Photolyse müssen, je nach angestrebtem Mechanismus, spezielle Tests durchgeführt werden. Grundlegend ist die Wahl der richtigen Strahlungsquelle. Zur Simulation des Effekts von Sonnenstrahlung werden Strahlungsquellen

verwendet, die das Spektrum zwischen 700 nm und 250 nm abdecken. Sonnenstrahlung ist vor allem in den oberen Zentimetern von Oberflächengewässern ein wichtiger Faktor für den Abbau von Stoffen. Zusätzlich kann die Auswirkung der Photolyse mit einem UV-Strahler untersucht werden, der einen weiteren Ausbau der Abwasseraufbereitung zur Desinfektion und Elimination von Spurenschadstoffen simuliert. In beiden Fällen vollzieht sich der Abbau entweder über eine direkte Absorption von Energie durch das Molekül oder durch die Reaktion mit photogenerierten Hydroxylradikalen. Vor allem in der UV-Photolyse können aufgrund der sehr energiereichen Strahlung viele Reaktionen stattfinden.

Für die Untersuchung der biotischen Transformationen bieten sich normierte Tests auf biotischen Abbau an. Diese Tests wurden erarbeitet und normiert, um für den Zulassungsprozess von Chemikalien eine vergleichbare Datengrundlage zu erhalten. Beispiele dafür sind Tests nach DIN-Normung oder nach OECD-Normung. Tests aus den DIN-Normen oder den Deutschen Einheitsverfahren zur Abwasser- und Schlammuntersuchung kommen aus der Abwasser- und Umwelttechnik und sind für die Untersuchung von Abwässern konzipiert worden. Tests nach OECD-Normung dagegen kommen aus dem Produktprüfungsbereich und sind für die Untersuchung des Verhaltens von einzelnen Stoffen konzipiert (OECD, 2013). Allerdings sind viele Tests dieser beiden Normungen recht ähnlich, so dass kommerzielle Anbieter häufig beide Normungen anbieten oder sogar Tests der einen Normengruppe für beide Anwendungen einsetzen. Als Parameter für die Bewertung des Abbaus werden häufig Summenparameter wie z.B. Sauerstoffverbrauch oder gelöster organischer Kohlenstoff (Diluted Organic Carbon) (DOC) verwendet. In dieser Arbeit wurde, um die biologische Abbaubarkeit zu untersuchen, auf Tests aus der OECD-Testhierarchie zurückgegriffen.

Je nach untersuchtem Endpunkt und Eigenschaften der Testsubstanz eignen sich unterschiedliche Tests (OECD, 2006). Die OECD-Hierarchieebene 301 kennzeichnet Tests, die die Stoffe auf ihre leichte biologische Abbaubarkeit untersuchen (OECD, 1992). Diese Tests werden mit einer geringen Bakteriendichte und einer geringen Substanzkonzentration durchgeführt, wobei die Testsubstanz die einzige Kohlenstoffquelle ist. Wenn Substanzen die Kriterien dieser Tests bestehen, wird davon ausgegangen, dass sie vollständig in der Umwelt abgebaut werden können. Auf der Hierarchieebene 302 werden Tests auf inhärente biologische Abbaubarkeit durchgeführt. In diesen Test werden hohe Bakteri-

Tabelle 1.4: Testsysteme nach OECD-Normung bis in die Ebene 303

OECD ebene	Hierarchie-	Tests	Testprinzip
301	A	DOC Die Away Test	Messung des DOC
	B	CO ₂ Evolution Test	Messung der Bildung von CO ₂
	C	Modified MITI Test	Messung des verbrauchten Sauerstoffes in Lösung (jap. Norm)
	D	Closed Bottle Test	Messung des verbrauchten Sauerstoffes in Lösung
	E	Modified OECD Screening Test	Messung des DOC
	F	Manometric Respirometry Test	Druckunterschied aufgrund O ₂ Verbrauch
302	A	Modified SCAS Test	Messung des DOC
	B	Zahn-Wellens-Test	Messung des DOC
	C	Modified MITI Test (II)	Messung des DOC
303	A	Activated Sludge Units	
	B	Biofilms	

enkonzentrationen eingesetzt, z.B. Inokulum aus dem Belebtschlammbecken der Kläranlage im Zahn-Wellens-Test. Bei Substanzen, die die Kriterien dieser Tests erfüllen, wird angenommen, dass sie in einer Kläranlage abgebaut werden können. Die Hierarchieebene 303 schließlich ist ein Simulationstest, in dem das Verhalten in einer Kläranlage im Labormaßstab simuliert wird. Zusätzlich gibt es noch Tests für die Untersuchung des Verhaltens unter anoxischen Bedingungen, für die Verteilung und das Verhalten in einem Wasser-Sediment-System und für den abiotischen Abbau wie Photoabbau oder Hydrolyse.

Die Testung einer Substanz auf ihr Abbauverhalten sollte mit einem Test auf den leichten biologischen Abbau aus der Hierarchiestufe 301 beginnen. Ist die Substanz in dieser Stufe vollständig abbaubar, sind, rein von den Regularien her, keine weiteren Tests mehr nötig, da angenommen werden kann, dass die Substanz vollständig im Wasser abgebaut wird. Ansonsten sollte sich ein Test auf der Hierarchieebene 302 anschließen, um zu testen, ob die Substanz unter guten Bedingungen abgebaut wird. Zusätzlich sollten Tests auf ihren anoxischen Abbau durchgeführt werden, wie er zum Beispiel in Faultürmen von Kläranlagen stattfindet, sowie Tests auf abiotische Abbaumechanismen, wie Hydrolyse und Photoabbau. Die Untersuchung des Photoabbaus ist auch deswegen

wichtig, da Photolyse in zunehmendem Maße als weitere Klärstufe zur Elimination von Spurenschadstoffen und zur Desinfektion des Ablaufes in Betracht gezogen wird.

Der Abbau wird meistens mit Summenparametern untersucht. Diese sind die Sauerstoffkonzentration in Lösung, die Konzentration an gelöstem organischem Kohlenstoff oder die Entwicklung von CO₂. Auf den Hierarchieebenen 302 und 303 kann der Abbau auch mit radioaktiv ¹⁴C-markierten Substanzen untersucht werden. Dabei wird nach dem Test die Verteilung von ¹⁴C in der Lösung und ggf. im vorhandenen Feststoff untersucht und so eine Massenbilanz aufgestellt. Da auf den Hierarchieebenen 302 und 303 die Konzentration an Störstoffen für die unspezifischen Methoden hoch ist, eignet sich hier eine stoffspezifische Analytik wie Hochleistungsflüssigchromatographie (High Performance Liquid Chromatography) (HPLC) wesentlich besser, um die Primärelimination der untersuchten Substanz zu verfolgen.

1.6 Analytik

1.6.1 Analysegeräte und -methoden

Da es sich bei den Duftstoffen um flüchtige Verbindungen handelt, wird in der Literatur zur Analyse vor allem ein Gaschromatograph (GC) verwendet (Rastogi, 1995; Garcia-Jares et al., 2002; Lamas et al., 2009; Schwarzbauer und Ricking, 2010; Steinemann et al., 2011; Gargosova et al., 2013). Auch die IFRA gibt einen Gaschromatograph gekoppelt mit Massenspektrometer (GC-MS) als Standardgerät für die Reinheitsbestimmung der Duftstoffe vor (Association, 2003). HPLC spielt bei der Analyse von Duftstoffen nur eine untergeordnete Rolle (Villa et al., 2007).

Für die Detektion der Duftstoffe wurden verschiedene Massenspektrometer verwendet. Die Target-Analytik wurde mit einem Triple-Quadrupol-Gerät durchgeführt. Vorteil dieses Gerätes ist die Möglichkeit, durch Verwendung des Selected Ion Monitoring (SIM)-Modus sehr niedrige Nachweisgrenzen zu erhalten. Da in dieser Arbeit keine spezifischen Triple-Quadrupol-Messungen wie Multiple Reaction Mode oder Neutral Loss benötigt wurden, wurden zwei der drei Quadrupole in den RF-Modus geschaltet, d.h., diese beiden Quadrupole hatten keine Massenfilterfunktion, sondern nur eine ionenleitende Funktion. Für die Non-Target-Analytik auf Transformationsprodukte wurden zum einen eine

Ionenfalle und zum anderen ein Quadrupol-Time-of-Flight-Spektrometer herangezogen. Diesen beiden Massenspektrometern ist gemeinsam, dass sie alle Ionen des Scanbereichs eine gegebene Zeit lang speichern und dann analysieren. Daraus ergibt sich bei der Ionenfalle eine schlechtere zeitliche Auflösung, dafür können auch für unbekannte Substanzen gute Nachweisgrenzen erreicht werden. Das Quadrupol-Time-of-Flight-Spektrometer gibt noch zusätzlich hoch aufgelöste Massen für die Ionen, woraus durch den Massendefekt Rückschlüsse auf die Summenformel gezogen werden können.

1.6.2 Probenaufarbeitung

In Abhängigkeit von der Probenmatrix und der Konzentration der Analyten muss vor der Analyse von Produkten eine Probenaufarbeitung durchgeführt werden. Bei der Untersuchung durch Rastogi (2002) wurden 43 verschiedene Produkte untersucht, darunter Toilettenpapier, Oberflächenreinigungsmittel und Waschmittel. Hier wurden zur Probenaufarbeitung die Duftstoffe erst mit Methanol extrahiert und dann mit SPE angereichert. Bei Garcia-Jares et al. (2002) und Lamas et al. (2009) wurde zur Probenaufarbeitung Festphasen-Mikroextraktion (Solid Phase Micro Extraction) (SPME) verwendet. In der Untersuchung von Oberflächenwasser durch Schwarzbauer und Ricking (2010) wurde zur Anreicherung der Analyten die Flüssig-flüssig-Extraktion mit Pentan und Dichlormethan verwendet. In Steinemann et al. (2011) wurden 25 verschiedene Produkte untersucht, darunter Deodorant, Baby-Shampoo und Geschirrspülmittel. Für die Probenaufarbeitung wurde die Headspace (HS)-Analyse mit einem Kryofokussiersystem verwendet. Gargosova et al. (2013) untersuchte Rohabwasser und geklärtes Wasser. Sie verwendeten SPME mit einer 65- μm -Phase aus Polydimethylsiloxan (PDMS) und Divinylbenzol (DVB).

In dieser Arbeit wurde die Probenaufarbeitung mit Flüssig-flüssig-Extraktion, Cloud Point Extraction (CPE) und SPME auf ihre Eignung untersucht. Bei der Flüssig-flüssig-Extraktion wird die zu untersuchende Matrix mit einem nicht mischbaren Lösemittel versetzt. Durch Einstellung des Verteilungsgleichgewichts zwischen den beiden Flüssigkeiten wird ein Teil des Analyten in der zugegebenen Phase gelöst. Aufgrund des Nernst'schen Verteilungsgesetzes wird sich der Analyt in einem festen Verhältnis in den beiden Phasen verteilen. Die beiden Flüssigkeiten werden wieder getrennt und die den überwiegenden Teil des Analyten enthaltende Phase weiter aufgearbeitet. Diese Methode ist vor

allem für Analyten mit hohem K_{OW} geeignet. Zusätzlich kann die Matrix mehrmals extrahiert werden, so dass sich die Analyten zu einem hohen Anteil extrahieren lassen. Allerdings ist die Methode sehr chemikalienintensiv und kann nur eingeschränkt automatisiert werden.

Bei der CPE handelt es sich ebenfalls um einen Typ der Flüssigextraktion, die vor allem bei der Probenvorbereitung zur Analyse verschiedener organischer Schadstoffe und Schwermetalle eingesetzt wird (Quina und Hinze, 1999; Carabias-Martinez et al., 2000). Dabei wird der Matrix ein Tensid zugesetzt. Durch Erwärmung wird das Tensid zur Bildung von Mizellen angeregt, die ab einer bestimmten Temperatur dehydrieren und aggregieren. Die aggregierten Mizellen können von der Matrix separiert werden. Bei der Mizellenbildung werden die Analyten in den Mizellen aufgenommen. Wenn diese Mizellen aggregieren, werden die Analyten mit abgetrennt. Diese Methode benötigt deutlich weniger Chemikalien als die Flüssig-flüssig-Extraktion, ist aber ebenfalls nur in geringem Umfang automatisierbar.

Eine Methode, die sowohl mit geringem Chemikalieneinsatz auskommt und zusätzlich sehr gut automatisierbar ist, ist die SPME (Zhang et al., 1994; Prosen und Zupancic-Kralj, 1999). Bei dieser Methode ist auf einer Glasfaser ein Adsorbens aufgebracht. Diese Glasfaser ist an einem Draht befestigt, der wiederum in der Kanüle einer Injektionsspritze für Autosampler liegt. Der Autosampler sticht mit der Kanüle in das Probengefäß. Dann wird der Draht so weit hinausgeschoben, dass die komplette Glasfaser mit dem Adsorbens von der Probe umspült werden kann. In einer Gleichgewichtsreaktion werden die Analyten vom Adsorbens aus der Probe extrahiert. Nach der Extraktion wird der Draht mit der Glasfaser zurück in die Kanüle gezogen. Die Faser mit dem Adsorbens wird nun entweder in eine Flüssigkeit getaucht und die Analyten werden vom Adsorbens gelöst, um die Probe mit Flüssigchromatographie (LC) zu untersuchen, oder die Faser wird in den Injektor eines GC eingeführt und die Analyten werden thermisch desorbiert. Mit dieser Methode können sowohl flüssige als auch gasförmige Proben untersucht werden. Ihr großer Nachteil liegt in der geringen Stabilität und dem hohen Preis der Fasern.

1.7 Zusammenfassung und Fragestellung

Die bisher untersuchten Toxizitätsendpunkte beziehen sich immer auf akute organische Wirkungen und sind davon bestimmt, dass sie sich leicht und schnell quantifizieren lassen. Wenn ein Schadstoff auf nicht organische Weise, z.B. verhaltensphysiologisch, oder erst nach chronischer Exposition eine Schädwirkung hat, wird dies mit diesen Endpunkten nicht erfasst. Duftstoffe sind Substanzen, die nur in hohen Konzentrationen einen organischen Effekt, aber in niedrigen Konzentrationen einen Effekt auf das Verhalten von Organismen haben. Nach den üblichen Kriterien würden sie daher als nicht kritisch betrachtet werden. Um diese Lücke zu erfassen, sollen in der vorliegenden Arbeit folgende Fragen beantwortet werden:

- Welche Duftstoffe werden in den Produkten eingesetzt?
- Welche Menge an Duftstoffen ist in den Produkten enthalten?
- Welche Konzentrationen können in der Umwelt erreicht werden?
- Wie verhalten sich diese Duftstoffe in der aquatischen Umwelt?
- Welche Risiken resultieren ggf. daraus?
- Gibt es Möglichkeiten, diese Risiken zu vermeiden?

Da zur Beantwortung dieser Fragestellungen verschiedene Methoden benötigt werden, werden die einzelnen Fragen in separaten Kapiteln behandelt.

2 Bilanzierung der Minimalmenge von Duftstoffen an zwei Kliniken

2.1 Ausgangsdaten und Methode

2.1.1 Untersuchte Kliniken

Für diese Arbeit standen Daten von zwei Kliniken zur Verfügung. Die erste ist das Universitätsklinikum Freiburg (UKF). Das UKF ist ein Klinikum der Maximalversorgung und, laut eigener Darstellung, eine der größten medizinischen Einrichtungen in Europa. Sämtliche Fachrichtungen der Medizin sind vertreten. Mit knapp 8.000 Beschäftigten und 1.484 Betten wurden im Jahr 2010 über 65.000 stationäre und teilstationäre Fälle und über 250.000 ambulante Fälle behandelt (Qualitätsbericht UKF, 2010).

Die zweite Klinik, von der Daten zur Verfügung standen, war die Friedrich-Husemann-Klinik (FHK) in Buchenbach bei Freiburg. Die FHK ist eine Fachklinik für Psychiatrie und Psychotherapie mit Erweiterung um anthroposophische Heilkunst. Im Jahr 2010 wurden bei einer Bettenzahl von 103 Betten 970 Fälle behandelt (Qualitätsbericht FHK, 2010).

2.1.2 Ausgangsdaten für die Bilanzierung

Für die verbrauchten Mengen der Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel des UKF wurden aus dem System zur Unternehmensressourcenplanung (Enterprise Resource Planning) (ERP) der Firma SAP die Bestellmengen in Excel-Tabellen exportiert. Für die FHK wurden die Daten von der Abteilung für den Einkauf der Klinik als Excel-Tabelle per E-Mail zur Verfügung gestellt.

In den Rechnungen wird zwischen Artikeln und Produkten unterschieden. Artikel sind die einzelnen eingekauften Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die sich nach Inhalt und/oder Packungsgröße unterscheiden. Bei den

Produkten wurden Artikel mit demselben Inhalt, aber unterschiedlicher Packungsgröße zusammengefasst.

Für die in den Produkten enthaltenen Duftstoffe wurde aus den Herstellerinformationen eine Minimalmenge ermittelt. Als Konzentration in den Produkten wurde 0,01% angenommen, was dem Grenzwert in der Detergenzienrichtlinie entspricht, ab dem Duftstoffe angegeben werden müssen. Parfüm, was die Angabe für eine Mischung von Duftstoffen ist, die einzeln nicht angegeben werden müssen, wird in den Bilanzierungen separat angegeben. Da für die Produkte keine Angabe zur Dichte vorhanden war, wurde stets eine Dichte von 1 kg/l angenommen.

Die Produkte, die Duftstoffe enthielten, wurden den Kategorien Bodenreiniger, Desinfektionsmittel, Körperpflegeprodukte, Oberflächenreiniger, Sanitärreiniger, Spülmittel und Waschmittel zugeordnet. Die Zugehörigkeit wurde jeweils der Hauptanwendung aus der Herstellerinformation entnommen.

Für die Nennung und die Mengen der verschiedenen Kategorien und Duftstoffe wurde jeweils mit der Excel-Funktion KORREL ein Korrelationsfaktor berechnet (Formel 2.1).

$$K_{X,Y} = \frac{\sum(x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum(x - \bar{x})^2 \sum(y - \bar{y})^2}} \quad (2.1)$$

2.2 Ergebnisse der Bilanzierung

2.2.1 Gekaufte Menge der Produkte am UKF

Im Zeitraum 2006 bis 2008 wurden 202 verschiedene Artikel am UKF gekauft. Wenn Dubletten wegen unterschiedlicher Packungsgrößen zusammengefasst werden, ergeben sich noch 152 verschiedene Produkte. 2006 wurden 109 verschiedene Produkte gekauft, 2007 wurden 113 und 2008 wurden 117 verschiedene Produkte gekauft. Im Jahr 2007 wurde mit 70,4 t die höchste Gesamtmenge eingekauft. 2008 wurden 69,2 t Produkte gekauft, und im Jahr 2006 wurde mit 65 t am wenigsten eingekauft. Die meisten Artikel wurden für die Kategorie Spülmittel aufgeführt, die größte Menge wurde in der Kategorie Körperpflege gekauft (Abb. 2.1) Die einzelnen Produkte und die Zuordnung zu den Kategorien sind in Kap. 8.1.1 aufgeführt.

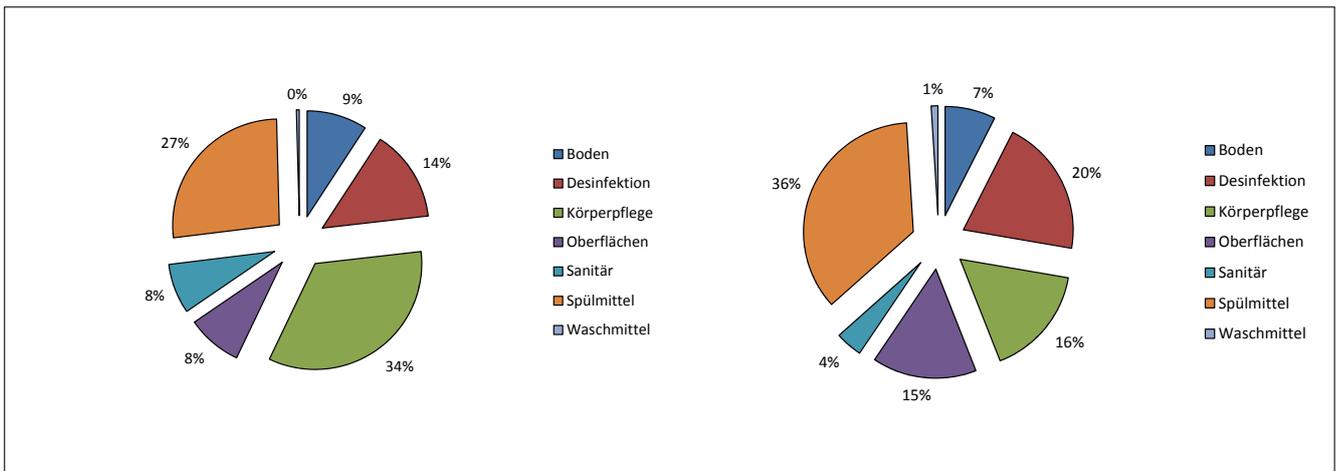


Abbildung 2.1: Verteilung der Menge (links) und der Nennung (rechts) aller in den Jahren 2006 bis 2008 eingekauften Produkte auf die verschiedenen Produktkategorien am UKF

2.2.2 Berechnete Minimalmengen der Duftstoffe am UKF

Von diesen insgesamt 205 t Produkten enthalten 122 t Duftstoffe. Fast die Hälfte dieser Produktmenge, 56 t, ist in der Kategorie Körperpflegeprodukte verortet (Abb. 2.2). Den geringsten Anteil machen Spülmittel aus.

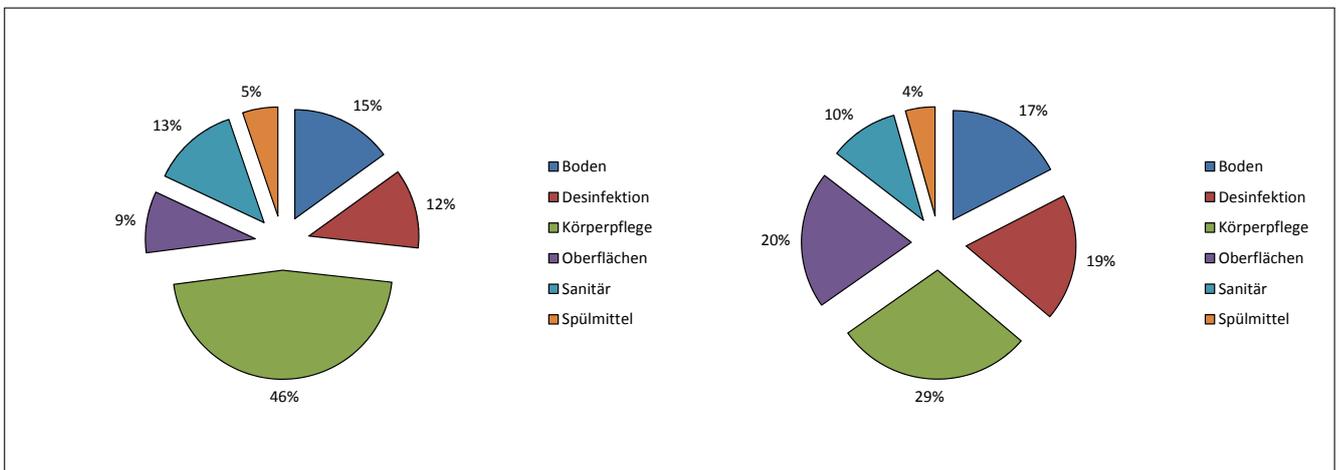


Abbildung 2.2: Verteilung der Menge (links) und der Nennung (rechts) der eingekauften Produkte mit ausgewiesenen Duftstoffen auf die Produktkategorien am UKF für die Jahre 2006-2008

Für 69 verschiedene Artikel werden in der Herstellerinformation Duftstoffe als Inhaltsstoff angegeben, dies entspricht 52 verschiedenen Produkten. Von diesen 69 Artikeln stammen 12 aus der Kategorie Bodenreiniger, 13 aus der Kategorie

Desinfektionsmittel, 20 aus der Kategorie Körperpflegemittel, 14 Artikel sind Oberflächenreiniger, sieben sind Sanitärreiniger und drei sind Spülmittel.

Für 18 Produkte wurden zwei Duftstoffe und mehr angegeben, für zehn wurden mehr als drei Duftstoffe ausgewiesen. Von diesen zehn Produkten gehören vier zur Anwendungsgruppe Bodenreiniger, drei sind Oberflächenreinigungsmittel, zwei Flächendesinfektionsmittel und ein Produkt ist ein Händedesinfektionsmittel. Die meisten Duftstoffe (6) enthält der Bodenreiniger Satine brillant der Firma Ecolab.

In den Herstellerangaben wurden 14 verschiedene Duftstoffe genannt (Tab. 2.1). Zwölf dieser Duftstoffe wurden in jedem Jahr in den Produkten genannt. In allen Jahren wurde Parfüm am häufigsten als Inhaltsstoff angegeben, danach Linalool und Limonen. Am seltensten wurde Isoeugenol genannt. Die Menge an eingekauften Duftstoffen stieg im beobachteten Zeitraum von 6,1 kg auf 7 kg,

Tabelle 2.1: Minimalmengen an Duftstoffen am UKF [g]

	2006		2007		2008	
	Menge	Nennung	Menge	Nennung	Menge	Nennung
α -Amylzimtaldehyd	14,2	2	428,3	4	469,7	3
Benzylalcohol	11,2	1	64,6	3	75	3
Benzylsalicylat	34,7	2	50,0	2	4,00	1
2-(4-tert-Butylbenzyl)-propionaldehyd	15,70	3	8,20	3	13,80	2
Citronellal	413,40	2	-	-	-	-
Citronellol	207,7	5	327,9	5	258,7	3
Cumarin	11,70	2	2,70	2	7,30	1
Hexylzimtaldehyd	804,5	6	817,5	6	278,2	5
Isoeugenol	31,0	1	-	-	-	-
α -Isomethylionon	14,2	2	23,60	2	28,0	2
Limonen	431,3	10	320,8	6	305,6	5
Linalool	662,1	9	779,0	9	808,1	8
Phenoxyethanol	207,85	4	288,5	4	1.048,59	4
Parfüm	3.242,5	44	3.439,1	44	3.667,3	48

Wird die Nennung der Duftstoffe mit den eingekauften Mengen korreliert, ergibt sich mit den Werten von Parfüm für die drei Jahre ein Korrelationskoeffizient zwischen 0,97 und 0,99. Werden die Werte für Parfüm nicht aufgenommen, beträgt der Korrelationskoeffizient zwischen 0,73 und 0,87, wobei 0,87 im Jahr 2007 erreicht wurde.

Über den Beobachtungszeitraum von 2006 bis 2008 war am UKF die Vertei-

lung der Minimalmenge der Duftstoffe zwischen den einzelnen Produktkategorien stabil (siehe Tabellen 8.4 und 8.5 im Anhang). Wenn alle untersuchten Kategorien berücksichtigt werden, werden 44% der Duftstoffe über Körperpflegeprodukte verbraucht (Abb. 2.3). Die nächste Kategorie sind die Bodenreiniger (23%) und danach die Oberflächenreiniger (14%).

Da mit dem Begriff Parfüm eine Mischung verschiedener Duftstoffe bezeichnet wird, wurde die Verteilung der Duftstoffe zusätzlich ohne Parfüm berechnet. Auch in diesem Fall sind die Körperpflegeprodukte nach wie vor die Kategorie, in der mit einem Anteil von 36% am meisten Duftstoffe eingesetzt werden. Der Anteil der Bodenreiniger und der Oberflächenreiniger liegt dann jeweils bei ca. 30%. Den größten Unterschied macht das Herausrechnen von Parfüm bei den Sanitärreinigern, für die keine weiteren Duftstoffe angegeben waren.

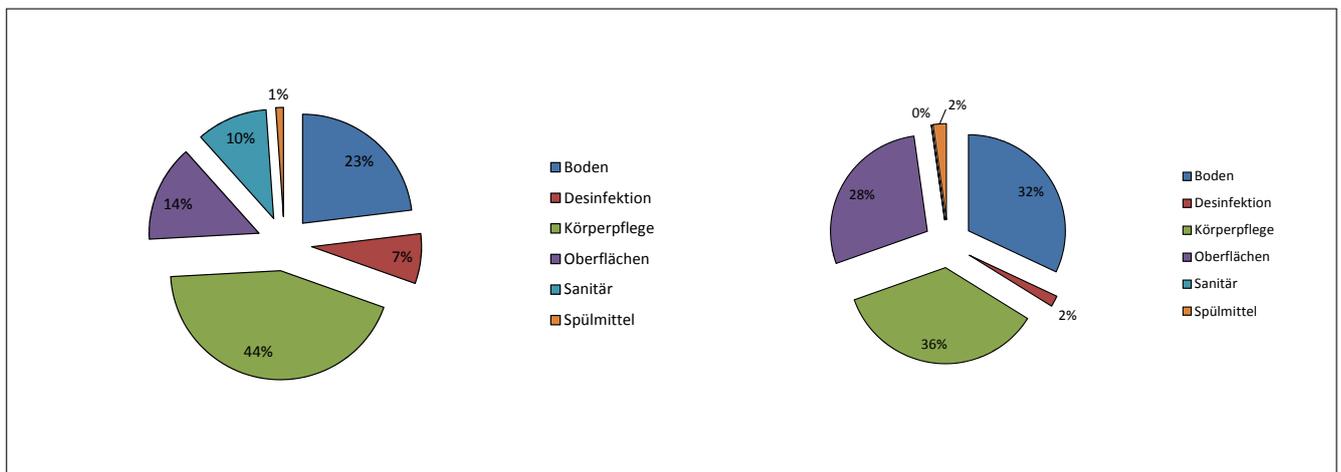


Abbildung 2.3: Verteilung der Menge der Duftstoffe auf Produktkategorien am UKF inkl. Parfüm (links) und ohne Parfüm (rechts)

2.2.3 Gekaufte Menge der Produkte an der FHK

Für die FHK wurden für den Zeitraum von 2007 bis 2008 insgesamt 41 verschiedene Artikel angegeben, die 39 verschiedenen Produkten entsprechen. Für das Jahr 2007 wurden 29 Produkte, für das Jahr 2008 28 Produkte eingekauft. Dies entspricht einer Gesamtmenge von 2,4 t im Jahr 2007 und 1,6 t im Jahr 2008. Die Kategorie, in der die größte Menge gekauft wurde, war über beide Jahre Spülmittel mit 2,3 t bzw. 59% (Abb. 2.4). Von den restlichen Artikeln wurden wesentlich geringere Mengen gekauft. Die meisten unterschiedlichen Artikel wurden bei den Oberflächenreinigern (11) und den Spülmitteln (10) eingesetzt.

2 Bilanzierung der Minimalmenge von Duftstoffen an zwei Kliniken

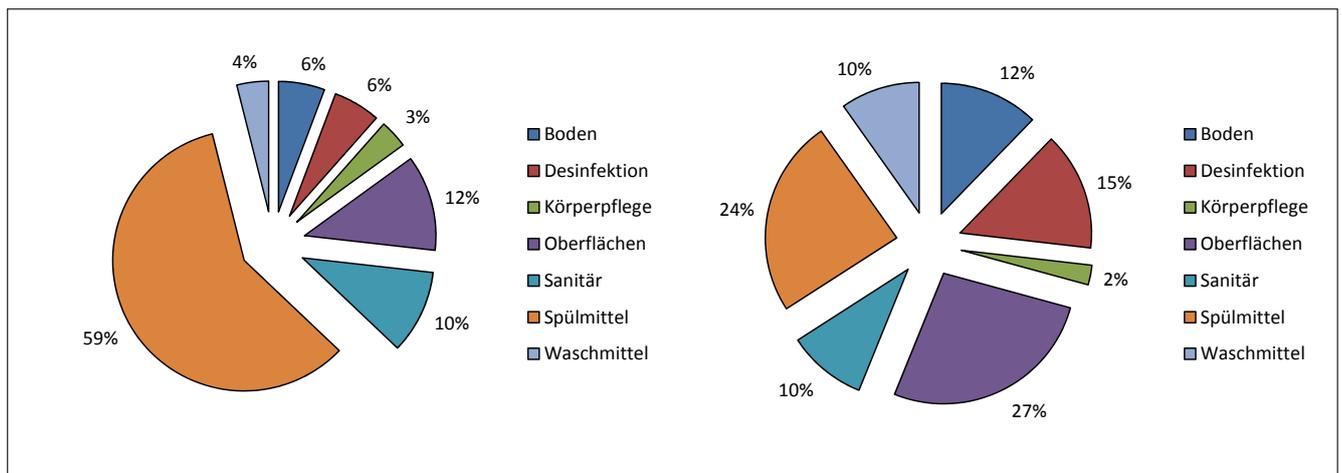


Abbildung 2.4: Verteilung der eingekauften Produkte auf die Kategorien an der FHK für die Jahre 2007 und 2008 nach Menge (links) und Nennung (rechts)

Von den 39 verwendeten Produkten enthielten laut Inhaltsangabe 25 Duftstoffe, davon wurden für neun zwei und mehr Duftstoffe ausgewiesen. Die meisten Produkte mit Duftstoffen fanden sich in der Kategorie Oberflächenreiniger, hier waren es acht. Am meisten Duftstoffe enthielt der Oberflächenreiniger GH1 der Firma Grasshopper mit sieben angegebenen Duftstoffen. In den restlichen Kategorien gab es, abgesehen von der Kategorie Körperpflege, entweder drei oder vier Produkte (Abb. 2.5). Mengenmäßig wurden über die Kategorien Spülmittel, Sanitärreiniger und Oberflächenreiniger die meisten Duftstoffe eingekauft.

Von allen Produkten wurden nur zwei im untersuchten Zeitraum sowohl am UKF als auch an der FHK verwendet. Im Unterschied zum UKF ist am FHK nur ein Produkt in der Kategorie Körperpflege aufgeführt, für das keine Duftstoffe angegeben wurden.

2.2.4 Geschätzte Minimalmenge aus den Inhaltsangaben der FHK

Aus den Inhaltsangaben der Hersteller ergab sich für die FHK eine Spanne von 1,2 Gramm (Isoeugenol 2008) bis 56 Gramm (Limonen 2007) Duftstoff (Tab. 2.2). Im beobachteten Zeitraum hat sich die Gesamtmenge der verbrauchten Duftstoffe an der FHK um fast die Hälfte verringert. Für das Jahr 2007 ergibt sich aus der Menge eines Duftstoffes und seiner Nennung ein Korrelationskoeffizient von 0,91, für das Jahr 2008 von 0,74. Über beide Jahre beträgt der Korrelationskoeffizient mit Parfüm 0,89, ohne Parfüm sogar 0,95.

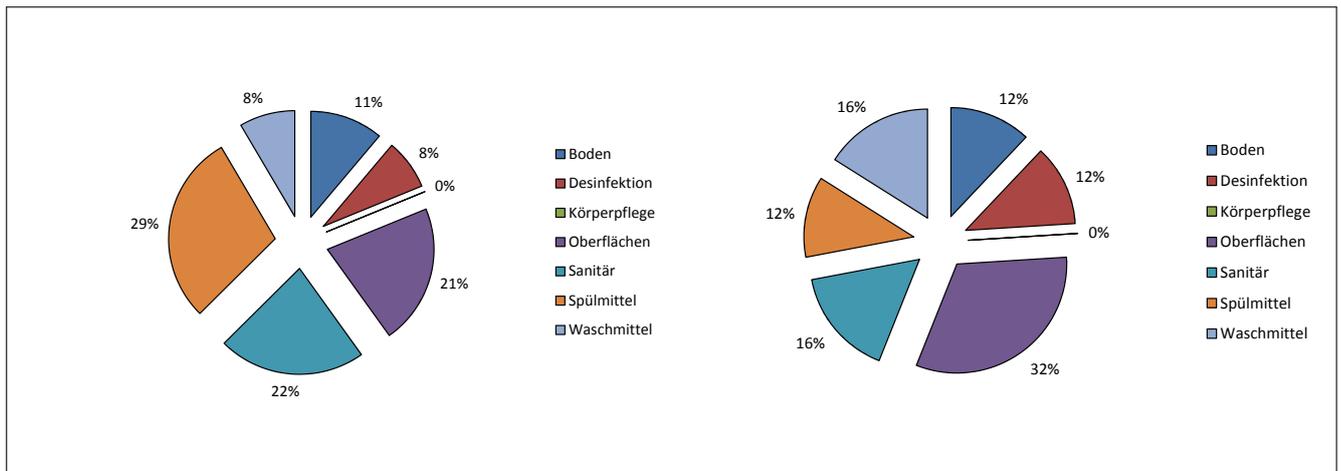


Abbildung 2.5: Verteilung der eingekauften Produkte mit Duftstoffen auf die Kategorien an der FHK für die Jahre 2007 und 2008 nach Menge (links) und Nennung (rechts)

Tabelle 2.2: Geschätzte Minimalmenge Duftstoffe des FHK [g]

Duftstoff	2007		2008	
	Menge	Nennung	Menge	Nennung
α -Amylzimtaldehyd	13,6	1	7,5	1
Benzylsalicylat	1,60	1	1,65	2
2-(4-tert-Butylbenzyl)-propionaldehyd	3,60	1	–	–
Citral	3,60	1	14,00	2
Citronellol	13,60	1	–	–
p-Cymol	3,60	1	–	–
Geraniol	3,60	1	–	–
Hexylzimtaldehyd	5,20	2	1,20	1
Isoeugenol	1,60	1	1,20	1
Limonen	56,50	6	42,50	6
Linalool	12,00	2	4,80	2
Parfüm	69,00	15	22,05	11

Der Vergleich der Minimalmenge über die einzelnen Kategorien schwankt bei der FHK stärker als am UKF (Tabellen 8.6 und 8.7). Wenn die Angabe Parfüm nicht herausgerechnet wurde, dann haben im Jahr 2007 Sanitärreiniger und Bodenreiniger den größten Anteil an den Duftstoffen (Abb. 2.6). Im Jahr 2008 dagegen sind die wichtigsten Kategorien Oberflächenreiniger und Spülmittel. Wenn Parfüm herausgerechnet wurde, werden im Jahr 2007 mit den Kategorien Bodenreiniger, Sanitärreiniger und Spülmittel 97% der Duftstoffe verbraucht (Abb. 2.7). Im Jahr 2008 dagegen sind dieselben drei Kategorien nur noch für 69% der verbrauchten Duftstoffe verantwortlich.

2 Bilanzierung der Minimalmenge von Duftstoffen an zwei Kliniken

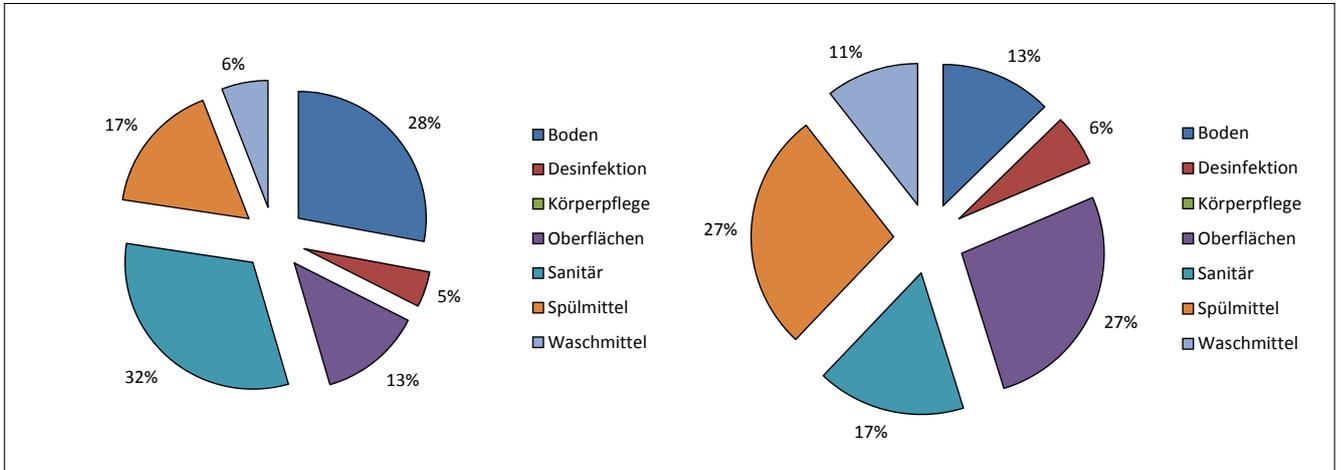


Abbildung 2.6: Verteilung der Menge der verbrauchten Duftstoffe auf Produktkategorien an der FHK inkl. Parfüm für 2007 (links) und 2008 (rechts)

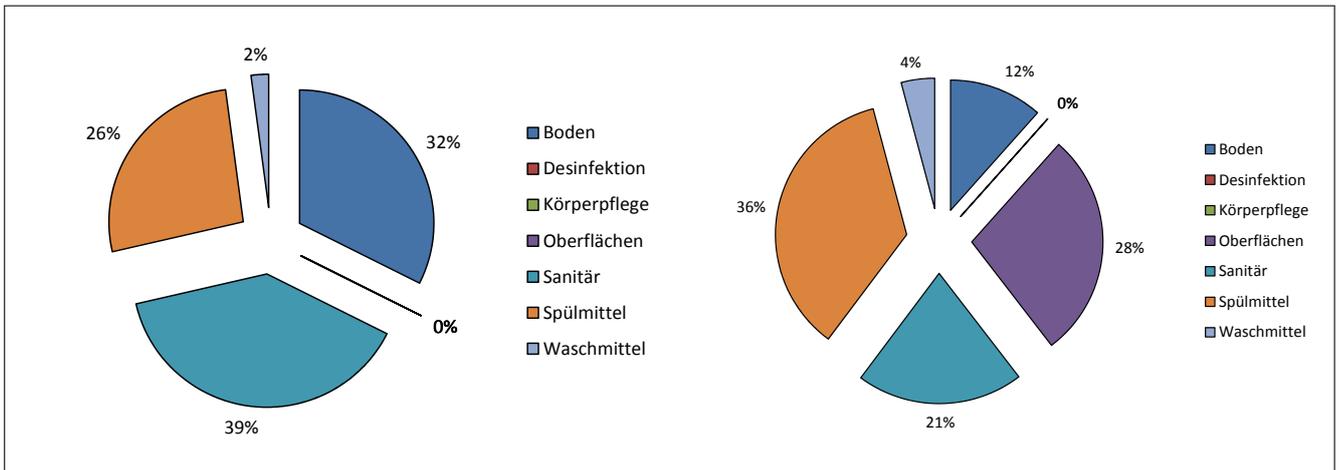


Abbildung 2.7: Verteilung der Menge der verbrauchten Duftstoffe auf Produktkategorien an der FHK exkl. Parfüm für 2007 (links) und 2008 (rechts)

2.2.5 Normierung des Verbrauchs auf Betten und Tage

Um die Kliniken miteinander vergleichen zu können, wurde die Minimalmenge der Duftstoffe auf Betten und Tage normiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.3 aufgeführt. In den Fällen, in denen ein Duftstoff an beiden Kliniken eingekauft wurde, ist in über 90% der Fälle die größere Menge auf Seiten des UKF.

Tabelle 2.3: Geschätzte Duftstoffmenge pro Bett und Tag [μg]

	UKF			FHK	
	2006	2007	2008	2007	2008
Amylzimtaldehyd	21	790	867	362	200
Benzylalcohol	21	119	138	-	-
Benzylsalicylat	64	92	7	43	44
2-(4-tert-Butylbenzyl)-propionaldehyd	29	15	25	96	-
Citral	-	-	-	96	372
Citronellal	763	-	-	-	-
Citronellol	383	605	478	362	-
Cumarin	22	5	13	-	-
p-Cymol	-	-	-	96	-
Geraniol	-	-	-	96	-
Hexylzimtaldehyd	1.485	1.509	514	138	32
Isoeugenol	57	-	-	43	32
α -Isomethylionon	26	44	52	-	-
Limonen	796	592	564	1.503	1.130
Linalool	1.222	1.438	1.492	319	128
Phenoxyethanol	384	533	1.936	-	-
Parfüm	5.986	6.349	6.770	1.835	587

2.3 Diskussion der Bilanzierung

Für die beiden Kliniken ergab sich aufgrund der unterschiedlichen Größe eine unterschiedliche Absolutmenge an eingekauften Artikeln. Die starken Schwankungen an der FHK gegenüber dem UKF lassen sich primär über die Größe und damit die größere Einkaufsmenge am UKF erklären. Weitere Faktoren könnten eine bessere Lagerhaltung bzw. In-Time-Einkäufe sein. An beiden Kliniken sind Spülmittel sowohl bei der Absolutmenge als auch bei der Anzahl der Produkte eine der wichtigsten Kategorien. Das lässt sich damit erklären, dass beide Kliniken eine eigene Küche unterhalten. Einen großen Unterschied zwischen

den Kliniken gibt es in der Kategorie Körperpflegeprodukte, die an der FHK nur mit einem Produkt (einer Handwaschseife) vertreten sind. Das lässt darauf schließen, dass an der FHK Personal und Patienten ihre Körperpflegeprodukte weitestgehend selber beschaffen und diese nicht von der Klinik gestellt werden.

Wenn nur die Produkte mit Duftstoffen betrachtet werden, ist auffällig, dass sowohl am UKF als auch an der FHK die Spülmittel bei den Produkten mit Duftstoffen einen geringeren Anteil ausmachen als bei allen Produkten. Es werden also überproportional viele Spülmittel bei beiden Kliniken eingesetzt, bei denen keine Duftstoffe angegeben wurden. Duftstoffe wurden für das UKF vor allem für Produkte aus den Kategorien Körperpflege, Bodenreiniger und Oberflächen angegeben, an der FHK für Produkte aus den Kategorien Sanitärreiniger, Bodenreiniger und Oberflächenreiniger.

An beiden Kliniken wurde eine ähnliche Anzahl verschiedener Duftstoffe angegeben, was darauf zurückzuführen ist, dass es laut Detergenzienverordnung nur eine geringe Grundmenge an anzugebenden Duftstoffen gibt. Der Sammelbegriff Parfüm kann dabei nicht als gleich gewertet werden, da damit verschiedenste Duftstoffe zusammengefasst werden. Ob mit oder ohne Parfüm, die hochgerechnete Menge der Duftstoffe hängt in beiden Kliniken mit der Häufigkeit der Nennung zusammen. Dies resultiert höchstwahrscheinlich aus der Berechnungsmethode. Da für alle Artikel als Gehalt 0,01% angenommen wurde, ist die berechnete Duftstoffmenge lediglich auf die Produktmenge zurückzuführen.

Sowohl bei den absoluten als auch bei den auf Bett und Tag normierten Minimalmengen werden am UKF mehr Duftstoffe verbraucht. Allerdings ist der Unterschied bei den normierten Mengen maximal eine Größenordnung. Hier ergibt sich also, dass die Minimalmenge der Duftstoffe pro Bett und Tag nicht so stark vom Versorgungsgrad der Klinik abhängt. Die wichtigsten Kategorien, für die Duftstoffe angegeben wurden, waren bei beiden Kliniken Produkte, die in hohem Maße mit Patienten und Personal in Kontakt kommen (Boden- und Oberflächenreiniger). Es liegt nahe, dass die Duftstoffe in diesen Kategorien primär dem Empfinden der Nutzer geschuldet sind. Dazu passt auch, dass bei den Spülmitteln für viele Produkte keine Duftstoffe angegeben wurden, da sie in gewerblichen Spülmaschinen eingesetzt werden und hier das Empfinden der Nutzer irrelevant ist. Zusätzlich hat das UKF im Rahmen der „Aktion saubere Hände“ vermehrt auf farb- und duftstofffreie Produkte umgestellt (UKF, 2008). Dies ist vor allem der Gesundheitsvorsorge der Nutzer geschuldet (Dettenkofer

et al., 2010).

Die Betrachtung der Verteilung der Duftstoffe ergibt ein hohes Potential, dass diese Duftstoffe in das Abwasser eingetragen werden. In beiden Kliniken wird durch Bodenreinigungsmittel, Oberflächenreinigungsmittel und Sanitärreiniger fast die Hälfte der Duftstoffe verbraucht. Bodenreinigungsmittel und Oberflächenreiniger werden zwar zum Teil auf dem Boden ausgebracht und erreichen damit nicht mehr das Abwasser, allerdings wird überschüssiges Wischwasser später über das Abwasser entsorgt. Sanitärreiniger und Spülmittel gelangen vollständig ins Abwasser. Desinfektionsmittel, die eher nicht ins Abwasser gelangen, spielen auch nur eine geringe Rolle beim Duftstoffverbrauch. In beiden Kliniken werden in dieser Kategorie nur unter 10% der Duftstoffe verbraucht. Den wichtigsten Anteil der Duftstoffe hat am UKF die Kategorie Körperpflegeprodukte, für die am FHK kein Produkt mit Duftstoffen gefunden wurde. Bei dieser Kategorie handelt es sich zum Großteil um klassische Rinse-off-Produkte, die vollständig ins Abwasser eingetragen werden.

3 Messung von Produkten auf ihren Duftstoffgehalt

3.1 Durchgeführte Arbeiten

3.2 Experimentelles Vorgehen

21 Produkte, die am Universitätsklinikum Freiburg (UKF) verwendet werden, wurden auf die enthaltenen Duftstoffe untersucht. Für die Untersuchung wurde eine Gaschromatographie gekoppelt mit Flammenionisationsdetektor (GC-FID)-Methode für zehn verschiedenen Duftstoffe entwickelt.

Von allen Produkten wurden ca. 4 g in ein 20-ml-Headspace (HS)-Vial eingewogen. Bei flüssigen Produkten wurde dabei mit einer Direktverdrängerpipette (Handystep[®]) 4 ml in das Vial gegeben. Die Vials wurden vor und nach Einfüllen der Proben gewogen, aus der Differenz ergab sich die Masse an Produkt.

Die Proben wurden mit Festphasen-Mikroextraktion (Solid Phase Micro Extraction) (SPME) aus dem HS genommen. Jedes Produkt wurde dreimal mit GC-FID gemessen, von den drei Messungen wurde der Mittelwert für die Gehaltsbestimmung benutzt. Die Kalibrierung wurde im Bereich von 50 ppm bis 500 ppm durchgeführt. Als Matrix für die Kalibrierung wurde ein Standardmix in Flüssigseife verwendet, um ähnliche Bedingungen wie für die einzelnen Produkte zu erhalten.

3.2.1 Verbrauchsmaterialien

In Tabelle 3.1 sind die verwendeten Verbrauchsmaterialien aufgelistet.

In Tabelle 3.2 sind die bei allen Arbeiten verwendeten Geräte aufgeführt.

Tabelle 3.1: Verbrauchsmaterialien

Beschreibung	Lieferant
SPME-Fasern; Phasen: PA Carboxen/PDMS/DVB	Sigma-Aldrich (Taufkirchen, D)
HS-Vials; Feingewindeflaschen 20 ml	LaPhaPack (Langerwehe, D)
Sensiva-Waschlotion	Schülke&Mayr (Norderstedt, D)
Isopropanol z.A.	Merck (Darmstadt, D)

Tabelle 3.2: Verwendete Geräte

Beschreibung	Name	Hersteller
Wasserstoffgenerator	PGH100 Serie 2	Schmidlin-DBS AG (Schwäbisch Gmünd, D)
Direktverdrängerpipette	Handystep	Brand GmbH&Co (Wertheim, D)

3.2.2 Standards

Von den einzelnen Duftstoffen wurden Standards für die Methodenentwicklung verwendet. Die einzelnen Standards sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

Für die Messung der Produkte wurde eine Stammlösung aus jeweils 100 μ l 7-Hydroxycitronellal, α -Jonon, α -Isomethylionon, Amylzimtaldehyd, Anisalkohol, 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd, Citronellal, Citronellol, Hexylzimtaldehyd, Isoeugenol, R-(+)-Limonen, Linalool und Thymol auf 10 ml Isopropanol hergestellt. Diese wurde mit Sensiva-Waschlotion in 20-ml-HS-Vials auf ein Endvolumen von 4 ml/l verdünnt.

3.2.3 Probenaufarbeitung

Die Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel konnten ohne weitere Vorbehandlung mit einer 85- μ m-PA-Phase im HS untersucht werden. Die Proben wurden für 10 min bei 60°C äquilibriert und dabei im Intervall von 2s Rühren und 4s Pause bei 500 Umdrehung gerührt. Danach wurde die Faser bei 60°C in die Probe eingeführt und bei 250 Umdrehungen für 15 min gerührt. Die auf die Faser adsorbierten Analyten wurden im Injektor des GC-FID 10 min bei 270°C mit einem Split von 1:100 desorbiert.

Tabelle 3.3: Duftstoffstandards

Substanz	CAS Nummer	Lieferant	Reinheit
Amylzimtaldehyd	122-40-7	Sigma-Aldrich (Taufkirchen, D)	97%
Anisalkohol	105-13-5	Sigma-Aldrich (Taufkirchen, D)	> 98%
2-(4-tert- Butylbenzyl)propionaldehyd	80-54-6	ABCR (Karlsruhe, D)	95%
Citronellal	106-23-0	Sigma-Aldrich (Taufkirchen, D)	> 95%
R-Citronellol	1117-61-9	Sigma-Aldrich (Taufkirchen, D)	98%
S-Citronellol	7540-51-40	Sigma-Aldrich (Taufkirchen, D)	95%
Hexylzimtaldehyd	101-86-0	Sigma-Aldrich (Taufkirchen, D)	> 95%
α -Ionon	101-86-0	Sigma-Aldrich (Taufkirchen, D)	90%
α -Isomethylionon	127-51-5	Sigma-Aldrich (Taufkirchen, D)	> 85%
R-(+)-Limonen	5989-27-5	Sigma-Aldrich (Taufkirchen, D)	> 99%
S-(-)-Limonen	5989-54-8	Sigma-Aldrich (Taufkirchen, D)	> 95%
Linalool	78-70-6	Sigma-Aldrich (Taufkirchen, D)	97%

3.2.4 Analytik

Die Produkte wurden mit einem GC-FID, bestehend aus einem Autosampler CombiPAL mit SPME-Extraktionseinheit der Firma CTC (Zwiengen, CH), einem GC 3800 der Firma Varian (Palo Alto, USA) und einem Flammenionisationsdetektor der Firma Varian (Palo Alto, USA), untersucht. Die Ergebnisse wurden mit der Star Workstation V. 6.9.14 von Varian (Palo Alto, USA) ausgewertet.

Als Trägergas wurde Stickstoff mit 99,8% Reinheit der Firma AirLiquide (Hamburg, D), als Brenngas Wasserstoff mit einer Reinheit 99,999% aus einem Wasserstoffgenerator der Firma Schmidlin (Neuheim, CH) verwendet.

Die Injektion wurde im Split/Splitless-Mode durchgeführt, 5 min ohne Split, danach ein Splitverhältnis von 1:100 bis zum Ende der Analyse. Es wurde

ein offener Liner mit 4 mm Innendurchmesser verwendet. Die Injektortemperatur betrug 270°C. Der Temperaturgradient ist in Tab. 5.5 aufgeführt. Als Trennsäule wurde eine Varian-FactorFour-VF-5-Säule mit 30 m Länge, einem Innendurchmesser von 0,25 mm und einer Schichtdicke von 25 µm verwendet.

Tabelle 3.4: Temperaturprogramm für Gaschromatographie

Temperatur [°C]	Steigung [°C/min]	Zeit [min]
50	0	5
90	8	3
175	5	30
250	20	5

3.3 Ergebnisse der Produktmessungen

3.3.1 Solid Phase Micro Extraction

Um die HS-SPME-Extraktion zu testen und zu optimieren, wurden verschiedene Versuche durchgeführt. Zuerst wurden verschiedene Phasen auf ihre Eignung zur Extraktion der Analyten aus dem Headspace getestet (Abb. 8.1 in Kap. 8.2.1). Außer bei (R)-(+)-Limonen hatte die Polyacrylatphase bei jeder Substanz die höchste Signalintensität.

Nach der Auswahl der Phase wurde die Extraktionstemperatur im Agitator des Autosamplers optimiert. Es wurden drei verschiedene Temperaturen zur Extraktion getestet. Bei einer Agitortemperatur von 60°C wurde die höchste Intensität beobachtet (Abb. 8.2 in Kap. 8.2.1).

3.3.2 Berechnete Verbrauchsmengen aus den Produktmessungen

Es konnte eine GC-FID-Methode mit SPME aus dem HS entwickelt werden, mit der sich für die Duftstoffe Linalool, (R)-(+)-Limonen, Citronellal, Citronellol, α -Jonon, α -Isomethylionon und 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd für den Kalibrierbereich von 50 ppm bis 500 ppm eine Kalibriergerade mit einem R^2 von über 0,9 ergab (Kap. 8.2.4). In Abb. 3.1 sind Beispielchromatogramme für einen Standard und zwei Produkte abgebildet, alle anderen Chromatogramme sind in Kap. 8.2.3 aufgeführt.

Tabelle 3.5: Duftstoffmengen des UKF, aus den Produktmessungen hochgerechnet [kg]

	2006 von – bis	2007 von – bis	2008 von – bis
(R)-(+)-Limonen	0,94 – 1,80 ± 5 %	1,13 – 1,46 ± 6 %	0,96 – 2,07 ± 7 %
Linalool	5,36 – 5,46 ± 10 %	5,43 – 5,51 ± 10 %	6,26 – 6,36 ± 10 %
Citronellal	1,41 – 1,64 ± 50 %	1,09 – 0,89 ± 62 %	1,32 – 1,58 ± 54 %
Citronellol	6,49 – 33,84 ± 10 %	7,08 – 35,85 ± 9 %	10,64 – 46,78 ± 11 %
α -Jonon	2,95 – 3,75 ± 15 %	3,14 – 2,89 ± 14 %	4,14 – 4,65 ± 11 %
α -Isomethylionon	1,52 – 2,03 ± 16 %	1,28 – 1,40 ± 17 %	1,62 – 2,53 ± 15 %
2-(4-tert- Butylbenzyl)- propionaldehyd	1,10 – 1,75 ± 17 %	1,10 – 1,00 ± 19 %	1,17 – 1,90 ± 20 %

Aus den gemessenen Konzentrationen und den Einkaufsmengen der Produkte ergeben sich die Duftstoffmengen in Tab. 3.5. Für einige der Produkte konnten Duftstoffgehalte über- oder unterhalb des Kalibrierungsbereiches gemessen werden. Daraus ergibt sich ein Best-Case-Szenario. In diesem wurde für die unterhalb des Kalibrierbereichs gemessenen Duftstoffe die Nachweisgrenze verwendet. Als Gehalt oberhalb des Kalibrierbereichs wurde die obere Kalibriergrenze von 500 ppm angenommen. Als Worst-Case-Szenario wurde für Werte unterhalb des Kalibrierbereichs die Untergrenze von 50 ppm angenommen, für Werte oberhalb des Kalibrierbereichs der extrapolierte Wert. Über die im untersuchten Zeitraum eingekauften Mengen kann damit ein Bereich für die Menge an verbrauchten Duftstoffen angegeben werden (Tab: 3.5). Die Menge an Duftstoffen über diesen Zeitraum weicht von Jahr zu Jahr nicht stark voneinander ab. Für die meisten gemessenen Duftstoffe liegen das Worst-Case-Szenario und das Best-Case-Szenario nur um den Faktor zwei auseinander. Eine Ausnahme ist Citronellol, hier unterscheiden sich die beiden Szenarien um den Faktor fünf.

3 Messung von Produkten auf ihren Duftstoffgehalt

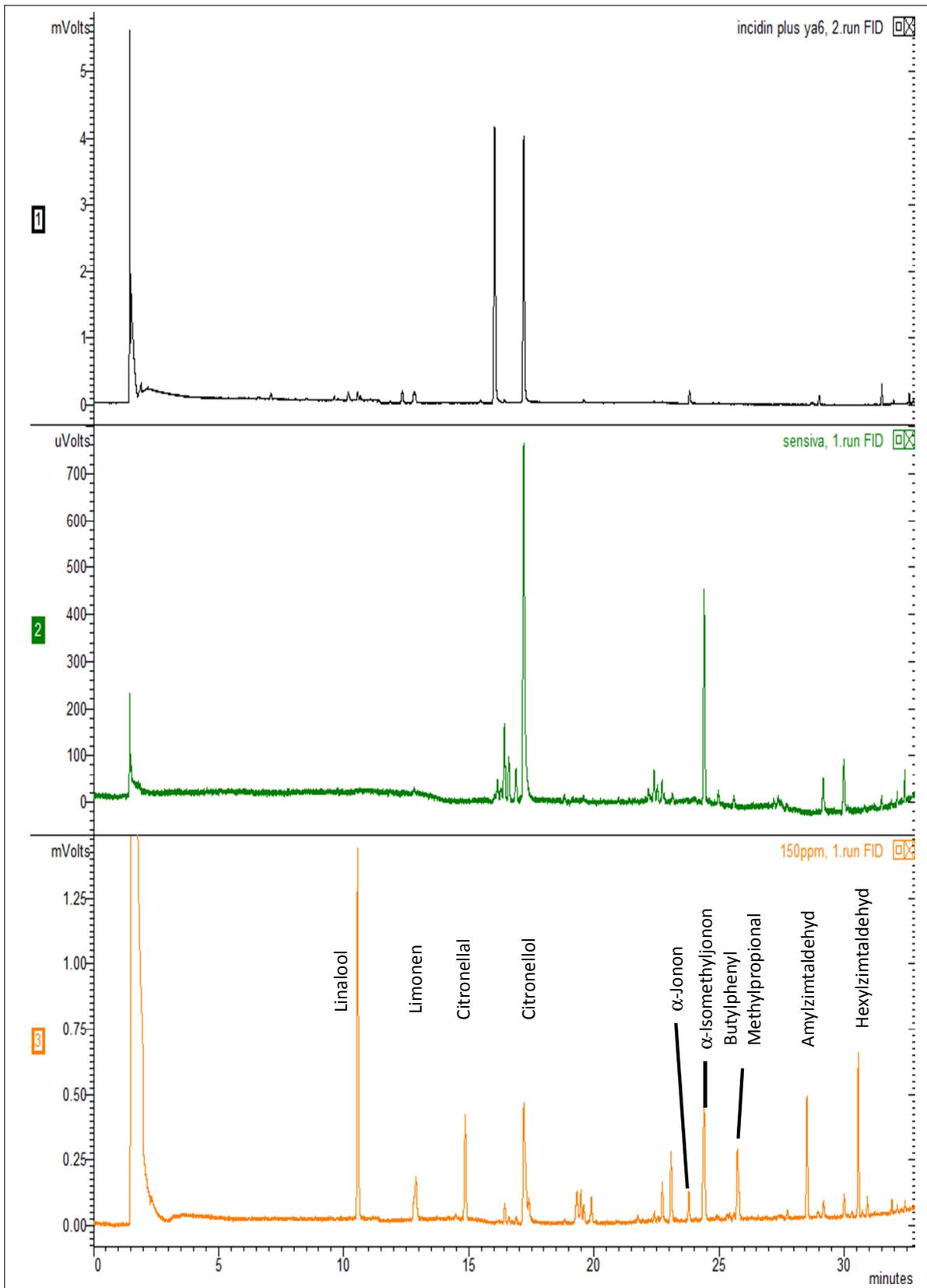


Abbildung 3.1: Beispielchromatogramme aus den Produktmessungen. Oben Incidin Plus, in der Mitte Sensiva-Waschlotion und unten ein 150-ppm-Standard

Die gefundenen Duftstoffe wurden wieder auf die einzelnen Gebrauchskategorien aufgeschlüsselt (Abb. 3.2). Da sich die Zusammensetzung zwischen den Jahren nicht stark verändert, wird der Mittelwert der drei untersuchten Jahre angegeben.

Auch hier wurde wieder zwischen dem Best-Case- und dem Worst-Case-Szenario unterschieden. In beiden Szenarien wird über Körperpflegeprodukte die größte Menge an Duftstoffen eingetragen. Im Best-Case-Szenario tragen die restlichen Kategorien Bodenreiniger, Oberflächenreiniger, Desinfektionsmittel, Sanitärreiniger und Spülmittel ungefähr gleich viel zum Eintrag von Duftstoffen bei. Dagegen ergibt sich im Worst-Case-Szenario noch zusätzlich die Kategorie Desinfektionsmittel als wichtige Quelle von verbrauchten Duftstoffen.

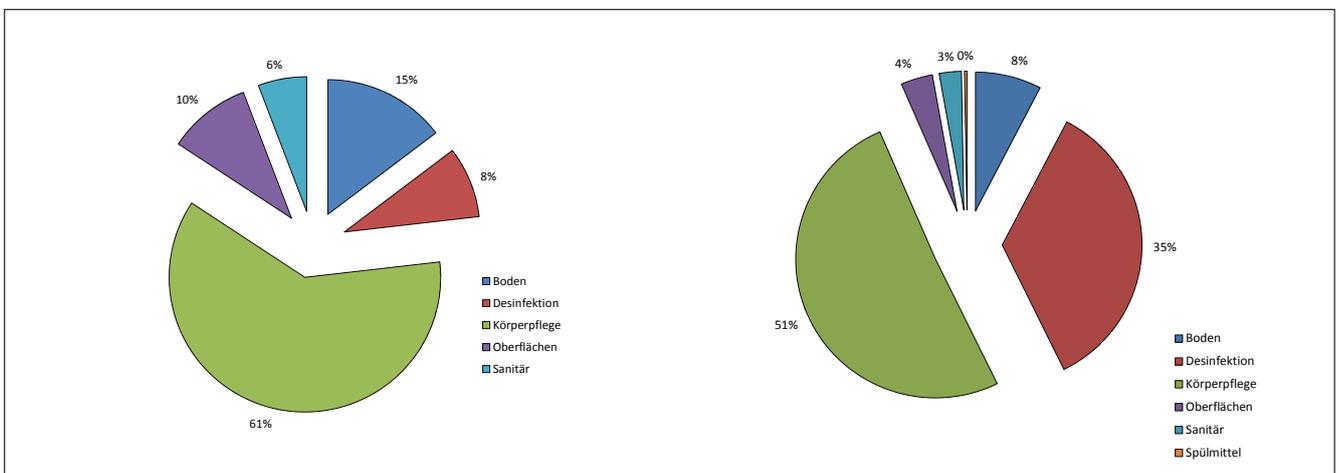


Abbildung 3.2: Verteilung der Menge der verbrauchten Duftstoffe auf Produktkategorien am UKF aus den GC-Messungen bei Best-Case-Annahmen (links) und Worst-Case-Annahmen (rechts)

3.4 Diskussion der Ergebnisse der Messungen

3.4.1 Probenvorbereitung und Analytik

GC-FID war eine geeignete Messmethode, um verschiedene Duftstoffe in den Produkten nachzuweisen. Durch die Probenahme mit SPME aus dem HS über den Produkten konnte der Chemikalieneinsatz zur Aufarbeitung wirksam vermieden werden und Matrixeffekte konnten gering gehalten werden.

3.4.2 Konzentrationen in den Produkten

Der Vergleich der beiden Szenarien ergibt nur einen Unterschied um den Faktor zwei, abgesehen von dem Duftstoff Citronellol. Der Unterschied der beiden Szenarien für den Duftstoff Citronellol liegt vor allem an den beiden Desinfektionsmitteln Seraman medical und Incidin Plus. Für Seraman medical wurde ein Gehalt von 2.500 ppm bestimmt, für Incidin Plus von fast 8.000 ppm. Dazu wurden beide in großen Mengen verbraucht: Von Seraman medical waren es fast 4.000 l, von Incidin Plus 2.000 l. Die Kombination der hohen Konzentrationen und Verbrauchsmengen führen dazu, dass diese beiden Produkte für über 60% der Worst-Case-Menge von Citronellol verantwortlich sind. Zusätzlich wurde mit α -Jonon ein Duftstoff gefunden, der nicht in den Herstellerangaben aufgeführt ist, sondern ggf. im Begriff Parfüm enthalten war. Messungen sind daher für die Prüfung der Bilanzierung unabdingbar.

Bei der Verteilung der Quelle der Duftstoffe gemäß den verschiedenen Kategorien sind es in beiden Fällen die Körperpflegeprodukte, die den überwiegenden Anteil der Duftstoffe einbringen. Im Worst Case ist noch zusätzlich die Kategorie Desinfektionsmittel eine wichtige Duftstoffquelle. Dies stimmt wieder mit der Feststellung aus der Verbrauchsberechnung überein, dass das Produkt Incidin Plus eine hohe Konzentration an Citronellol aufweist und zusätzlich in hohen Mengen verbraucht wird.

Diese Kategorien lassen sich nicht klar den Leave-on- oder den Rinse-off-Produkten zuordnen. Viele Desinfektionsmittel müssen eine Mindestzeit einwirken oder bleiben sogar auf den gereinigten Oberflächen und Körperteilen, sind also Leave-on-Produkte und werden damit nur mit geringer Wahrscheinlichkeit in das Abwasser eingetragen. In den Körperpflegeprodukten sind dagegen viele Rinse-off-Produkte enthalten, die wiederum nach Anwendung ins Abwasser gelangen.

4 Berechnung der Abwasser- und Umweltkonzentration

4.1 Verwendete Ausgangsdaten und Methode

Daten zum Verbrauch und zur Abwasserkonzentration wurden über verschiedene Methoden ermittelt. Mit EUSES V. 2.1.2¹ wurde eine Berechnung der regionalen berechneten regionalen Umweltkonzentration (Predicted Environmental Concentration) ($PEC_{regional}$) durchgeführt. Für diese Abschätzung wurden die Parameter aus Tabelle 4.1 verwendet. Physikalische und chemische Daten kamen von der PhysProp-Datenbank², der Webseite „The Good Scents Company“³ und aus den IUCLID-Datenblättern des ESIS⁴. Zudem wurde auf die Angaben zur Produktionsmenge aus ESIS zurückgegriffen. Bei Low Production Volume Chemical (LPVC)-Substanzen wurden als Best Case 10 t/a und als Worst Case 1000 t/a verwendet, bei High Production Volume Chemical (HPVC)-Substanzen wurden als Best Case die Minimal- und als Worst Case die Maximalmengen aus dem IUCLID-Datenblatt zu dem jeweiligen Duftstoff verwendet. Für das Autoxidationsprodukt von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure wurde 99% der Menge von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd verwendet, d.h., für den Best Case 9.900 t und für den Worst Case 49.500 t. Für die Abbaubarkeit wurden, wenn vorhanden, die eigenen Testergebnisse herangezogen (Kap. 5.2.2). Wenn keine eigenen Daten vorhanden waren, wurden die Daten aus den International Uniform Chemical Information Database (IUCLID)-Datenblättern verwendet, und wenn dort keine experimentelle Daten vorlagen, wurden mit der Software EPIWeb 4.1 die fehlenden physikalische Daten und die Daten zum biologischen Abbau berechnet (Tab. 5.16). Die Daten zur Abbaubar-

¹http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our_activities/public-health/risk_assessment_of_Biocides/euses

²<http://www.srcinc.com/what-we-do/environmental/scientific-databases.html>

³<http://www.thegoodscentscompany.com>

⁴<http://esis.jrc.ec.europa.eu>

keit aus EPISUITE 4.1 wurden dann nach Aronson et al. (2006) in Halbwertszeiten umgerechnet. Aus den Halbwertszeiten ergab sich über das Technical Guidance Document schließlich die Klasse der Abbaubarkeit (ECB, 2003).

In EUSES wurde für die Industriekategorie die Kategorie 5 (Personal / domestic use) verwendet mit der Anwendungskategorie 36 (Odour agents). Für die restlichen Einstellungen wurden die Standardeinstellungen verwendet, die für Mitteleuropa zutreffen. Dies umfasst demograaphische Parameter, z.B. ein Verhältnis von 10.000 Einwohnern pro Kläranlage und ein täglicher Abwasserfluss von 200 l pro Einwohner und Tag. Meteorologische Parameter, wie eine mittlere Windgeschwindigkeit von 3 m/s und eine Temperatur von 15°C über dem Belebtschlammbecken, und Einzelheiten der Konstruktion der Kläranlage wie die Tiefe des Belebtschlammbeckens (2 m) und die Aufenthaltszeit des Klärschlammes im Belebtschlammbecken (9,2 Tage), wurden berücksichtigt. Insgesamt können über 100 verschiedene Parameter bei EUSES eingestellt werden.

Für eine Abschätzung der Abwasserkonzentrationen der untersuchten Kliniken wurde die Duftstoffmenge aus Kap. 2 und Kap. 3 verwendet. Es wurde davon ausgegangen, dass die komplette Menge der Duftstoffe in das Abwasser gelangt. Der Gesamtwasserverbrauch betrug am UKF in diesen drei Jahren jeweils 400.000 m³, an der FHK 2007 11.000 m³ und 2008 12.000 m³.

Tabelle 4.1: Verwendete physikalische Parameter für QSAR mit EPIWEB- und PEC_{regional}-Berechnungen mit EUSES

Name	CAS Nr.	Molekular- gewicht [g/mol]	Verbrauch Best Case [t]	Verbrauch Case [t]	Kow	Schmelz- punkt [°C]	Siede- punkt [°C]	Dampfdruck [mmHg]	Wasser- löslichkeit [mg/l]
Amylzimtaldehyd	122-40-7	202	10	1.000	4,33	80†	304	$4,52 * 10^{-4}$	17,53
Benzylsalicylat	118-58-1	228	5.000†	10.000†	4,31	130†	320†	$1,80 * 10^{-5}$	23
2-(4-tert- Butylbenzyl)- propionaldehyd	80-54-6	204	10.000†	50.000†	4,36	< -20†	280	$3,58 * 10^{-3}$	21
2-(4-tert- Butylbenzyl)- propionsäure	66735-04-4	220	10	1.000	4,61	100	330	$6,94 * 10^{-5}$	26,41
Citral	5392-40-5	152	10.000†	50.000†	2,7†	-26,7	227†	0,0913	1.340†
Citronellal	106-23-0	154	1.000		3,83†	-28	207†	0,254	514,22
Citronellol	106-22-9	156	1.000		3,91†	-12	224†	0,044†	472
Cumarin	91-64-5	146	10	1.000	1,39†	71†	302†	$9,8 * 10^{-4}$	687
Geraniol	106-24-1	156	5.000†	10.000†	3,56	-12	228	0,013	686†
Hexylzimtaldehyd	101-86-0	202	5.000†	10.000†	4,33	4†	305	$4,52 * 10^{-4}$	18
Hydroxycitronellal	107-75-5	172	10	1.000	2,11	23,4	241†	$5,80 * 10^{-3}$	9.444,8
α -Jonon	127-41-3	192	10	1.000	3,85†	43	131†	0,0173†	106†
Isoeugenol	97-54-1	164	10	1.000	3,04†	33,5†	266†	0,012†	2.095
α -Isomethylionon	127-51-5	206	10	1.000	4,84	45	272	$9,72 * 10^{-3}$	7
Limonen	5989-27-5	136	5.000†	10.000†	4,57†	-41	178†	1,44†	13,8†
Linalool	78-70-6	154	5.000†	10.000†	2,97†	-11	198†	0,16†	709
Phenoxyethanol	122-99-6	152	10.000†	50.000†	1,16†	14†	245†	$7 * 10^{-3}$	18.918
p-Propyl-tert- Butylbenzol	58567-80-9	176	10	1000	5,43	12	230	0,0798	1,37

† = experimentelle Daten; ‡ = Wert aus IUCLID-Datenblatt

4.2 Ergebnisse der Konzentrationsberechnungen

4.2.1 Abwasserkonzentration

Die Abwasserkonzentration reicht von 5 ng/l (Cumarin 2007 UKF) bis 5 µg/l (Limonen 2007 FHK).

Tabelle 4.2: Geschätzte Abwasserkonzentrationen der Kliniken ([ng/l])

	UKF			FHK	
	2006	2007	2008	2007	2008
Amylzimtaldehyd	29	1.071	1.174	1.221	621
Benzylalcohol	28	162	188	-	-
Benzylsalicylat	87	125	10	144	137
2-(4-tert-Butylbenzyl)-propionaldehyd	39	21	35	323	0
Citral	-	-	-	323	1.159
Citronellal	1.034	-	-	-	-
Citronellol	519	820	647	1.221	-
Cumarin	29	7	18	-	-
p-Cymol	-	-	-	323	-
Geraniol	-	-	-	323	-
Hexylzimtaldehyd	2.011	2.044	695	467	99
Isoeugenol	78	-	-	144	99
α-Isomethylionon	36	59	70	-	-
Limonen	1.078	802	764	5.073	3.519
Linalool	1.655	1.948	2.020	1.077	397
Phenoxyethanol	520	721	2.621	0	0
Parfüm	8.106	8.598	9.168	6.196	1.826

Mit den Mengen aus den Produktmessungen wurde ebenfalls die Abwasserkonzentration für das UKF berechnet (Tab. 4.3). Es wird wieder zwischen einem Worst-Case- und einem Best-Case-Szenario unterschieden. Dabei erhält man dieselben Ergebnisse wie im Absolutverbrauch, d.h., bei allen Duftstoffen außer Citronellol liegen die Best-Case- und die Worst-Case-Szenarien sehr eng beisammen. Bei Citronellol weichen sie um den Faktor fünf voneinander ab, was wieder an den beiden Produkten Seraman medical und Incidin Plus liegt.

4.3 Abschätzung der regionalen Umweltkonzentrationen

Tabelle 4.3: Abwasserkonzentration des UKF, aus den Produktmessungen hochgerechnet [$\mu\text{g/l}$]

Duftstoff	2006 von – bis	2007 von – bis	2008 von – bis
Limonen	2,3 – 4,5 \pm 5 %	2,8 – 3,6 \pm 6 %	2,4 – 5,2 \pm 7 %
Linalool	13,4 – 13,6 \pm 10 %	13,6 – 13,8 \pm 10 %	15,6 – 15,9 \pm 10 %
Citronellal	3,5 – 4,1 \pm 50 %	2,7 – 2,2 \pm 62 %	3,3 – 3,9 \pm 54 %
Citronellol	16,2 – 84,6 \pm 10 %	17,7 – 89,6 \pm 9 %	26,6 – 116,9 \pm 11 %
α -Jonon	7,4 – 9,4 \pm 15 %	7,9 – 7,2 \pm 14 %	10,4 – 11,6 \pm 11 %
α -Isomethylionon	3,8 – 5,1 \pm 16 %	3,2 – 3,5 \pm 17 %	4,0 – 6,3 \pm 15 %
2-(4-tert- Butylbenzyl)- propionaldehyd	2,7 – 4,4 \pm 17 %	2,7 – 2,5 \pm 19 %	2,9 – 4,7 \pm 20 %

4.3 Abschätzung der regionalen Umweltkonzentrationen

Die mit EUSES berechneten $PEC_{regional}$ -Werte sind in Tabelle 4.4 aufgeführt. Für alle untersuchten Substanzen konnte eine regionale Umweltkonzentration abgeschätzt werden. Die höchsten $PEC_{regional}$ -Werte wurden mit dem Worst-Case-Wert von Phenoxyethanol mit $2,8 \mu\text{g/l}$ ermittelt. Für Citronellol und Citronellal konnten keine $PEC_{regional}$ -Werte für den Worst Case berechnet werden, da keine Maximalwerte im IUCLID-Datenblatt vorlagen.

4.4 Diskussion der berechneten Konzentrationen

4.4.1 Abwasserkonzentrationen aus den Herstellerangaben

Wie schon aus dem Vergleich in Kap. 2.2.5 auf Bett und Tag ist auch bei der berechneten Abwasserkonzentration der Wert des Universitätsklinikum Freiburg (UKF) und der Friedrich-Husemann-Klinik (FHK) ähnlich. Als Grund ist auch hier anzunehmen, dass die Duftstoffe über Produkte eingetragen werden, die nicht für spezielle Zwecke benötigt werden, sondern über allgemeine Produkte wie Boden- und Oberflächenreiniger.

4.4.2 Abwasserkonzentrationen aus den Produktmessungen

Die Mengen, die sich aus den Messungen für das UKF ergeben, sind, obwohl nicht alle Produkte, sondern nur eine Auswahl untersucht wurde, höher, als sie anhand der Herstellerangaben geschätzt wurden. Der Fehler bewegt sich

Tabelle 4.4: $PEC_{regional}$ -Werte aus EUSES 2.1

Name	Best Case PEC [ng/l]	Worst Case PEC [ng/l]
Amylzimtaldehyd	0,384	5,77
Benzylsalicylat	47,1	94,1
2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd	48,4	242
2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure	80	441
Citral	97,9	489
Citronellal	3,880	
Citronellol	6,560	
Cumarin	0,651	9,9
Geraniol	40	80
Hexylzimtaldehyd	37,4	74,7
Hydroxycitronellal	1,86	28,3
α -Jonon	0,637	9,52
Isoeugenol	0,622	9,36
α -Isomethylionon	0,197	2,96
Limonen	11,6	23,2
Linalool	51,7	103
Phenoxyethanol	561	2.800

dabei zwischen dem Faktor 2 für Limonen und dem Faktor 1.000 für 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd. Die Herstellerangaben liegen sogar unter den Best-Case-Annahmen der Messungen. Auch hier zeigt sich, dass zur Prüfung der Abschätzung aus den Herstellerangaben Messungen von Produkten wichtig sind. Untersuchungen von Rohabwasser auf enthaltene Duftstoffe haben ebenfalls Ergebnisse in der Größenordnung der Abschätzung aus den Produktmessungen ((Simonich et al., 2002; Gargosova et al., 2013)). Dies weist ebenfalls darauf hin, dass die Eintragsmengen nur ungenügend aus den Herstellerangaben beziffert werden können, da Duftstoffe mit einem Gehalt von weniger als 0,01% der Produkte und einer Konzentration über 0,01% nicht berücksichtigt werden.

4.4.3 $PEC_{regional}$ -Werte aus EUSES

Mit EUSES ergeben sich für die regionale Umweltkonzentration Werte, die in ihrer Größenordnung unter den geschätzten Werten liegen. Dies liegt vor allem daran, dass in EUSES die Elimination der untersuchten Substanzen und die Verdünnungseffekte mit berücksichtigt werden. Die Berechnung der $PEC_{regional}$ -

Werte der Duftstoffe mit EUSES zeigt, dass die Konzentration aller Duftstoffe unterhalb von $1 \mu\text{g/l}$ liegt.

Der $\text{PEC}_{\text{regional}}$ von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd liegt ebenfalls im Bereich der Messungen aus Oberflächengewässern (Schwarzbauer und Ricking, 2010). Das kann daran liegen, dass 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd nur als Duftstoff eingesetzt wird und sich damit die komplette produzierte Menge dieses Duftstoffes so verhält, wie es in den Einstellungen von EUSES definiert ist. Eine Variable ist die Bildung von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure, für die sich höhere $\text{PEC}_{\text{regional}}$ -Werte ergeben als für 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd selbst. Für die anderen untersuchten Duftstoffe bedeutet das, dass zumindest die Stoffe, die nur als Duftstoffe eingesetzt werden, wie z.B. α -Isomethylionon, α -Jonon oder α -Hexylzimaldehyd, voraussichtlich ebenfalls in diesen Mengen in der Umwelt nachgewiesen werden könnten. Auch für Limonen ergaben sich $\text{PEC}_{\text{regional}}$ -Werte, die in der Größenordnung anderer Messkampagnen liegen (Potter et al., 2004). Allerdings handelt es sich dabei um Konzentrationen, die schon ohne anthropogenen Einfluss in der Umwelt erreicht werden.

4.4.4 Vergleich der verschiedenen Konzentrationen

Für die unterschiedliche Konzentration der EUSES-Berechnung gegenüber den Abschätzungen für die Konzentrationen im Klinikabwasser gibt es verschiedene Gründe. Der wichtigste dürfte darin liegen, dass in den eigenen Berechnungen mit den Kliniken Punktquellen behandelt werden, in denen die Schadstoffe direkt eingetragen werden. Bei EUSES wird eine durchschnittliche mitteleuropäische Region mit Zu- und Abflüssen zugrunde gelegt, d.h., bei EUSES werden natürliche Zuflüsse, z.B. Regen und Flüsse, die zur Verdünnung beitragen, mit berücksichtigt. Dazu werden in EUSES auch Sorptionseffekte, der abiotische und biologische Abbau sowie die Verdunstung der untersuchten Stoffe berücksichtigt.

Ein weiterer, wichtiger Faktor, der die Vorhersage von EUSES gegenüber den eigenen Werten besser allgemein anwendbar macht, dürfte die Verwendung der Produktionsmenge in der EU sein. Dadurch werden der private Konsum von Duftstoffen, Anwendungen, die nicht der Parfümierung dienen, und Konzentrationen unterhalb der Angabeschwelle berücksichtigt. Dass die berechneten Abwasserkonzentrationen aus den Herstellerangaben den EUSES-Werten sehr

4 Berechnung der Abwasser- und Umweltkonzentration

ähnlich sind, spricht jedoch eher gegen die Belastbarkeit der EUSES-Daten. Hier müssten weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

5 Transformation der Duftstoffe in der aquatischen Umwelt

5.1 Methoden und Material

5.1.1 Probenaufarbeitung

Für die Untersuchung der Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel und der zu untersuchenden Umweltproben wurden verschiedene Probenaufarbeitungsmethoden getestet. Die eingesetzten Chemikalien sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Die verwendeten Duftstoffstandards zeigt Tabelle 3.3.

Tabelle 5.1: Chemikalien für die Extraktionen

Substanz	CAS-Nummer	Lieferant	Reinheit
t-Butylmethylester	1634-04-4	Merck (Darmstadt, D)	zur Analyse
Dichlormethan	75-09-2	Merck (Darmstadt, D)	reinst
Hexan	110-54-3	Merck (Darmstadt, D)	zur Analyse
Natriumchlorid	7647-14-5	Sigma-Aldrich (Taufkirchen, D)	99,5 %
Triton X 114	9036-19-5	Merck (Darmstadt, D)	

Für die Cloud-Point-Extraktion wurden 10 ml/l vollentsalztes Wasser (VE-Wasser) mit einer Konzentration von 10 µl/l (R)-(+)-Limonen, was einer Absolutmenge von 0,1 µl/l (R)-(+)-Limonen entspricht, bei 20°C und pH 7 mit einer Triton-X114-Lösung einer Konzentration von 100 ml/l versetzt. Diese Lösung wurde für 5 min im eisgekühlten Ultraschallbad beschallt. Danach wurde die Lösung im heißen Wasser erhitzt, bis sich ein Niederschlag bildete. Der Niederschlag wurde 10 min bei 30°C und 4000 U/min abzentrifugiert. Der Überstand wurde verworfen und der Niederschlag mit 500 µl Hexan versetzt. Die organische Lösung wurde dann wieder 5 min im eisgekühlten Ultraschallbad beschallt. Von

der resultierenden, klaren Lösung wurde 1 µl mit Gaschromatograph gekoppelt mit Massenspektrometer (GC-MS) auf (R)-(+)-Limonen untersucht. Zum Vergleich wurde 1 µl eines 10-ppm-(R)-(+)-Limonenstandards in Hexan direkt eingespritzt, was einer Absolutmenge von 0,01 nl (R)-(+)-Limonen entspricht.

Bei der Flüssig-flüssig-Extraktion wurden 50 ml einer Lösung von Mix 4A mit einer Konzentration von 100 µl/l mit dem organischen Lösemittel in einem Schütteltrichter versetzt und geschüttelt. Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase verworfen und die organische Phase mit Stickstoff auf ca. 1 ml eingeeengt. Es wurden drei verschiedene organische Lösemittel mit einem 100-ppm-Standard in Wasser getestet, was jeweils einer Absolutmenge von 5 µl der einzelnen Duftstoffe entspricht. Die getesteten Lösungsmittel waren t-Butylmethylether, Dichlormethan und Hexan. Die eingeeengte Lösung wurde mit GC-MS auf ihre Inhaltsstoffe untersucht. Zum Vergleich wurde 1 µl eines Standards mit einer Konzentration von 100 ppm flüssig eingespritzt, was einer Absolutmenge von 0,1 nl der einzelnen Duftstoffe entspricht.

Um die Extraktion mit Festphasen-Mikroextraktion (Solid Phase Micro Extraction) (SPME) zu testen und zu optimieren, wurden mehrere Versuche durchgeführt. Zuerst wurden verschiedene Phasen auf ihre Eignung zur Extraktion der Analyten aus dem Headspace (HS) getestet. Nach der Auswahl der Phase wurde die Extraktionstemperatur im Agitator des Autosamplers optimiert. Die Extraktionen wurden bei 60°C, 80°C und 100°C durchgeführt. Die SPME-Probenahme wurde dann mit einer 65-µm-Carboxen/DVB/PDMS-Phase aus der Flüssigkeit durchgeführt. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Probengläschen bis zum Rand gefüllt waren. Die Äquilibrationszeit betrug 5 min bei 30°C, es folgte das Intervallrühren bei 500 Umdrehung mit 2 s Rühren und 4 s Pause. Danach wurde die Faser bei 30°C in die Probe eingeführt und bei 250 Umdrehungen für 15 min gerührt. Die auf die Faser adsorbierten Analyten wurden im Injektor des Gaschromatograph (GC) 10 min bei 270°C mit einem Split von 1 : 100 desorbiert.

5.1.2 Analytik

Die Proben wurden sowohl gaschromatographisch als auch flüssigchromatographisch untersucht. Die verwendeten Eluenten sind in Tabelle 5.2 aufgeführt, die eingesetzten Gase in Tabelle 5.3. Die genaue Zusammenstellung der verschiedenen verwendeten Geräte ist in Tab. 5.4 zusammengefasst. Abgestimmt

auf die zu untersuchende Fragestellung und die Verfügbarkeit wurden die Proben mit den entsprechenden Techniken untersucht.

Tabelle 5.2: Chemikalien für die Flüssigchromatographie

Substanz	CAS-Nummer	Lieferant	Reinheit
Acetonitril	75-05-8	Carl Roth (Karlsruhe, D)	99,95%
Wasser		Merck Millipore (Darmstadt, D)	Reinheit Type 1 (Milli-Q)
Methanol	67-65-1	Sigma-Aldrich (Taufkirchen, D)	LC-MS Grade

Tabelle 5.3: Verwendete Gase

Gas	Lieferant	Reinheit
Helium	Sauerstoffwerk Friedrichshafen (Friedrichshafen, D)	4.6
Stickstoff	Air Liquide (Hamburg, D)	99,8%
Wasserstoff	Wasserstoffgenerator PGH 100, Schmidlin (Neuheim, CH)	99,999%

Tabelle 5.4: Eingesetzte analytische Geräte

Bezeichnung im Text	GC-FID	GC-MS/MS	LC-MS/MS	LC-MS	LC-HRMS
Autosampler	Combi PAL mit SPME-Extraktionseinheit(CTC; Zwiengen CH)	Combi PAL mit SPME-Extraktionseinheit(CTC; Zwiengen CH)	Mod. 420 (Sparks; Emmen NL)	G1329A (Agilent; Böblingen D)	G1377A (Agilent; Waldbronn D); Thermostat G1330B (Agilent; Waldbronn D)
Chromatographisches System	GC 3800 (Varian; Palo Alto USA); Injektor 1079 (Varian; Palo Alto USA)	GC 3800 (Varian; Palo Alto USA); Injektor 1079 (Varian; Palo Alto USA)	Einkolbenpumpen ProStar 210 (Varian; Palo Alto USA); Säulenofen Variotherm (Bischoff; Leonberg D)	Binäre Pumpen G1312A (Agilent; Böblingen D); Entgaser G1322A (Agilent; Böblingen D); Säulenofen G1316A (Agilent; Böblingen D)	Kapillarpumpe G1376A (Agilent; Waldbronn D); Nanopumpe G2226A (Agilent; Waldbronn D); 2 x Entgaser G1379B (Agilent; Waldbronn D); Chiphalter G4240A
Detektor	Flammenionisationsdetektor (Varian; Palo Alto USA)	1200 Triple Quadrapol MS (EI, CI) (Varian; Palo Alto USA)	UV-Detektor ProStar 325 (Varian; Palo Alto USA); Fluoreszenzdetektor ProStar 363 (Varian; Palo Alto USA); 1200L Triple Quadrapol MS (ESI, APCI) (Varian; Palo Alto USA)	Fluoreszenzdetektor FLD 1321A (Agilent; Böblingen D); UV/Vis-Detektor MWD 1365A (Agilent; Böblingen D); Ionenfallen MS Esquire 3000+ (Bruker; Bremen D)	QTOF MS 6520 (Agilent; Waldbronn D)
Software	Star Workstation 6.9.1 (Varian; Palo Alto USA)	Star Workstation 6.9.1 (Varian; Palo Alto USA)	Star Workstation 6.9.1 (Varian; Palo Alto USA)	Gerätesteuerung mit Agilent ChemStation B.01.03.SR1; Auswertung Bruker DataAnalysis 4.0	Agilent MassHunter V. B.02.00, build 2.0.192.0

Tabelle 5.5: Temperaturprogramm für Gaschromatographie

Temperatur [°C]	Steigung [°C/min]	Zeit [min]
50	0	5
90	8	3
175	5	30
250	20	5

Für Gaschromatographie gekoppelt mit Flammenionisationsdetektor (GC-FID) und Gaschromatograph gekoppelt mit Tandemmassenspektrometer (GC-MSMS) wurde dasselbe Temperaturprogramm verwendet. Die Injektion wurde im Split/-Splitless Mode durchgeführt, 5 min ohne Split, danach ein Splitverhältnis von 1:100 bis zum Ende der Analyse. Es wurde ein offener Liner mit 4 mm Innendurchmesser verwendet. Die Injektortemperatur betrug 270°C. Der Temperaturgradient ist in Tab. 5.5 aufgeführt. Als Trennsäule wurde eine Varian-FactorFour-VF-5-Säule mit 30 m Länge, einem Innendurchmesser von 0,25 mm und einer Schichtdicke von 25 µm verwendet. Als Trägergas für die GC-FID wurde Stickstoff, für die GC-MSMS Helium verwendet.

Bei Messungen mit dem GC-MSMS wurde nur der erste Quadrupol (Q1) des Triple-Quadrupol-Massenspektrometers verwendet, die beiden anderen Quadrupole (Q2, Q3) waren im RF-Modus. Die Ionen wurden mit Elektronenstoß-Ionisation bei 70 eV generiert. Q1 wurde im SIM/Scan-positiv-Modus betrieben. Insgesamt wurden dabei 35 verschiedene Selected Ion Monitoring (SIM)-Massenspuren mit einer Dwell Time von 0,01 s und einem Scan mit einer Dwell Time von 0,1s aufgenommen, aufgeteilt in fünf Zeitsegmente (siehe Tab. 8.11 im Anhang). Die verschiedenen SIM-Massenspuren waren an die verschiedenen Zielsubstanzen angepasst (siehe Tab. 5.6), der Scan diente dem Nachweis von unbekanntem Transformationsprodukten.

Tabelle 5.6: Massenspuren der einzelnen Duftstoffe

Analyt	Retentionszeit [min]	Quantifier [$\frac{m}{z}$]	Qualifier [$\frac{m}{z}$] (% Fläche Quantifier)
(R)-(+)-Limonen	9,6	68,0	93,0 (100%)
Linalool	11,6	93,0	70,9 (100%) 121,1 (24%)

Tabelle 5.6: Massenspuren der einzelnen Duftstoffe

Analyt	Retentionszeit [min]	Quantifier [$\frac{m}{z}$]	Qualifier [$\frac{m}{z}$] (% Fläche Quantifier)
			54,9 (28%)
Citronellal	13,5	95,0	55,2 (42%) 121,0 (47%)
α -Ionon	21,9	121,0	136,1 (25%) 93,2 (25%) 65,1 (5%)
α - Isomethylionon	23,2	135,0	150,1 (45%) 107,0 (34%) 91,0 (15%)
2-(4-tert- Butylbenzyl)- propionaldehyd	24,5	189,2	147,1 (62%) 117,0 (32%) 91,1 (32%)
Amylzimt- aldehyd	27,4	115,0	117,0 (81%) 129,1 (44%) 202,2 (11%)
Hexylzimt- aldehyd	29,6	115,0	129,1 (80%) 117,0 (95%) 91,1 (80%)
Isoeugenol	22,8	164,0	148,8 (41%) 121,0 (15%) 93,2 (2%)
Citronellol	16,2	95,0	122,9 (65%) 67,0 (85%) 109,1 (37%)

Die Untersuchungen mit Flüssigchromatograph gekoppelt mit Massenspektrometer (LC-MS) und Flüssigchromatograph gekoppelt mit Tandemmassen-

spektrometer (LC-MSMS) wurden mit einer Nucleodur-125/2-C₈-100-3-Säule von Macherey-Nagel (Düren/D) bei 35°C durchgeführt. Als Eluenten wurden Acetonitril und VE-Wasser bei pH 7 verwendet. Der Lösemittelgradient ist in Tabelle 5.7 aufgeführt. UV/Vis-Signale wurden bei den Wellenlängen 210, 260, 275 und 310 nm aufgenommen.

Die Ionenfalle wurde mit Electrosprayionisation (ESI) im Negativ-Modus betrieben. Als Trockengas wurde Stickstoff mit 12 l/min und 200°C, als Nebulizing Gas ebenfalls Stickstoff mit 30 psi verwendet. Es wurde ein negativer Scan von $\frac{m}{z}$ 50 bis $\frac{m}{z}$ 1000 bei aktivierten ICC durchgeführt. Die Ionenzahl wurde mit 40.000 Ionen bei einer Sammelzeit von 200 ms und 7 Averages eingestellt.

Mit dem Triple Quadrupol wurde nur Q1 als Massenanalysator benutzt, Q2 und Q3 wurden in den RF-Modus gestellt. Es wurde keine CID im Q2 aktiviert. Q1 wurde im SIM/Scan-Modus betrieben. Als Trockengas fand Stickstoff mit 30,8 psi, als Nebulizing Gas ebenfalls Stickstoff mit 46,2 psi und 350°C Anwendung. Für den positive Scan wurde der Bereich von $\frac{m}{z}$ 100 bis $\frac{m}{z}$ 500 gewählt. Die Kapillarspannung betrug 40 V und die Dwell Time 0,4 s. Im Negativ-Modus wurden ein SIM und ein Scan durchgeführt. Für den SIM der Ionen mit $\frac{m}{z}$ 219 wurde eine Kapillarspannung von -76 V und eine Dwell Time von 0,1 s verwendet. Der Scan lief von $\frac{m}{z}$ 100 bis $\frac{m}{z}$ 500 bei einer Kapillarspannung von 40 V und einer Dwell Time von 0,4 s.

Die Nanochip-Flüssigchromatographie, gekoppelt mit hochauflösendem Massenspektrometer (LC-HRMS), mit einem Quadrupol, gekoppelt mit Time-of-Flight-Massenspektrometer (QTOF), wurde beim Zweckverband Landeswasserversorgung Langenau durchgeführt.

Tabelle 5.7: Lösemittelgradient für HPLC

Zeit [min]	% Acetonitril
0	30
20,0	70
22,3	80
25,0	90
26,0	30
35,0	30

Tabelle 5.8: Komponenten der Photoabbautests

Name	Beschreibung	Hersteller
Testgefäß	1-l-Batchreaktor	UV-Consulting Peschl (Mainz, D)
UV-Strahler	TQ-150-Mitteldruckstrahler	UV-Consulting Peschl (Mainz, D)
Xe-Hochdruckstrahler	TXE 150	UV-Consulting Peschl (Mainz, D)
Magnetrührer		
Umlaufkühler	WKL 230	Lauda (Lauda-Königshofen, D)

5.1.3 Hydrolyse

Eine 1-ppm-Lösung in VE-Wasser wurde in einem 20-ml-Headspace-Vial aus Braunglas für 38 Tage bei 20°C mit einem pH von 7 gelagert. In regelmäßigen Abständen wurde mit SPME eine Probe genommen.

5.1.4 Photoabbau

Der Photoabbautest wurde in einem 0,75-l-Batchreaktor durchgeführt. Zwei verschiedene Lampen fanden Verwendung. Der Abbau durch UV-Strahlung wurde mit einem Quecksilbermitteldruckstrahler durchgeführt, der Abbau durch Sonnenstrahlung mit einer Xenon-Hochdrucklampe simuliert. Die Komponenten der Tests sind in Tabelle 5.8 aufgeführt. Alle Photoabbautests – bis auf den Vorversuch, der in Petrischalen durchgeführt wurde – wurden im Batchreaktor mit VE-Wasser durchgeführt. Die Temperatur wurde mit einem Umlaufkühler und einer Eisschale konstant gehalten, der pH-Wert zu Beginn und nach Beendigung des Versuchs gemessen. Zur Kontrolle auf abiotische Prozesse wurde eine Lösung des untersuchten Duftstoffes in Wasser außerhalb des Abzugs gelagert und daraus parallel zur bestrahlten Lösung Proben genommen. Die Photolyse wurde über 256 min durchgeführt, dabei wurden Proben in auf einer Exponentialfunktion zur Basis zwei basierend Zeitabständen genommen (nach 0 min, 2 min, 4 min...).

5.1.5 Biologischer Abbau

Die Substanzen wurden auf ihre leichte biologische Abbaubarkeit nach OECD 301D (Closed-Bottle-Test) und OECD 301F (manometrischer Respirationstest) untersucht. Beide Tests wurden nach den Vorgaben der OECD-Normen durchgeführt. Für das Mineralmedium der Abbautests wurden die Minerallösungen

Tabelle 5.9: Minerallösungen für die biologischen Abbautests

Name	Inhaltsstoffe	Konzentration [g/l]
A	Kaliumdihydrogenphosphat	8,5
	Dikaliumhydrogenphosphat	21,75
	Dinatriumhydrogenphosphat	33,4
	Dihydrat	
B	Calciumchlorid Dihydrat	36,4
C	Magnesiumsulfat	22,5
	Heptahydrat	
D	Eisen(III)chlorid	0,25
	Hexahydrat	

aus Tabelle 5.9 als Stammlösungen vorbereitet.

Für den OECD-301D-Test wurden zwei verschiedene Methoden der Sauerstoffmessung verwendet. Dadurch wurde die Ansatzgröße pro Substanz und damit auch die Anzahl der Messpunkte geändert. Im ursprünglichen Verfahren wurde der Sauerstoff mit einer Clark-Sauerstoffelektrode gemessen. Dabei musste für jeden Messpunkt eine Flasche geöffnet werden, die damit nicht mehr für den weiteren Test zur Verfügung stand. Ein guter Kompromiss zwischen Datendichte und Aufwand bestand in vier Messpunkten über den gesamten Testzeitraum, was bedeutet, dass auch von vier Zeitpunkten Proben zur Verfügung standen. Später wurde der Sauerstoffverbrauch mit SensorSpots der Firma PreSens (Regensburg, D) gemessen, wie in Friedrich et al. (2013) im Detail dargestellt ist. Dadurch verringerte sich die Ansatzgröße für den gesamten Testzeitraum auf vier Flaschen pro Substanz, gleichzeitig bedeutete das aber auch, dass für analytische Untersuchungen nur noch Proben von zwei Zeitpunkten zur Verfügung standen.

Die für den OECD-301D-Test verwendeten Materialien sind in Tabelle 5.10 aufgeführt. Für das Medium wurde VE-Wasser über Nacht in Kunststoffkanistern (20l) mit medizinischer Druckluft belüftet, so dass das Wasser zu den Testbedingungen mit Sauerstoff gesättigt war. Danach wurde pro Liter Testansatz jeweils 1 ml der Lösungen A bis D aus Tabelle 5.9 zugegeben und geschüttelt. Für das Inokulum wurde eine 24-Stunden-Sammelprobe des geklärten Abwassers der kommunalen Kläranlage Kenzingen (79341 Kenzingen) verwendet. Diese Sammelprobe wurde am Tag des Testansatzes morgens vom Klärwerk zur Verfügung gestellt und mit einem Faltenfilter filtriert. Von diesem

Tabelle 5.10: Komponenten des OECD-301D-Tests

Name	Beschreibung	Hersteller
S&S-Faltenfilter 1/2	595 Faltenfilter	Schleicher&Schuell (Dassel, D)
Testgefäß	250-ml-Enghals- Standflasche mit NS 24/29 Schliff	Schott (Mainz, D)
Kanister	10-l-Kanister aus HDPE	Carl Roth GmbH (Karlsruhe, D)
Abfüllpumpe	Optal [®] -Handpumpe aus PP	Carl Roth GmbH (Karlsruhe, D)
pH/Oxi 340i	Sauerstoff- und pH- Messelektrode	WTW (Weilheim, D)
ICP 800	Klimaschrank	Memmert (Schwabach, D)
1-l-Schottflaschen		Schott (Mainz, D)
PSt3 Sensor Spots	Sauerstoff-Messensensorspots	PreSens (Regensburg, D)
	Thermoboxen +5°C bis +35°C	Thermorat (Freiburg, D)

gefiltertem Inokulum wurden 2 Tropfen zu jedem Liter Testlösung gegeben. Die Testsubstanzen wurden in Wasser gelöst. Gering wasserlösliche Substanzen wurden im Ultraschallbad in VE-Wasser dispergiert und zügig in die Testansätze überführt. Die Berechnung der Konzentration erfolgte für einen theoretischen Sauerstoffbedarf ohne Nitrifikation zwischen 5 und 10 mg/l.

Die Mineralmedien wurden in Kunststoffkanister (10l) umgefüllt und die gelösten Testsubstanzen zugegeben. Mit einer Handpumpe wurde die Lösung aus den Kanistern in die Enghalsflaschen umgefüllt. Für jede Testsubstanz wurden erst acht Enghalsflaschen abgefüllt, zwei pro Messpunkt. Zur Restmenge im Kanister wurde Natriumacetat als leicht abbaubare Substanz zugegeben. Hier von wurden wieder pro Testsubstanz acht Flaschen zur Toxizitätskontrolle abgefüllt. Zusätzlich wurden acht Flaschen ohne Natriumacetat und Testsubstanz zur Kontrolle des Blindwertes und acht Flaschen mit Natriumacetat und ohne Testsubstanz als Qualitätskontrolle der Aktivität des Inokulums abgefüllt. Über den Testzeitraum von einer Woche wurde für jede Woche pro Ansatz jeweils zwei Enghalsflaschen Abbautest, Toxizitätskontrolle und Blindwert geöffnet. Der pH-Wert wurde mit einem pH-Meter und die Sauerstoffkonzentration mit einer Clark-Sauerstoffelektrode gemessen. Es wurde jeweils eine Probe von 1 ml entnommen und bei -80°C gelagert.

Für die Untersuchung mit den Sensorspots von PreSens wurden für jede Substanz zwei Schottflaschen à 1 l mit dem Mineralmedium und der Testsubstanz befüllt. In eine der beiden Schottflaschen wurde noch zusätzlich Natriumacetat gegeben. Pro Testsubstanz wurden vier mit Sensorspot ausgerüstete Enghalsflaschen befüllt, zwei Abbautests und zwei Toxizitätstests. Zusätzlich wurden zwei Flaschen ohne Natriumacetat und Testsubstanz für den Blindwert und zwei Flaschen mit Natriumacetat ohne Testsubstanz für die Aktivität des Inokulums abgefüllt. Die Sauerstoffkonzentration wurde an jedem Werktag gemessen. Für beide Testverfahren wurden die Validitätskriterien der OECD-301-Norm angewendet.

Die Bestandteile des OECD-301F-Tests sind in Tabelle 5.11 aufgelistet. In jedem Test wurden drei Testflaschen für die Kontrolle der Aktivität des Inokulums und drei Testflaschen für die Kontrolle des Blindwertes abgefüllt. Pro Substanz wurden zwei Testflaschen mit der Substanz für die Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit, eine Testflasche mit Substanz und Natriumacetat für die Untersuchung einer möglichen Toxizität und eine Testflasche mit Substanz und Natriumazid, aber ohne Inokulum, für die Untersuchung des abiotischen Abbaus der Substanz angesetzt. Die Testsubstanz wurde in Wasser gelöst oder mittels Ultraschall dispergiert. Die eingesetzte Menge wurde auf einen Sauerstoffverbrauch zwischen 50 und 100 mg/l ohne Nitrifikation berechnet. Wie im 301D-Test wurden die Mineralmedien mit VE-Wasser angesetzt. Das Wasser wurde in Kanistern über Nacht mit medizinischer Druckluft belüftet. Für jede Substanz wurden eine 1 l Schottflasche und zwei 0,5 l Schottflaschen vorbereitet. Für das Mineralmedium wurden 10 ml der Lösung A und jeweils 1 ml der Lösungen B bis D aus Tabelle 5.9 auf 1 l Testlösung verdünnt. Danach wurden die Minerallösungen und die gelöste Substanz in die Flaschen gegeben. In die Literflasche und eine der beiden Halbliterflaschen wurde zusätzlich noch Inokulum gegeben. Die Halbliterflasche mit Inokulum wurde mit der Natriumacetatlösung auf 0,5 l aufgefüllt, die Halbliterflasche ohne Inokulum entsprechend mit Natriumazidlösung. Bei Beginn und Ende des Testes erfolgten eine Entnahme von Rückstellproben und eine Messung von pH-Wert und NPOC.

Tabelle 5.11: Komponenten des OECD-301F-Tests

Name	Beschreibung	Hersteller
Testgefäß	500-ml-Braunglasflasche mit Schraubgewinde	WTW (Weilheim, D)
OxiTop-OC 110	Datenerfassungsgerät	WTW (Weilheim, D)
OxiTop-C	Drucksensor	WTW (Weilheim, D)
IS 12	Rührplatte	WTW (Weilheim, D)
ICP 800	Klimaschrank	Memmert (Schwabach, D)

5.1.6 Standards für den Strukturabgleich

Von den zwei Transformationsprodukten p-Propyl-t-Butylbenzol und 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure wurden Standards hergestellt, um die postulierte Struktur zu verifizieren.

Für p-Propyl-t-Butylbenzol erfolgte eine zweistufige Synthese. Die eingesetzten Substanzen sind in Tab. 5.12 aufgeführt, die Mengen in Tab. 5.13.

Tabelle 5.12: Chemikalien zur Synthese

Substanz	CAS-Nummer	Lieferant	Reinheit
Aluminiumchlorid	7446-70-0	Sigma Aldrich (Taufkirchen, D)	puriss.
tert-Butylbenzol	98-06-6	Sigma Aldrich (Taufkirchen, D)	99%
Dichlorethan	107-06-2	Merck (Darmstadt, D)	99%
Propionylchlorid	79-03-8	Sigma Aldrich (Taufkirchen, D)	frisch destilliert
konz. Salzsäure	7647-01-0	Merck (Darmstadt, D)	37%

Tabelle 5.12: Chemikalien zur Synthese

Substanz	CAS- Nummer	Lieferant	Reinheit
Raney- Katalysator Nickel- Aluminium 50 : 50	12635-27-7	Sigma Aldrich (Taufkir- chen, D)	

Tabelle 5.13: Eduktmengen für die Synthese von p-Propyl-t-Butylbenzol

Edukt	Menge	mol
1. Stufe		
Dichlormethan	60 ml	0,53
AlCl ₃	26 g	0,2
Propionylchlorid	13 ml	0,15
t-Butylbenzol	20 ml	0,13
2. Stufe		
Produkt 1. Stufe	2 ml	
demin. Wasser	20 ml	
Ni-Al-Katalysator	5 g	

Die erste Stufe war eine Friedel-Crafts-Acylierung von tert-Butylbenzol mit Propionylchlorid, wie von Kratt et al. (1983) beschrieben und in Abb. 5.1 dargestellt. Aluminiumchlorid wurde in Dichlorethan suspendiert. Unter Eiskühlung wurde Propionylchlorid mit ca. 1 Tropfen pro Sekunde zugetropft. Bei Raumtemperatur wurde langsam das tert-Butylbenzol zugegeben. Diese Suspension wurde 1 h gerührt und dann über Nacht stehen gelassen. Das schwarze Reaktionsgemisch wurde auf Eiswasser gegeben, mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und dann in einen Scheidetrichter überführt. Im Scheidetrichter wurde die organische Phase abgezogen und die wässrige Phase noch zweimal mit Dichlormethan gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt und noch einmal mit Wasser gewaschen. Es ergab sich eine rostrote, trübe Lösung. Diese Lösung wurde mit Na₂SO₄ getrocknet, worauf sie sich dunkelbraun verfärbte. Das Dichlormethan wurde abrotiert. Die erhaltene, gelbbraune Flüssigkeit wur-

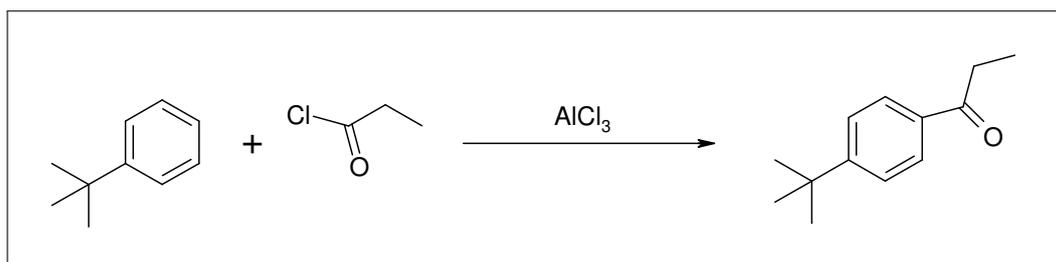


Abbildung 5.1: Erste Stufe der Synthese des Phototransformationsproduktes

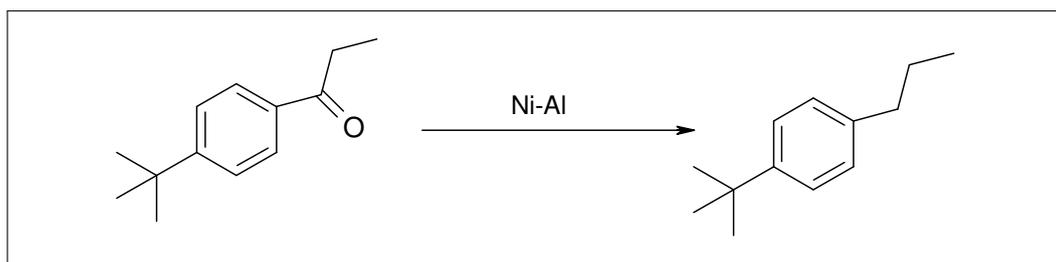


Abbildung 5.2: Zweite Stufe der Synthese des Phototransformationsproduktes

de im Vakuum destilliert.

In der zweiten Stufe wurden 2 ml (2,7 g bzw. 0,014 mol) der Fraktion II aus Stufe 1 in Wasser suspendiert. Die Reaktion ist in Abb. 5.2 dargestellt. Dazu wurde bei Raumtemperatur die Ni-Al-Legierung hinzugefügt und 4 h unter Rückfluss gekocht. Die wässrige Lösung wurde dreimal mit Diethylether extrahiert, die organischen Phasen wurden vereinigt und mit NaCl-Lösung gewaschen. Der Diethylether wurde abrotiert, das erhaltene Reaktionsprodukt mit Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert.

Bei der 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure konnte während der Arbeit beobachtet werden, dass sich im Standard von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd ein Feststoff bildete. Da sich 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure durch Autoxidation aus 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd bilden kann, wurde angenommen, dass es sich bei diesem Feststoff um 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure handelt. Um die 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure aufzureinigen, wurde der feuchte Feststoff zentrifugiert. Das überstehende flüssige 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd wurde dekantiert. Der feuchte Feststoff wurde in konzentrierter Natronlauge gelöst und diese Lösung mit Hexan gewaschen. Danach wurde die wässrige Phase mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, wodurch die 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure wieder ausfiel. Daraufhin wurde die wässrige Phase mit Chloroform versetzt, und die 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure löste sich

Tabelle 5.14: Umrechnung der BioWin-3-Ergebnisse in Abbautestergebnisse

BioWin-3-Kategorie	Halbwertszeit lt. Aronson et al. (2006) [d]	Abbaubarkeit lt. ECB (2003)
> 4,75	0,17	leicht biologisch abbaubar
4,25-4,75	1,25	leicht biologisch abbaubar
3,75-4,25	2,33	leicht biologisch abbaubar
3,25-3,75	8,67	leicht biologisch abbaubar
2,75-3,25	15	leicht biologisch abbaubar
2,25-2,75	37,5	leicht biologisch abbaubar, nicht im 10-Tage-Fenster
1,75-2,25	60	leicht biologisch abbaubar, nicht im 10-Tage-Fenster
>1,75	180	inhärent biologisch abbaubar

im Chloroform. Die Chloroformphase wurde gesammelt und das Chloroform abgedampft.

Die Produkte wurden mit ^1H -NMR, 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure zusätzlich mit ^{13}C -NMR gemessen. Dafür kam ein DRX-400-MHz-NMR-Spektrometer der Firma Bruker (Billerica, USA) des Instituts für Pharmazeutische Wissenschaften der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg zur Anwendung. Lösemittel war deuteriertes Chloroform für p-Propyl-t-Butylbenzol und DMSO für 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure, Standard war jeweils Tetramethylsilan.

5.1.7 Berechnung der Abbaubarkeit mit der EPISuite

Die Abbaubarkeit der Duftstoffe wurde mit der QSAR-Software BioWin V. 4.1 aus der EPISuite berechnet. Das Ergebnis aus dem BioWin-3-Modul wurde in Halbwertszeiten interpretiert, wie es in Aronson et al. (2006) beschrieben ist. Es erfolgte eine Umrechnung dieser Halbwertszeiten gemäß ECB (2003) zu den entsprechenden Abbautestergebnissen (Tab. 5.14).

5.1.8 Untersuchung von Umweltproben

Es wurden eine Probe Rohabwasser des Universitätsklinikum Freiburg (UKF), eine Probe aus dem Klinikteich und eine Probe Kläranlagenablauf der Kläranlage Kenzingen genommen. Die Proben wurden mit einem 0,45- μm -Spritzenfilter filtriert und mit LC-HRMS von der Landeswasserversorgung Langenau gemessen.

5.2 Ergebnisse

5.2.1 Vergleich der Probenaufarbeitungstechniken

Bei der CPE konnte eine Steigerung der Wiederfindung mit zunehmender Menge Triton X 114 bis zu 160% Wiederfindung beobachtet werden (Abb. 8.74 in Kap. 8.3.1).

Bei der flüssig-flüssig-Extraktion ergab sich die niedrigste Wiederfindung bei Dichlormethan, die höchste mit t-Butylmethylester (Abb. 8.75 in Kap. 8.3.1). Für t-Butylmethylether ergab sich für die ersten vier Duftstoffe im Chromatogramm – (R)-(+)-Limonen, Linalool, Citronellal und Citronellol – eine Wiederfindung zwischen 105% und 111%, für die anderen getesteten Duftstoffe – außer Amylzimtaldehyd – jeweils eine Wiederfindung zwischen 51% und 70%. Amylzimtaldehyd erreichte mit t-Butylmethylether nur eine Wiederfindung von 2%. Bei Dichlormethan und Hexan konnte keine Korrelation mit einem bestimmten Bereich des Chromatogramms festgestellt werden. Dichlormethan ergab Wiederfindungsraten zwischen 6% und 17%, Hexan – außer für (R)-(+)-Limonen – Wiederfindungen zwischen 14% und 43%. Bei der Extraktion mit Hexan konnte (R)-(+)-Limonen nicht nachgewiesen werden.

Die Optimierung der SPME-Einstellungen sind schon in Kap. 3 ausgeführt worden.

5.2.2 Ergebnisse der Abbautests

Eine tabellarische Zusammenfassung der Ergebnisse der biologischen Abbautests und die Verläufe sind in Kap. 8.3.3 aufgeführt. Die Ergebnisse von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd werden außer der Reihe am Ende dieses Unterkapitels vorgestellt, da hier die meisten Daten erarbeitet wurden.

Anisalkohol

Anisalkohol erwies sich in zwei OECD-301D-Tests als leicht biologisch abbaubar. Auch im OECD-301F-Test ergab sich sowohl über den Sauerstoffverbrauch als auch über die Kohlenstoffelimination eine leichte biologische Abbaubarkeit.

α -Amylzimtaldehyd

Im OECD-301F-Test wurde für α -Amylzimtaldehyd keine leichte biologische Abbaubarkeit nachgewiesen. Dabei war die Kohlenstoffelimination (32%) in der Lösung wesentlich höher als der Sauerstoffverbrauch (1%).

Citronellal

Für Citronellal ergab sich eine Elimination um 98% in der UV-Photolyse innerhalb einer Stunde. Im OECD-301D-Test erwies sich Citronellal als nicht leicht biologisch abbaubar.

Im OECD-301F-Test wurde eine ausreichende Kohlenstoffelimination erreicht (79%), um als leicht biologisch abbaubar eingestuft zu werden. Allerdings wurde nicht der erforderliche Sauerstoffverbrauch erreicht (41%), um als leicht biologisch abbaubar eingestuft zu werden.

Citronellol

Citronellol wurde in der UV-Photolyse zu 50% eliminiert. Dabei ergab sich innerhalb der ersten halben Stunde ein leichter Anstieg der Konzentration auf 133% der Ausgangskonzentration.

Im OECD-301D-Test wurden die beiden Stereoisomere getrennt voneinander getestet. Dabei ist das (R)-Enantiomer nicht als leicht biologisch abbaubar eingestuft worden, wobei es das Kriterium nur um 2% Sauerstoffverbrauch verfehlt. Das (S)-Enantiomer dagegen erreicht den notwendigen Sauerstoffverbrauch, um als leicht biologisch abbaubar eingestuft zu werden.

Im OECD-301F-Test wurde das (S)-Enantiomer zweimal untersucht. In beiden Tests wurde eine ausreichende Kohlenstoffelimination erreicht ($77\% \pm 2$), um als leicht biologisch abbaubar eingestuft zu werden. Allerdings wurde in keinem der Tests ein Sauerstoffverbrauch erreicht ($47\% \pm 0,4$), der es erlaubt, als leicht biologisch abbaubar eingestuft zu werden.

Cumarin

Cumarin erreichte sowohl im OECD-301D- als auch im OECD-301F-Test die Kriterien für leichte biologische Abbaubarkeit.

Ethylvanillin

Ethylvanillin wurde sowohl mit dem OECD-301D- als auch mit dem OECD-301F-Test auf leichte biologische Abbaubarkeit getestet und erreichte nur im 301F-Test die erforderlichen Abbauwerte.

α -Hexylzimaldehyd

α -Hexylzimaldehyd wurde nur gemäß OECD 301D getestet und erwies sich als nicht leicht biologisch abbaubar.

7-Hydroxycitronellal

7-Hydroxycitronellal wurde einmal mit dem OECD-301D- und zweimal mit dem 301F-Test auf leichte biologische Abbaubarkeit untersucht. In keinem Test konnten die Kriterien für leichte biologische Abbaubarkeit erfüllt werden. Die Werte des Sauerstoffverbrauchs der beiden 301F-Tests weichen stark voneinander ab, die gelöster organischer Kohlenstoff (Diluted Organic Carbon) (DOC) Elimination dagegen ist konstant und erreicht ausreichende Werte für eine leichte biologische Abbaubarkeit.

Isoeugenol

Isoeugenol wurde in der UV-Photolyse innerhalb der ersten halben Stunde um 80% reduziert, blieb aber dann bis zum Ende des Versuches bei 20% der Ausgangskonzentration. Im OECD-301D-Test ergab sich keine leichte biologische Abbaubarkeit, aber im OECD-301F-Test konnten die Kriterien für leichte biologische Abbaubarkeit erfüllt werden.

α -Isomethylionon

α -Isomethylionon wurde einmal gemäß OECD 301D und zweimal gemäß OECD 301F auf leichte biologische Abbaubarkeit untersucht. In keinem Test konnten die Kriterien für leichte biologische Abbaubarkeit erfüllt werden.

α -Jonon

α -Jonon wurde einmal mit dem OECD-301D-Test und zweimal mit dem OECD-301F-Test auf leichte biologische Abbaubarkeit untersucht. In keinem Test konn-

ten die Kriterien für leichte biologische Abbaubarkeit erfüllt werden.

Limonen

In der UV-Photolyse stieg die Konzentration von (R)-(+)-Limonen innerhalb der ersten halben Stunde auf 160% der Startkonzentration an. Ab diesem Punkt verringerte sich die Konzentration. Zum Ende der Photolyse war 92% des eingesetzten (R)-(+)-Limonens eliminiert.

Im OECD-301D-Test wurden die beiden Stereoisomere getrennt voneinander in zwei Tests untersucht. In keinem Test ergab sich eine leichte biologische Abbaubarkeit. Zusätzlich war der Sauerstoffverbrauch für das (R)-(+)-Enantiomer in beiden Tests doppelt so hoch wie für das (S)-(-)-Enantiomer. Im 301F-Test wurde zweimal das (R)-Enantiomer getestet, das Kriterium für leichten biologischen Abbau wurde nicht erreicht.

Linalool

Linalool war sowohl im OECD-301D- als auch im OECD-301F-Test leicht biologisch abbaubar.

Thymol

Thymol war sowohl im OECD-301D- als auch im OECD-301F-Test leicht biologisch abbaubar.

2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd

2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd wurde auf Hydrolyse, Photolyse mit UV- und Xe-Strahler und jeweils zweimal auf leichte biologische Abbaubarkeit mit dem OECD-301D- und dem OECD-301F-Test getestet. Dabei konnten ein bekanntes Transformationsprodukt bestätigt und acht neue Transformationsprodukte gefunden werden. Eine Verbindung ließ sich in verschiedenen Tests nachweisen, ob es sich dabei um ein Transformationsprodukt handelt, kann aber nicht eindeutig gesagt werden. Eine Übersicht über die gefundenen Transformationsprodukte gibt Tab. 5.15.

Tabelle 5.15: Transformationsprodukte aus abiotischen Prozessen und ihre relevanten Daten von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd

Name	in welchen Prozessen	Charakterisierung
2-(4-tert-Butylbenzyl)-propionsäure	Kontrollen, Photolyse, OECD 301D	$\frac{m}{z}$ 220; $^1\text{H-NMR}$; $^{13}\text{C-NMR}$; UV-Absorption (210 nm, 260 nm, 275 nm); RT: 16,8 min
2-(4-tert-Butylbenzyl)-propionol	Hydrolyseversuch, OECD 301D	$\frac{m}{z}$ 206
p-Propyl-t-butylbenzol	UV-Photolyse	$\frac{m}{z}$ 176; $^1\text{H-NMR}$
PT-Xe-1	Xenon-Photolyse	$\frac{m}{z}$ 235 (100); $\frac{m}{z}$ 303 (9); RT: 11,5 min
PT-Xe-2	Xenon-Photolyse	$\frac{m}{z}$ 235 (100); $\frac{m}{z}$ 303 (10); $\frac{m}{z}$ 189 (24); RT: 12,4 min
PT-Xe-3	Xenon-Photolyse	$\frac{m}{z}$ 235 (100); $\frac{m}{z}$ 303 (9); $\frac{m}{z}$ 189 (22); $\frac{m}{z}$ 408 (12); RT: 13,4 min
PT-Xe-4	Xenon-Photolyse	UV-Absorption bei 210 nm, 260 nm und 275 nm; RT: 15,4 min
PT-C-1	Xenon-Photolyse	$\frac{m}{z}$ 311 (100); $\frac{m}{z}$ 358 (12); $\frac{m}{z}$ 379 (6); UV-Absorption (210 nm, 260 nm, 275 nm); RT: 19,3 min
PT-C-2	Xenon-Photolyse	$\frac{m}{z}$ 282(100); UV-Absorption bei 210 nm, 260 nm und 275 nm; RT: 27,2 min

Um die Hydrolyse ohne weitere Einflüsse zu beobachten, wurde über die Dauer von 38 Tagen das Verhalten von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd in Wasser untersucht. Dabei konnte eine Abnahme der Konzentration von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd beobachtet werden (Abb. 5.3). Gleichzeitig ließ sich ein Transformationsprodukt nachweisen. Das Massenspektrum dieses Transformationsproduktes unterscheidet sich bei den beiden größten Massen-

peaks ($\frac{m}{z}$ 206 und $\frac{m}{z}$ 191) um zwei Masseneinheiten von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd (siehe Abb. 5.4).

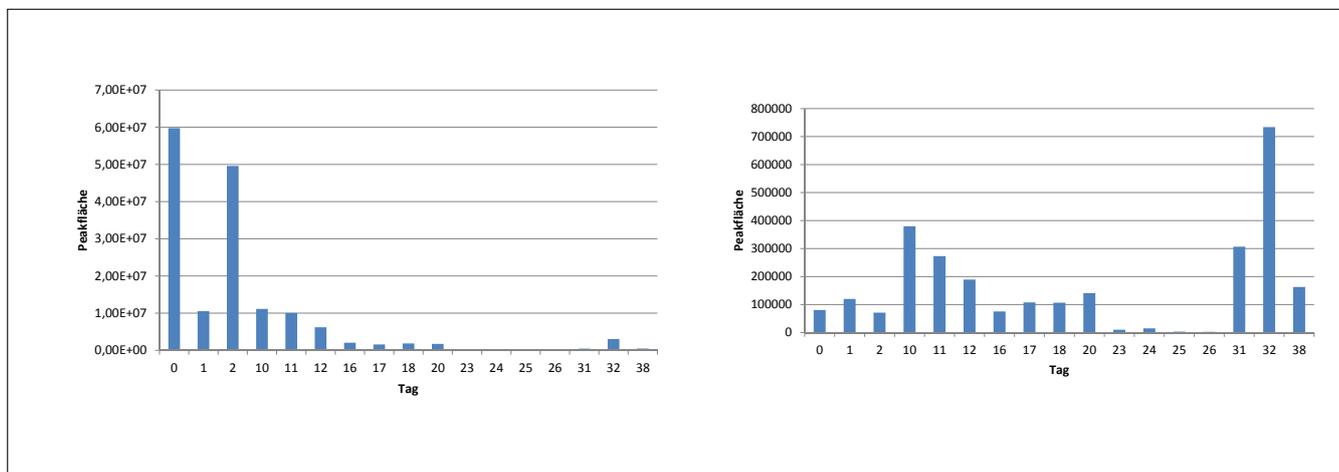


Abbildung 5.3: Peakfläche von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd (links) und dem korrespondierenden Alkohol (rechts) während der Hydrolyse

Der Vergleich der beiden Massenspektren zeigt, dass der Bereich unterhalb von $\frac{m}{z}$ 147 gleich ist. Der Peak für $\frac{m}{z}$ 91,1 steht für das Tropyliumkation. Im Bereich $\frac{m}{z}$ 105 bis $\frac{m}{z}$ 147 sieht man bei beiden Spektren mehrere Peaks im Abstand von 12 bis 15 Massen. Diese Peaks stellen die verschiedenen Methylgruppen dar, die abgespalten werden können. Die Differenz zwischen dem Molekülpeak und dem nächsten Peak besteht in der Abspaltung einer Methylgruppe ($\frac{m}{z}$ 206 \rightarrow $\frac{m}{z}$ 191 $\Delta = 15$ u). Aber von $\frac{m}{z}$ 191 zu $\frac{m}{z}$ 173 liegt eine Differenz von 18 u, was auf Wasser als Abgangsgruppe hinweist, was wiederum für einen Alkohol als funktionelle Gruppe spricht. Die Differenz von 31 u zwischen den Peaks $\frac{m}{z}$ 191 und $\frac{m}{z}$ 160 könnte auf Hydroxymethyl als Abgangsgruppe hinweisen, ebenfalls ein Anhaltspunkt für einen Alkohol. Zweimal gibt es die Differenz 46 u ($\frac{m}{z}$ 206 \rightarrow $\frac{m}{z}$ 160 und $\frac{m}{z}$ 191 \rightarrow $\frac{m}{z}$ 147), die jedes Mal aus der Abspaltung einer Methylgruppe und der Abspaltung der Hydroxymethylgruppe bestehen könnte. Daraus ergibt sich als Struktur der korrespondierende Alkohol zu 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd, 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionol (siehe Abb. 5.5).

2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd wurde mehrere Male auf den Abbau unter UV-Strahlung untersucht, dabei konnte ein weiteres Transformationsprodukt beobachtet werden. Das Massenspektrum und die postulierte Strukturformel ist in Abb. 5.6 dargestellt. Für das Transformationsprodukt ergibt

5 Transformation der Duftstoffe in der aquatischen Umwelt

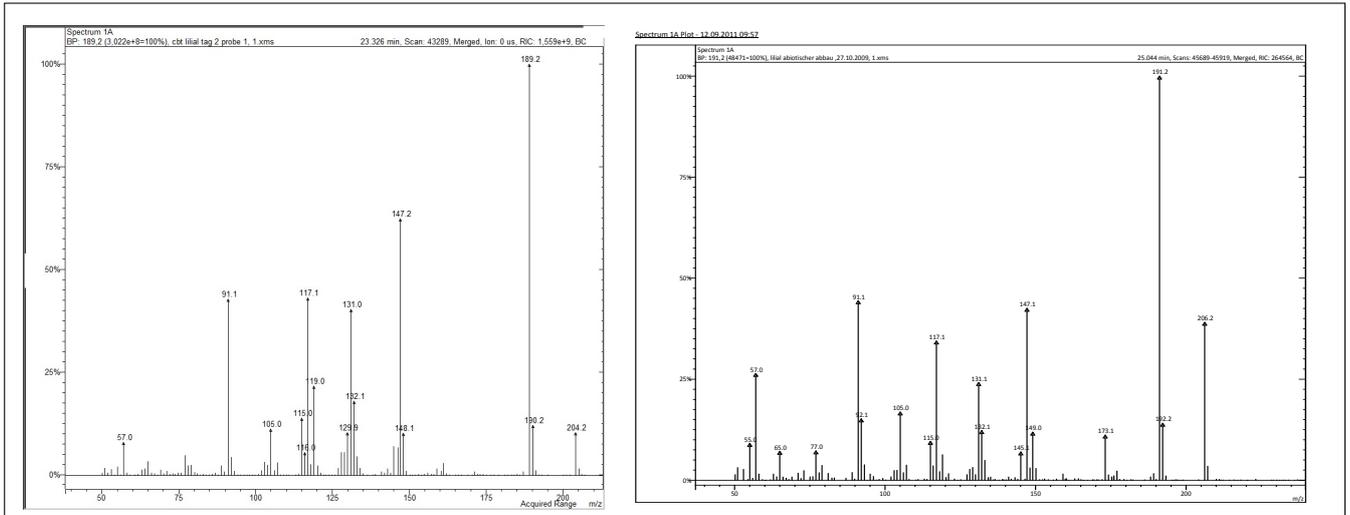


Abbildung 5.4: Massenspektrum von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd und dem Transformationsprodukt

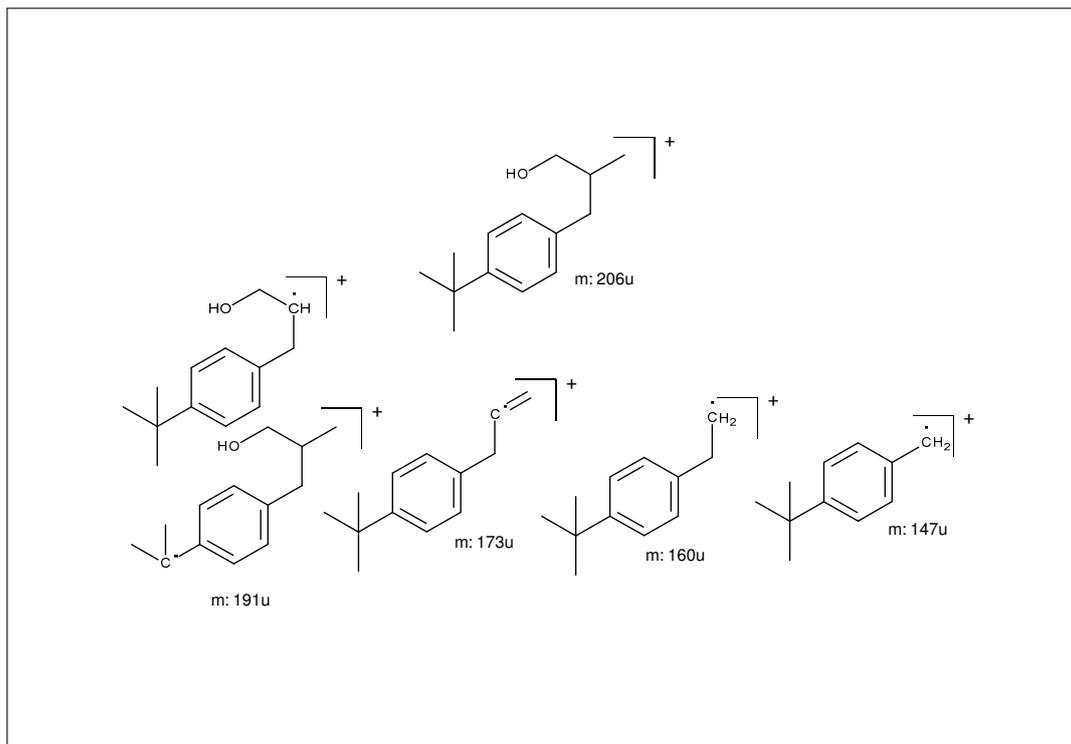


Abbildung 5.5: Strukturvorschläge für das Transformationsprodukt und Massenfragmente des abiotischen Transformationsproduktes

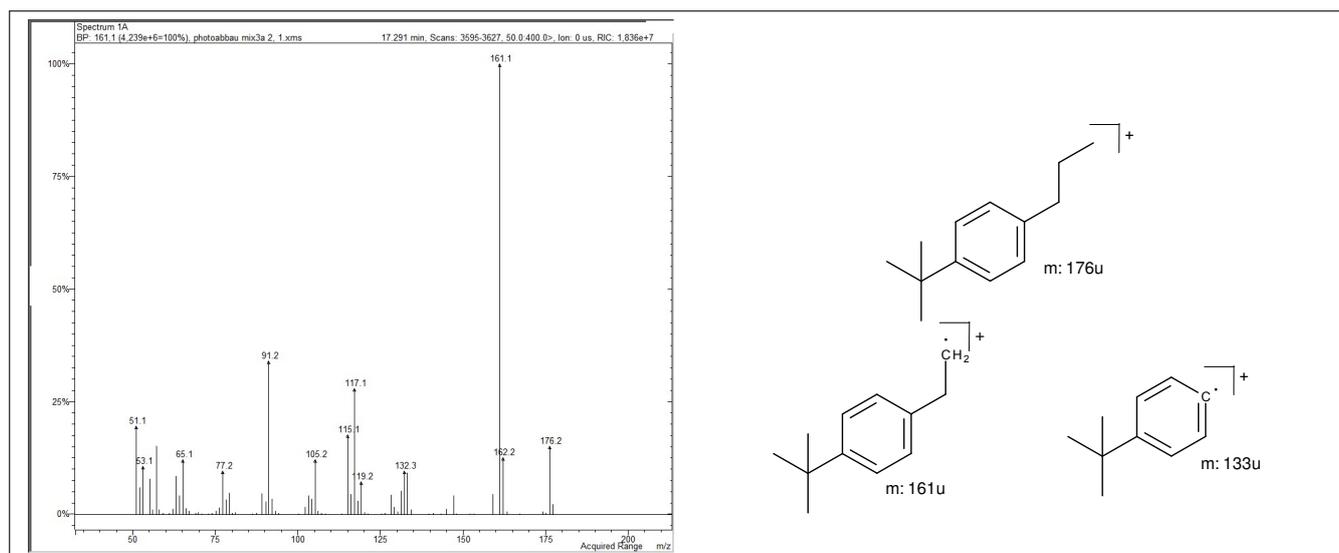


Abbildung 5.6: Massenspektrum von p-Propyl-t-butylbenzol aus dem UV-Photoabbau und Strukturvorschlag

sich eine Molekülmasse von $\frac{m}{z}$ 176. Insgesamt haben alle Peaks des Massenspektrums einen Abstand von 13 u bis 15 u zueinander. Das ist ein Indiz, dass keine Heteroatome in diesem Molekül vorhanden sind. Es ist auch ein Tropyliumkation vorhanden, was auf einen Aromaten hinweist. Die Differenz von 15 u zwischen $\frac{m}{z}$ 176 und $\frac{m}{z}$ 161 ist wieder die Abspaltung einer Methylgruppe. Der Übergang $\frac{m}{z}$ 176 \rightarrow $\frac{m}{z}$ 132 mit einer Differenz von 44 u könnte für die Abspaltung der Propylgruppe stehen. Daraus ergibt sich für das Transformationsprodukt die Struktur von p-Propyl-t-butylbenzol (Abb. 5.6). Bei der Messung der Konzentration des DOC ergab sich ein Abbau auf ca. die Hälfte der Anfangsmenge von 71 mg/l (siehe Abb. 5.7). Der Vergleich der Probe aus der Photolyse (schwarze Balken) mit der nicht bestrahlten Kontrollprobe (graue Balken) zeigt, dass in beiden Proben die Konzentration des DOC abnimmt. Die Konzentration des DOC in der Probe aus der Photolyse ist allerdings bei allen gemessenen Proben höher als in der korrespondierenden Probe aus der Kontrolllösung.

Die Untersuchung von Proben aus der UV-Photolyse auf die Konzentration des DOC und der Vergleich mit der Kontrolle ergab, dass der DOC zu Beginn stark ansteigt und sich über den Verlauf der Photolyse stabilisiert (Abb. 5.7).

Proben aus dem UV-Photoabbau wurden mit LC-MS untersucht und ergaben ein Transformationsprodukt mit $\frac{m}{z}$ 221 im positiven Modus und $\frac{m}{z}$ 219 im Negativ-Modus. Die Differenz von 16 u zu 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd passt zum Autoxidationsprodukt 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehydsäure.

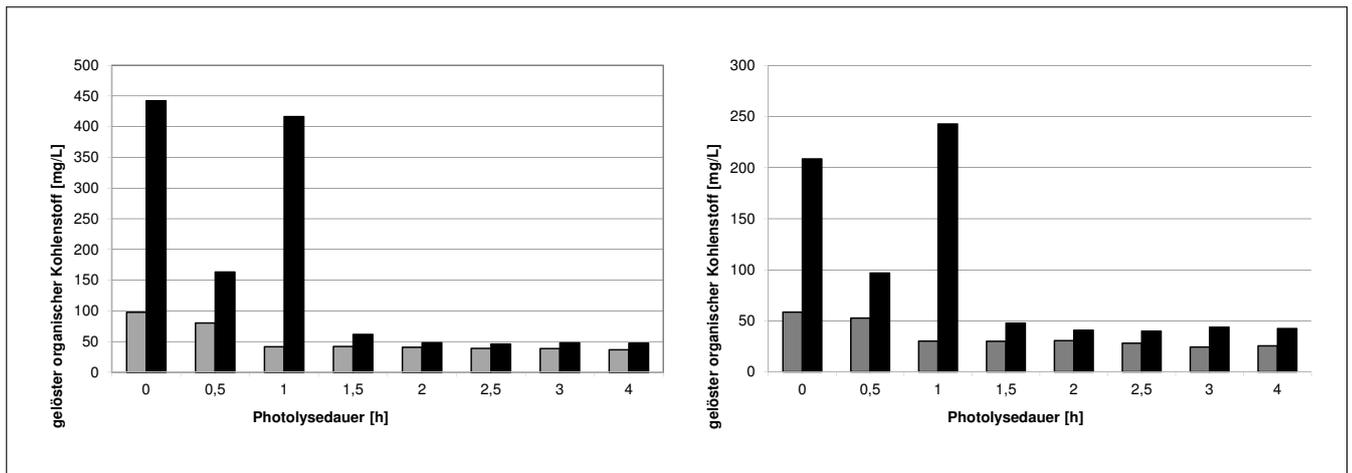


Abbildung 5.7: Konzentration des gelösten organischen Kohlenstoffes in der Photolyse mit UV-Strahler von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd über 4 h ohne Zugabe von Säure und Sparging (links) und mit Zugabe von Säure und Sparging (rechts). Berechnete Anfangskonzentration: 71 mg/l; schwarz: Photolyseproben, grau: Kontrollproben

In den Photolyseproben nahm die Konzentration von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure stetig ab, während sie in den Kontrollproben über vier Stunden leicht zunimmt. Innerhalb von 24 Stunden ist die 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure in der Photolyse vollständig eliminiert (Abb. 5.8). Untersuchungen der Proben mit GC-FID auf 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd und das Transformationsprodukt p-Propyl-t-butylbenzol ergaben für den Untersuchungszeitraum eine erst steigende, nach einer Stunde aber wieder sinkende Konzentration des Transformationsproduktes (Abb. 5.8). Die Konzentration von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd steigt innerhalb der ersten halben Stunde an und sinkt über den restlichen Testverlauf.

In Tests mit der Xenon-Hochdrucklampe konnte beobachtet werden, dass 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd unter Bestrahlung schneller eliminiert wird als in der Kontrolle (Abb. 5.9). Zur Trendlinie für die Eliminierung durch Photolyse passt am besten eine logarithmische Formel ($R^2 = 0,92$).

Die Konzentrationen von p-Propyl-t-Butylbenzol und 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionol waren sehr gering und gegenüber der Kontrolle nicht erhöht. Für 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure ergab sich über die Dauer der Bestrahlung keine Änderung der Peakfläche (Abb. 5.21). Im Massenspektrum konnte neben einem Signal von $\frac{m}{z}$ 219 noch ein Ion mit $\frac{m}{z}$ 439 als Hauptpeak und ein Ion mit $\frac{m}{z}$ 461 als weiterer Peak nachgewiesen werden. Das Ion $\frac{m}{z}$ 439 könnte das

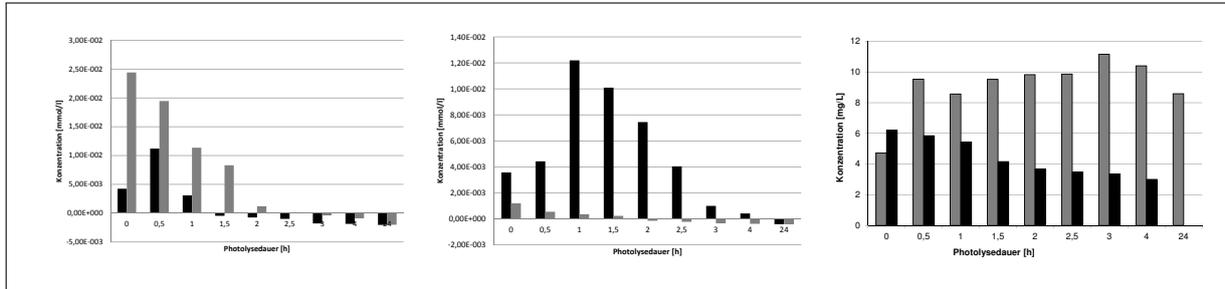


Abbildung 5.8: Konzentration von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd (links) und p-Propyl-t-butylbenzol (Mitte), mit GC-FID gemessen, und 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure (rechts), mit LC-MS gemessen, während der Photolyse mit UV-Strahler; schwarz: Photolyseproben, grau: Kontrollproben

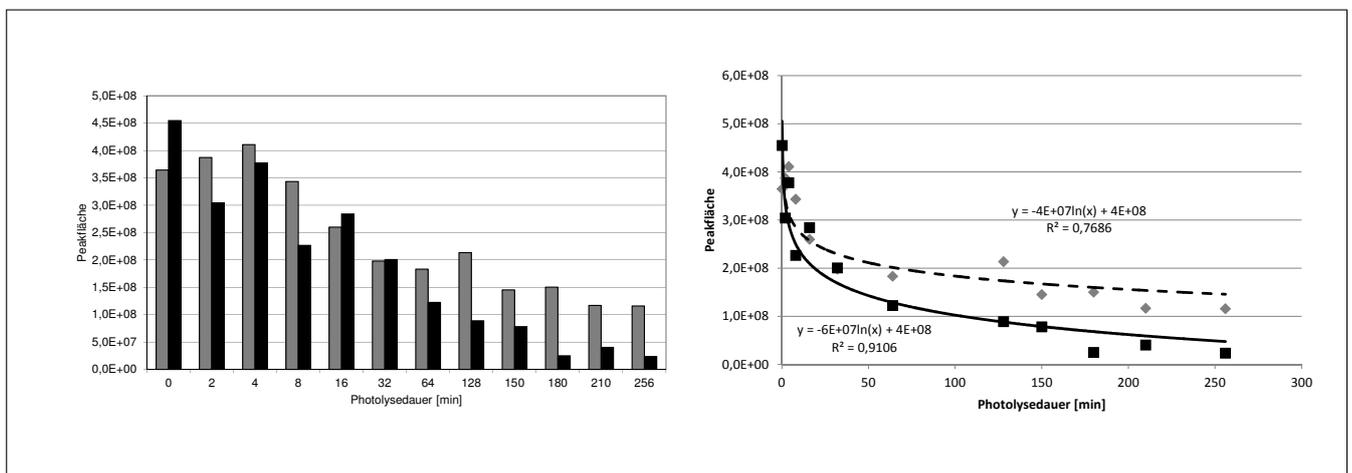


Abbildung 5.9: Peakfläche von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd während der Photolyse mit Xenon-Strahler, Säulendiagramm (links) und XY-Diagramm mit Trendlinien (rechts); schwarz: Photolyseproben, grau: Kontrollproben

einfach negativ geladene Dimer, das Ion $\frac{m}{z}$ 219 sowohl das zweifach negativ geladene Dimer als auch 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure als Monomer sein. Das Ion $\frac{m}{z}$ 461 könnte das Natriumsalz des Dimers sein.

Bei der Untersuchung der Proben mit LC-MS-Ionenfallen konnten verschiedene Transformationsprodukte gefunden werden, die nicht in den Kontrollproben vorhanden waren (Abb. 5.10 und 5.11). Neben den im UV-Bereich erkennbaren Transformationsprodukten wurden zusätzlich noch Transformationsprodukte gebildet, die nicht mit dem UV/Vis-Detektor nachgewiesen werden konnten, sondern nur im Massenspektrometer ein Signal ergaben. Insgesamt konnten damit bei der Photolyse mit dem Xenon-Strahler sechs Transformationsprodukte beobachtet werden, deren Konzentration sich über den Bestrahlungszeitraum geändert hat. Von diesen sechs Transformationsprodukten konnten zwei sowohl in der Kontrolle als auch in der Photolyseprobe beobachtet werden. Bei den restlichen vier wurde nur in den Photolyseproben eine Konzentrationsänderung beobachtet. Chromatogramme mit den charakteristischen Ionenspuren der gefundenen Transformationsprodukte sind in Abb. 5.12, Abb. 5.13 und Abb. 5.14 dargestellt.

Die zwei Transformationsprodukte PT-C-1 ($\frac{m}{z}$ 311; RT 19,3 min) und PT-C-2 ($\frac{m}{z}$ 282; RT 27,2 min) wurden sowohl in den Kontrollproben als auch in den Photolyseproben mit ähnlicher Peakfläche nachgewiesen (siehe Abb. 5.15).

Für die vier anderen Transformationsprodukte konnte während der Photolyse nur in der bestrahlten Probe ein Anstieg der Konzentration beobachtet werden, nicht in der Kontrolle (siehe Abb. 5.16 und Abb. 5.17). Von diesen vier Transformationsprodukten konnten PT-Xe-1, PT-Xe-2 und PT-Xe-3 im Massenspektrometer nachgewiesen werden. Sie haben alle ein $\frac{m}{z}$ von 235, unterscheiden sich allerdings in der Retentionszeit. Das Transformationsprodukt PT-Xe-1 hat eine Retentionszeit von 11,5 min, das Transformationsprodukt PT-Xe-2 eine von 12,4 min und das Transformationsprodukt PT-Xe-3 eine Retentionszeit von 13,4 min. Von diesen drei Transformationsprodukten scheinen nur PT-Xe 2 und 3 bei 260 nm zu adsorbieren. Für PT-Xe 1 ergab sich bei keiner der gemessenen Wellenlängen ein Peak.

Aus den ähnlichen Massen und Retentionszeiten ergibt sich, dass diese Transformationsprodukte eine ähnliche Struktur haben könnten. Die Retentionszeit auf einer C₈-Säule ist kürzer als die der 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure, was auf eine höhere Polarität hinweist.

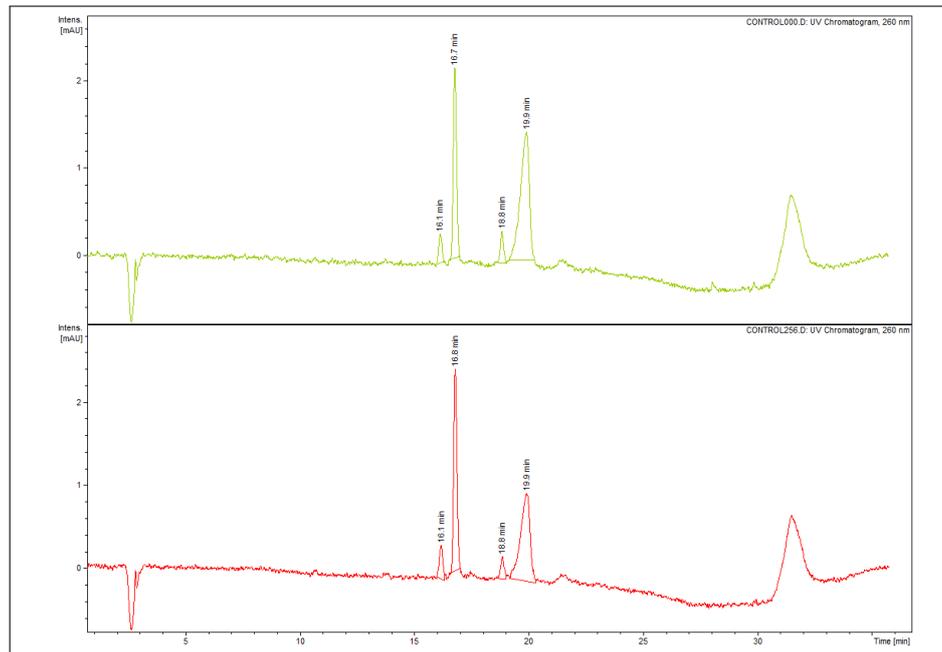


Abbildung 5.10: UV/Vis-Chromatogramme der Proben aus der unbestrahlten Kontrolle zum Startzeitpunkt (grün, oben) und Endzeitpunkt (rot, unten). Die Chromatogramme wurden um den Offset von 42s verschoben

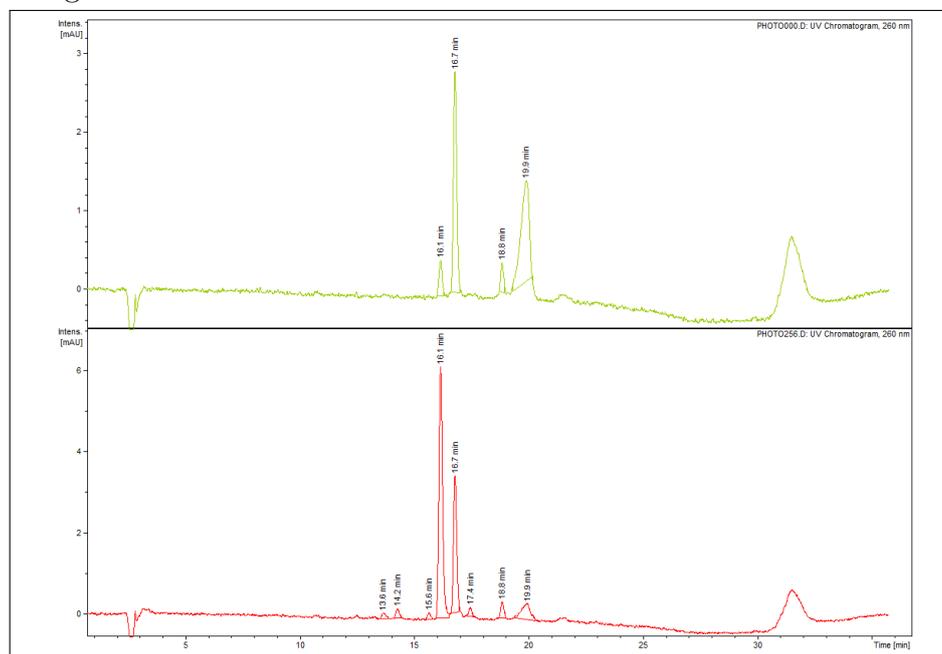


Abbildung 5.11: UV/Vis-Chromatogramme der Proben aus der Photolyse mit Xenonstrahler zum Startzeitpunkt (grün, oben) und Endzeitpunkt (rot, unten). Die Chromatogramme wurden um den Offset von 42s verschoben

5 Transformation der Duftstoffe in der aquatischen Umwelt

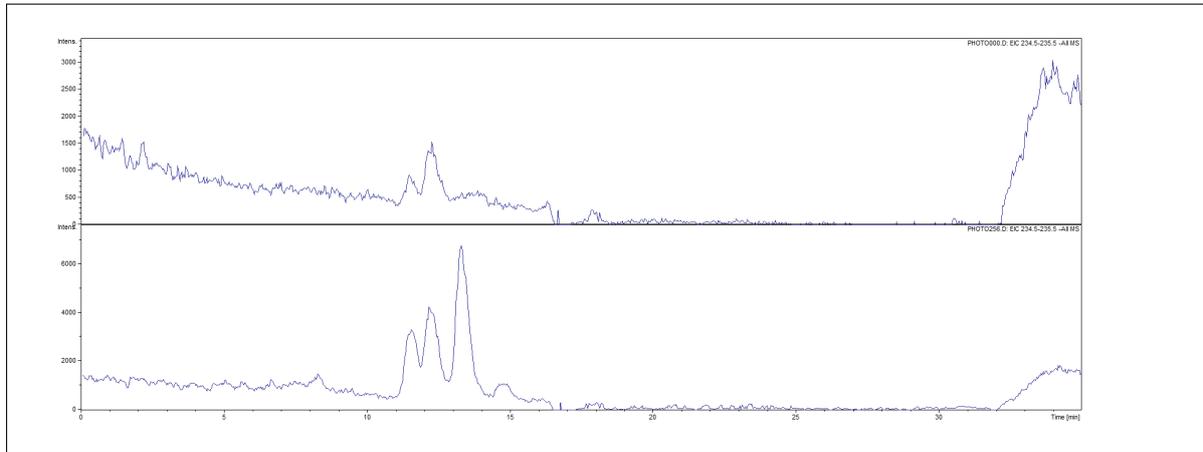


Abbildung 5.12: Ionenspur 235 u der Photolyse mit dem Xe-Hochdruckstrahler, Beginn (oben) und Ende (unten)

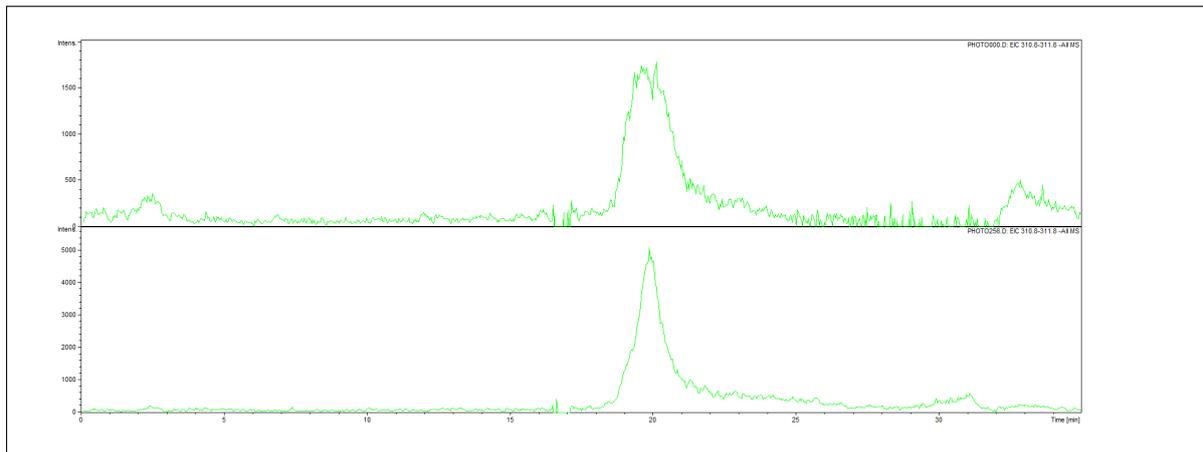


Abbildung 5.13: Ionenspur 311 u der Photolyse mit dem Xe-Hochdruckstrahler, Beginn (oben) und Ende (unten)

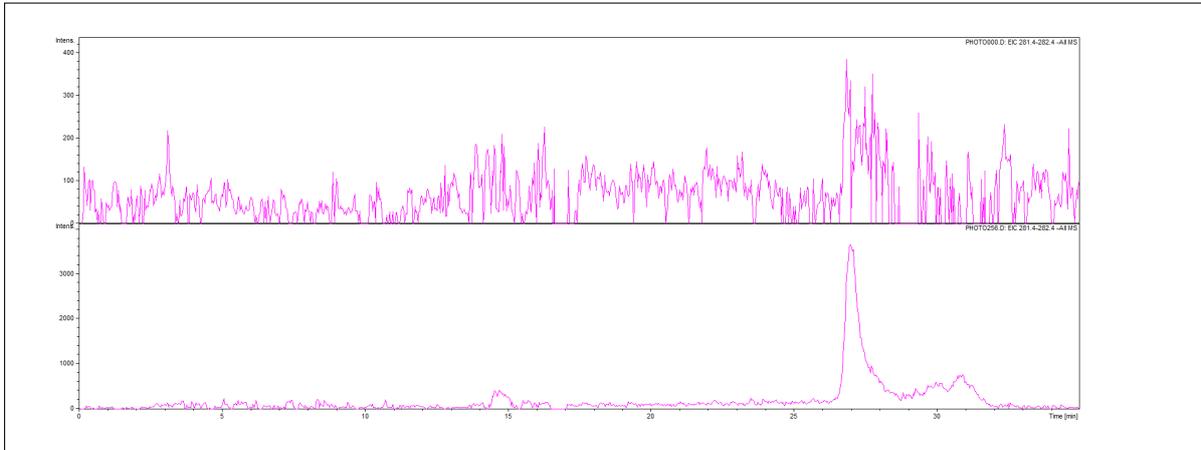


Abbildung 5.14: Ionenspur 282 u der Photolyse mit dem Xe-Hochdruckstrahler, Beginn (oben) und Ende (unten)

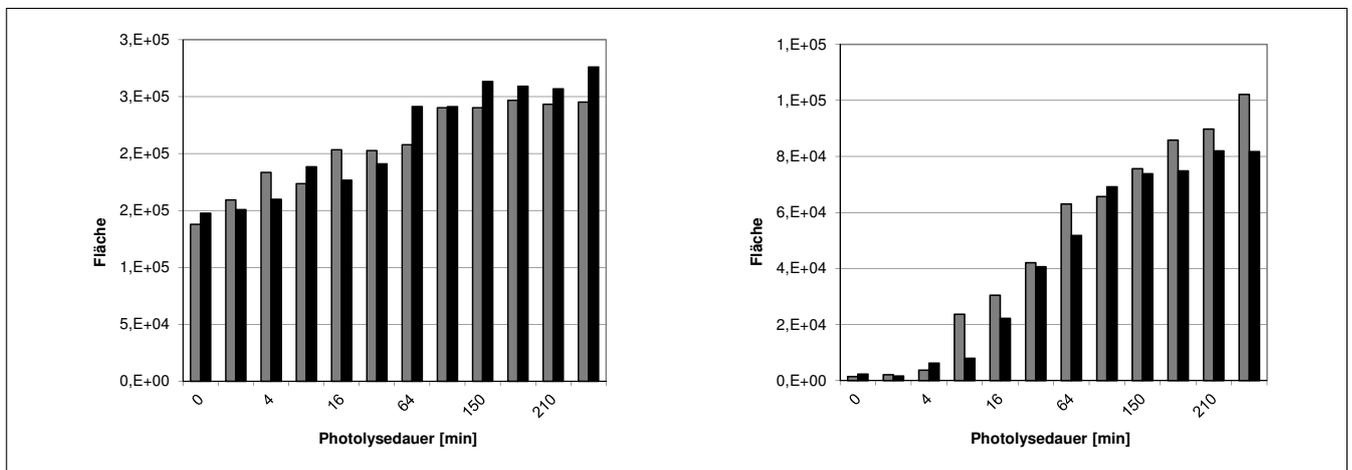


Abbildung 5.15: Peakfläche der Phototransformationsprodukte aus der Photolyse mit Xenon-Strahler PT-Xe 8 (m/z : 311, links), PT-Xe 10 (m/z : 282, Mitte) und 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure (rechts); schwarz: Photolyseproben, grau: Kontrollproben

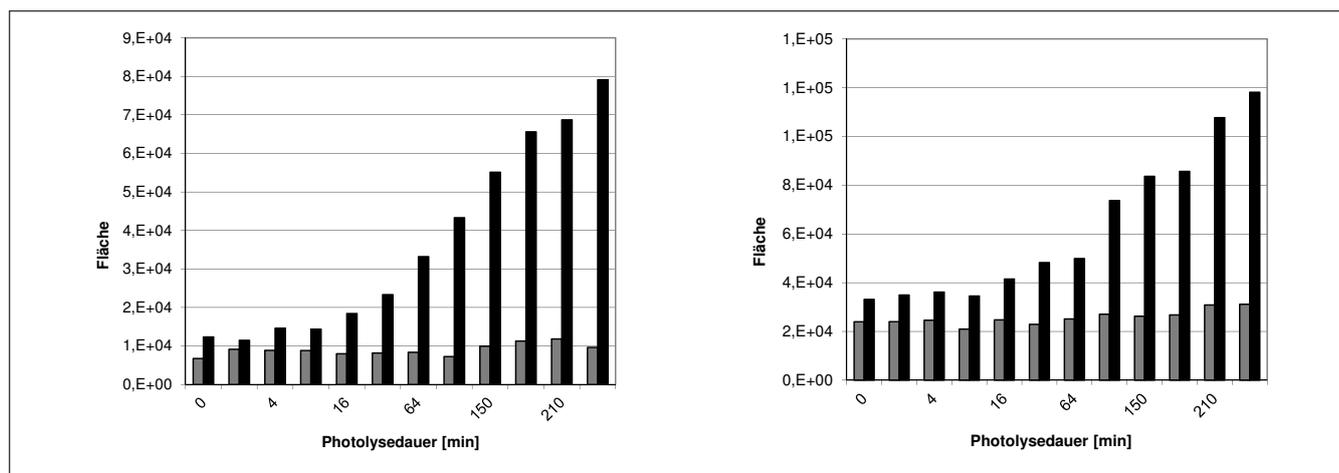


Abbildung 5.16: Peakfläche der Phototransformationsprodukte aus der Photolyse mit Xenon-Strahler PT-Xe 1 ($\frac{m}{z}$: 235, links), PT-Xe 2 ($\frac{m}{z}$: 235, rechts); schwarz: Photolyseproben, grau: Kontrollproben

Das Transformationsprodukt PT-Xe 4 mit einer Retentionszeit von 15,4 min konnte nur mit dem UV-Detektor nachgewiesen werden. Bei der Retentionszeit 13,9 min ließ sich noch ein Ion mit einem $\frac{m}{z}$ von 293 beobachten. Die Fläche des Peaks weist aber über die Dauer der Photolyse keine Änderung auf, daher wurde diese Substanz nicht als Transformationsprodukt aufgenommen. Unter diesem Peak kann man allerdings in der Probe vom Endpunkt der Photolyse aus zwei Peaks im UV-Chromatogramm beobachten, die dort ab Minute 64 der Photolyse auftauchen, aber eine zu geringe Intensität aufweisen, um quantifizierbar zu sein. Ein weiterer Peak im UV-Chromatogramm bei 15,6 min, der ebenfalls erst ab der 64. Minute auftritt, liegt unter der Bestimmungsgrenze (Limit of Quantification) (LOQ) und kann so ebenfalls nicht weiter berücksichtigt werden.

2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd erreichte in keinem der Tests die Kriterien für leichte biologische Abbaubarkeit. In einem 301D-Test konnte in den Abbauteams mit LC-HRMS das Transformationsprodukt 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure nachgewiesen werden (Abb. 5.19). Ebenfalls ließ sich im 301D-Test der Alkohol zu 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd nachgewiesen (Abb. 5.20).

2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure

Die UV-Photolyse von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure mit UV-Strahlung ergab eine Abnahme von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure über die Photolysezeit (Abb. 5.21 und 5.18). Die Photolyse wurde mit GC-MS, GC-FID und LC-

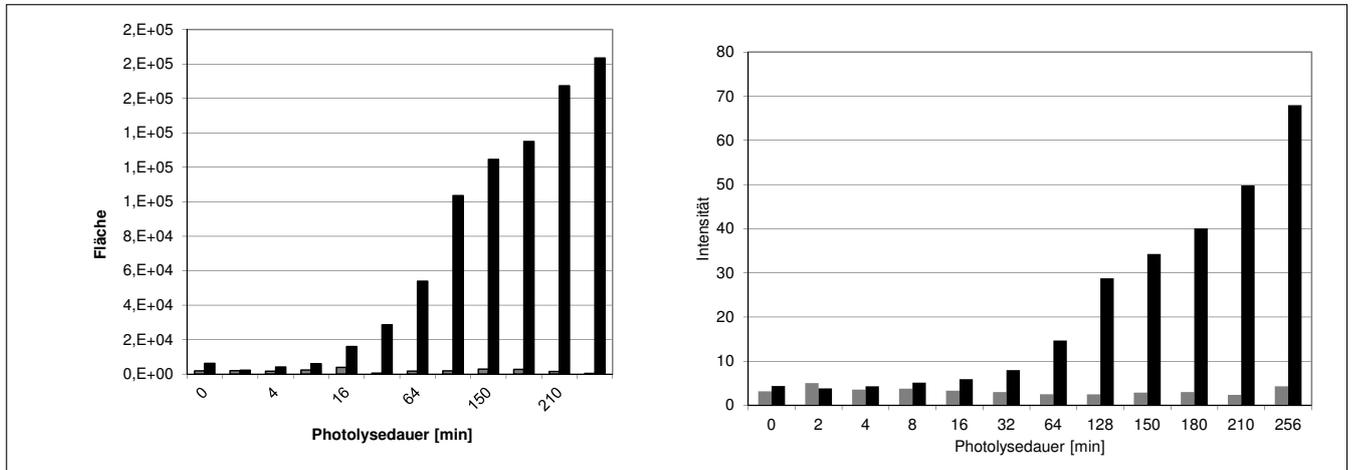


Abbildung 5.17: Peakfläche der Phototransformationsprodukte aus der Photolyse mit Xenon-Strahler PT-Xe 3 ($\frac{m}{z}$: 235, links), PT-Xe 4 (rechts); schwarz: Photolyseproben, grau: Kontrollproben

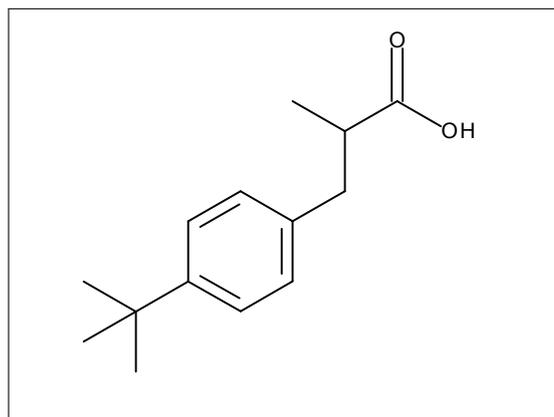


Abbildung 5.18: Strukturformel von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure

5 Transformation der Duftstoffe in der aquatischen Umwelt

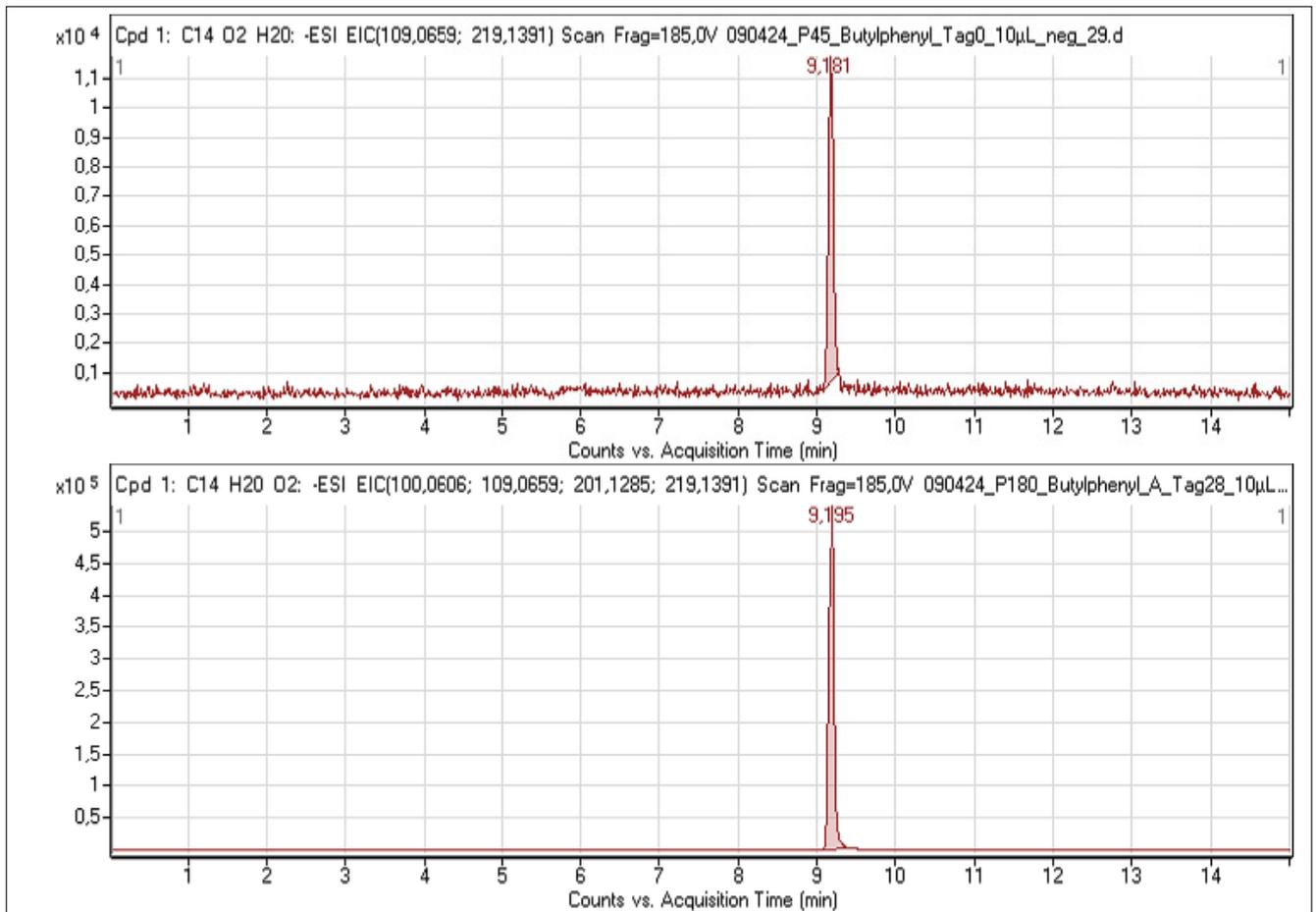


Abbildung 5.19: Hochauflösende Ionenspuren für 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehydsäure im OECD-301D-Test von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd; oben Tag 0, unten Tag 28

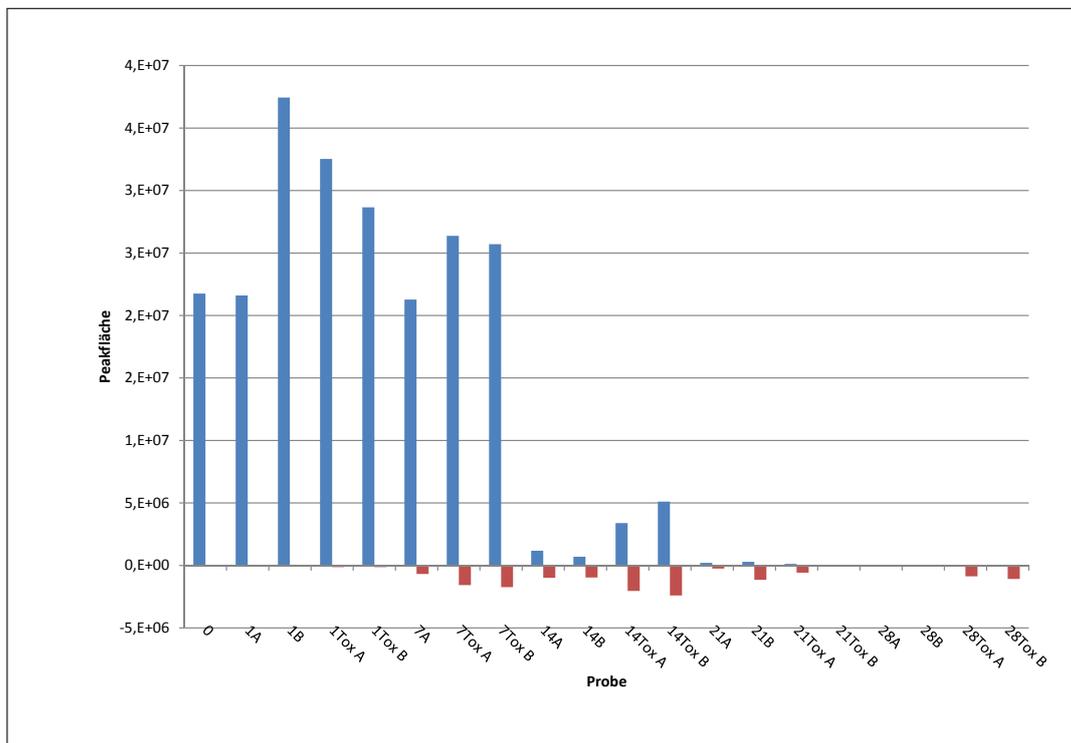


Abbildung 5.20: Peakfläche von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd (blau) und 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionol (rot) im Closed-Bottle-Test. Die Werte von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionol wurden mit (-1) multipliziert

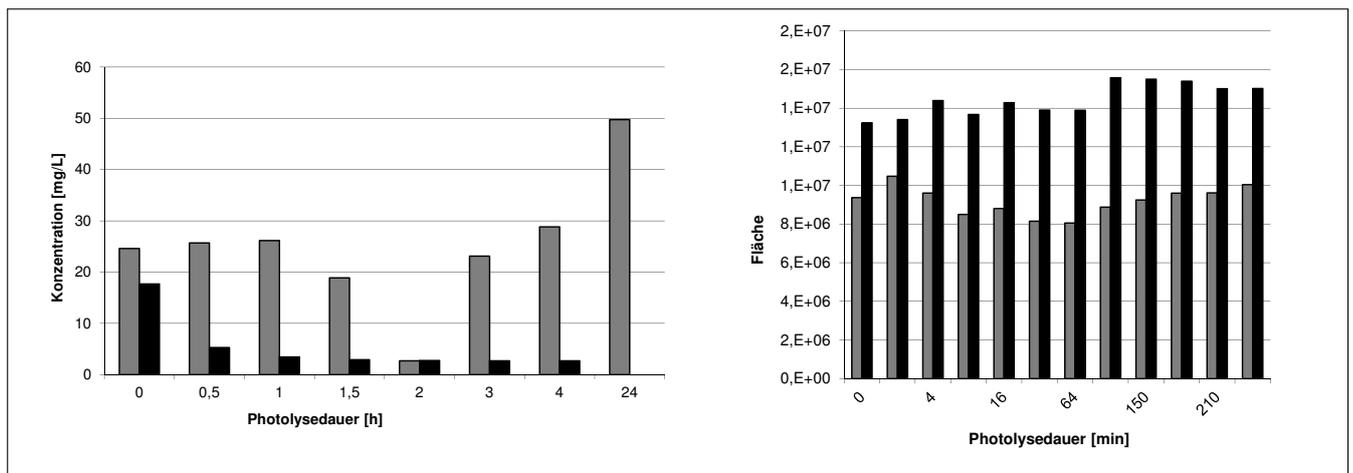


Abbildung 5.21: Konzentrationen von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure während der Photolyse mit UV-Strahlung (links) und Peakfläche während der Photolyse mit dem Xenon-Strahler; schwarz: Photolyseproben, grau: unbestrahlte Kontrolle

MS im SIM-Modus mit einer Startkonzentration von 110 mg/l untersucht. Unter diesen Startbedingungen war die 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure nicht vollständig gelöst. Weder p-Propyl-t-butylbenzol noch 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionol konnten nachgewiesen werden. Die LC-MS-Analysen konnten nicht für Transformationsprodukte durchgeführt werden, da ein SIM für 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure eingestellt war.

p-Propyl-t-butylbenzol

Das Transformationsprodukt p-Propyl-t-butylbenzol erwies sich im OECD-301D-Test als nicht leicht biologisch abbaubar.

5.2.3 Ergebnisse der Berechnung mit der EPISuite

Mit der EPISuite konnten für alle Duftstoffe Daten zum biologischen Abbau berechnet werden (Tab:5.16).

Tabelle 5.16: Erhaltene Parameter zum biologischen Abbau aus EPIWeb und den IUCLID-Datenblättern

Name	Ergebnis MITI	Ergebnis Bio-Win3	Halbwertszeit [d] nach Aronson et al. (2006)	Abbaubarkeit nach ECB (2003)
Anisalkohol	leicht biologisch abbaubar	3	15	leicht biologisch abbaubar
α -Amylzimtaldehyd	leicht biologisch abbaubar	3,1	15	leicht biologisch abbaubar
Benzyl Alkohol	leicht biologisch abbaubar	3,1	15	leicht biologisch abbaubar
Benzylsalicylat	nicht leicht biologisch abbaubar	2,9	15	leicht biologisch abbaubar
2-(4-tert-Butylbenzyl)-propionaldehyd	nicht leicht biologisch abbaubar	2,48	37,5	leicht biologisch abbaubar, nicht im 10-Tage-Fenster
2-(4-tert-Butylbenzyl)-propionsäure	nicht leicht biologisch abbaubar	2,79	15	leicht biologisch abbaubar
Citral	leicht biologisch abbaubar	2,89	15	leicht biologisch abbaubar

Tabelle 5.16: Erhaltene Parameter zum biologischen Abbau aus EPIWeb und den IUCLID-Datenblättern

Name	Ergebnis MITI	Ergebnis Bio-Win3	Halbwertszeit [d] nach Aronson et al. (2006)	Abbaubarkeit nach ECB (2003)
Citronellal	leicht biologisch abbaubar	2,88	15	leicht biologisch abbaubar
Citronellol	leicht biologisch abbaubar	3	15	leicht biologisch abbaubar
Cumarin	leicht biologisch abbaubar	3	15	leicht biologisch abbaubar
Ethylvanillin	leicht biologisch abbaubar	2,85	15	leicht biologisch abbaubar
Farnesol	nicht leicht biologisch abbaubar	2,87	15	leicht biologisch abbaubar
Geraniol	leicht biologisch abbaubar	3	15	leicht biologisch abbaubar
α -Hexylzimaldehyd	leicht biologisch abbaubar	3,09	15	leicht biologisch abbaubar

Tabelle 5.16: Erhaltene Parameter zum biologischen Abbau aus EPIWeb und den IUCLID-Datenblättern

Name	Ergebnis MITI	Ergebnis Bio-Win3	Halbwertszeit [d] nach Aronson et al. (2006)	Abbaubarkeit nach ECB (2003)
7-Hydroxycitronellal	nicht leicht biologisch abbaubar	2,63	37,5	leicht biologisch abbaubar, nicht im 10-Tage-Fenster
α -Jonon	nicht leicht biologisch abbaubar	2,5	37,5	leicht biologisch abbaubar, nicht im 10-Tage-Fenster
Isoeugenol	leicht biologisch abbaubar	2,83	15	leicht biologisch abbaubar
α -Isomethylionon	nicht leicht biologisch abbaubar	2,5	37,5	leicht biologisch abbaubar, nicht im 10-Tage-Fenster
(R)-(+)-Limonen	nicht leicht biologisch abbaubar	2,9	15	leicht biologisch abbaubar

Tabelle 5.16: Erhaltene Parameter zum biologischen Abbau aus EPIWeb und den IUCLID-Datenblättern

Name	Ergebnis MITI	Ergebnis Bio-Win3	Halbwertszeit [d] nach Aronson et al. (2006)	Abbaubarkeit nach ECB (2003)
Linalool	nicht leicht biologisch abbaubar	2,64	37,5	leicht biologisch abbaubar, nicht im 10-Tage-Fenster
Phenoxyethanol	leicht biologisch abbaubar	3	15	leicht biologisch abbaubar
p-Propyl-tert-Butylbenzol	nicht leicht biologisch abbaubar	2,52	37,5	leicht biologisch abbaubar, nicht im 10-Tage-Fenster
Thymol	nicht leicht biologisch abbaubar	2,77	15	leicht biologisch abbaubar

Alle untersuchten Duftstoffe sind als „leicht biologisch abbaubar“ oder „leicht biologisch abbaubar, nicht im 10-Tage-Fenster“ eingestuft worden. Die Werte aus der EPISuite wurden, soweit vorhanden, mit den eigenen Daten korreliert. Die MITI-Werte und die Ergebnisse des 301D-Tests ergeben einen Korrelationsfaktor von 0,19, mit den Ergebnissen des 301F-Tests ergibt sich ein Korrelationsfaktor von 0,29. Bei den Werten aus BioWin3 und der Umrechnung nach Aronson ergibt sich mit den 301D-Ergebnissen ein Korrelationsfaktor von 0,29 und mit den Werten des 301F-Tests ein Korrelationsfaktor von 0,34.

5.3 Synthese und Aufreinigung einzelner Transformationsprodukte

Zur Verifikation der Strukturvorschläge wurde p-Propyl-t-butylbenzol in einer zweistufigen Synthese hergestellt. Die 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure konnte aus dem Standard von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd extrahiert werden.

5.3.1 Synthese von p-Propyl-t-butylbenzol

In der ersten Stufe wurden zwei Fraktionen gewonnen, die erste leicht gelblich bei einer Siedetemperatur von 120°C, die zweite ebenfalls gelblich bei einer Siedetemperatur von 125°C. Untersuchung mit GC-MS ergab, dass Fraktion I zu ca. 50% und Fraktion II zu ca. 80% aus dem gewünschten Produkt bestanden. Die Fraktionen wurden vereinigt und nochmals unter Vakuum destilliert. Es ergaben sich wieder zwei Fraktionen, die erste bei einer Siedetemperatur zwischen 80°C und 98°C und die zweite bei einer Siedetemperatur zwischen 118°C und 122°C. Beide Fraktionen wurden mit GC-MS auf die Inhaltsstoffe untersucht, die zweite Fraktion enthielt das gewünschte Produkt in ausreichender Reinheit (90%).

In der zweiten Stufe wurden vier Fraktionen gewonnen, Fraktion I bei einer Siedetemperatur von 32°C bei Normaldruck, Fraktion II bei 90°C im Vakuum und Fraktion III bei 100-110°C im Vakuum (20 Torr). GC-MS Analyse ergab, dass Fraktion II und III das gewünschte Produkt in ausreichender Reinheit (Nebenprodukte unter 10% Peakfläche) enthielten. In der vierten Fraktion konnte kein Produkt nachgewiesen werden. Es fiel eine Menge von 1,6 g (0,009 mol) an, was eine Ausbeute von 64% bedeutet.

Mit NMR-Analyse konnte die Struktur verifiziert werden (Abb. 5.22). Mit GC-MS ließ sich das Transformationsprodukt mit dem Syntheseprodukt abgleichen. Das ¹H-NMR zeigt mit einer Verschiebungen von $\delta = 7,1$ ppm bzw. 7,3 ppm und einer Fläche von zwei aromatische Kohlenstoffatome mit jeweils einem Wasserstoffatom. Das passt zu den Kohlenstoffatomen 2 und 3. Die tert-Butylgruppe mit den drei äquivalenten Kohlenstoffatomen Nr. 6 entspricht einem Signal von 9 Wasserstoffatomen ohne Kopplung mit $\delta = 1,4$ ppm. Von der Propylgruppe gibt es drei Signale. Das Kohlenstoffatom 7 hat zwei Wasserstoffatome, die mit den Wasserstoffatomen an Kohlenstoffatom 8 koppeln. Es ergibt

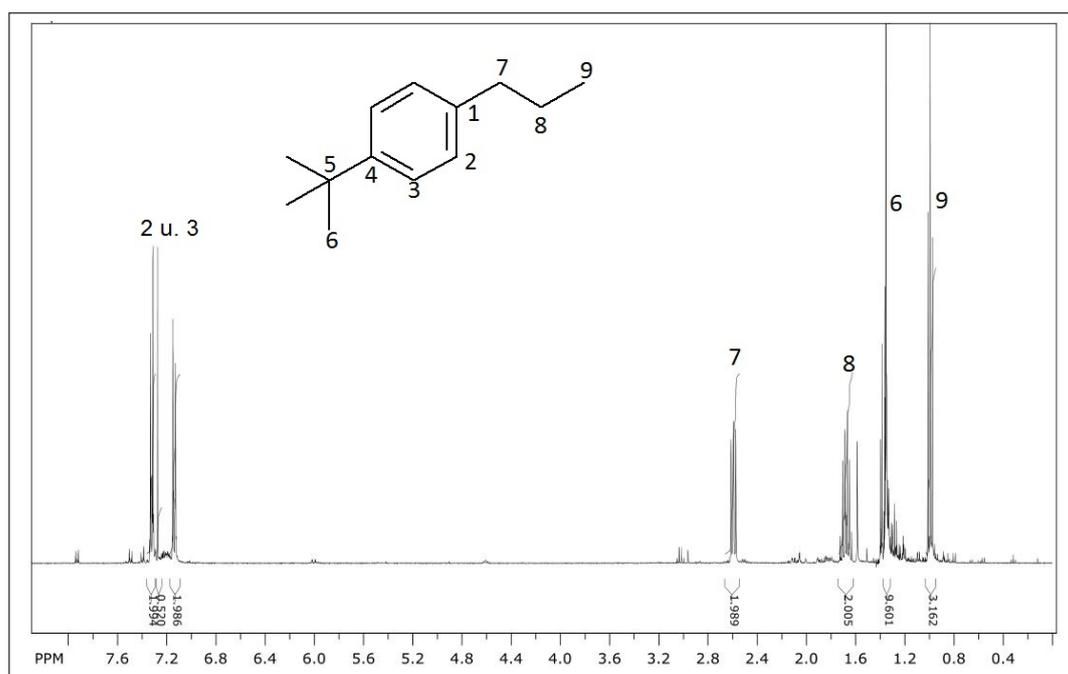
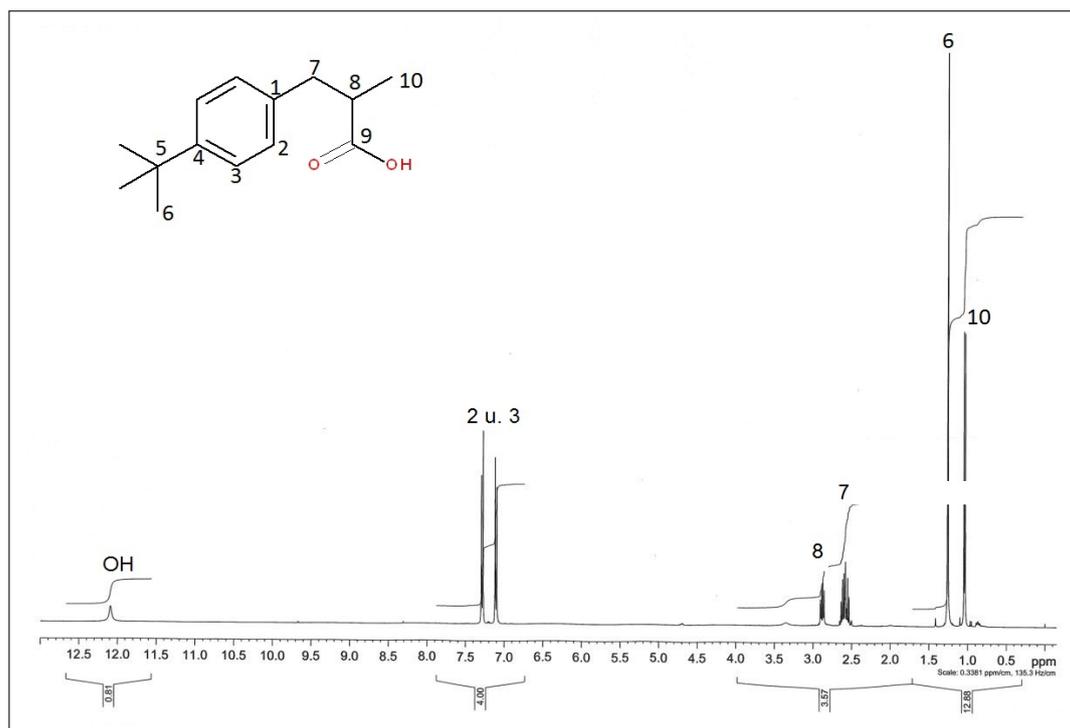


Abbildung 5.22: ¹H-NMR-Spektrum von p-Propyl-t-Butylbenzol in Deuteriochloroform

sich damit ein Tripletts bei einer Verschiebung von δ 2,6 ppm mit einer Fläche von 2. Das Kohlenstoffatom 8 hat ebenfalls zwei Wasserstoffatome und koppelt mit den Wasserstoffatomen an Kohlenstoffatom 7 und Kohlenstoffatom 9. Daraus ergibt sich ein Multiplett bei einer Verschiebung von δ 1,7 ppm mit einem Integral von 2. Kohlenstoffatom 9 schließlich hat drei Wasserstoffatome und koppelt mit den Wasserstoffatomen von Kohlenstoffatom 8. Daraus ergibt sich ein Tripletts mit einer Verschiebung von δ 1 ppm und einem Integral von 3.

5.3.2 Isolierung und Reinigung der 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure

Aus 16,3 mg feuchtem Feststoff ergaben sich 12,2 mg farbloser, fester Rückstand. Das Produkt wurde mit LC-MS, ¹H-NMR (Abb. 5.23), ¹³C-NMR (Abb. 5.24) und, nach vorheriger Derivatisierung zum Methylester, mit GC-MS untersucht. In allen Messungen ergab sich, dass es sich beim gesuchten Rückstand um 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure handelt. Kohlenstoffatom 1 wird in ¹³C mit einer Verschiebung von δ 136 ppm angezeigt. Die Kohlenstoffatome 2 und 3 haben jeweils ein Wasserstoffatom, das Signal in der ¹³C-Messung liegt entsprechend bei 128 bzw. 125 ppm. Dazu passen im ¹H-NMR die Signale bei δ von 7,1 ppm bzw.

Abbildung 5.23: ^1H -NMR-Spektrum von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure in DMSO

7,3 ppm mit einer Fläche von jeweils 2. Das Kohlenstoffatom 4 wird mit einem Signal bei 148 ppm im ^{13}C dargestellt, Kohlenstoff 5 mit einer Verschiebung von 34 ppm, für beide gibt es kein Signal im ^1H . Die drei äquivalenten Kohlenstoffatome Nr. 6 entsprechen einem Signal von 9 Wasserstoffatomen ohne Kopplung im ^1H bei δ 1,4 ppm bzw. im ^{13}C bei δ 31 ppm. Das Kohlenstoffatom 7 hat zwei Wasserstoffatome, die mit den Wasserstoffatomen an Kohlenstoffatom 8 koppeln. Es ergibt sich damit ein Multipllett bei einer Verschiebung von δ 2,6 ppm mit einer Fläche von 2 im ^1H sowie einem Signal mit δ 38 ppm im ^{13}C . Das Kohlenstoffatom 8 trägt zwei Wasserstoffatome, die mit den Wasserstoffatomen an Kohlenstoffatom 7 und Kohlenstoffatom 10 koppeln. Daraus ergibt sich im ^1H ein Multipllett bei δ 2,9 ppm mit einem Integral von 2 und im ^{13}C ein Signal bei δ 41 ppm. Kohlenstoff 9 ist in der Säuregruppe. Hier erscheint im ^{13}C ein Signal bei 177 ppm, im ^1H ergibt sich von der Säuregruppe ein breiter Peak mit einer Verschiebung um 12 ppm. Die Wasserstoffatome an Kohlenstoffatom 10 koppeln mit dem Wasserstoffatom an Kohlenstoffatom 8. Daraus ergibt sich im ^1H ein Duplett von δ 1 ppm mit einem Intergral von 3 und im ^{13}C ein Signal bei 17 ppm.

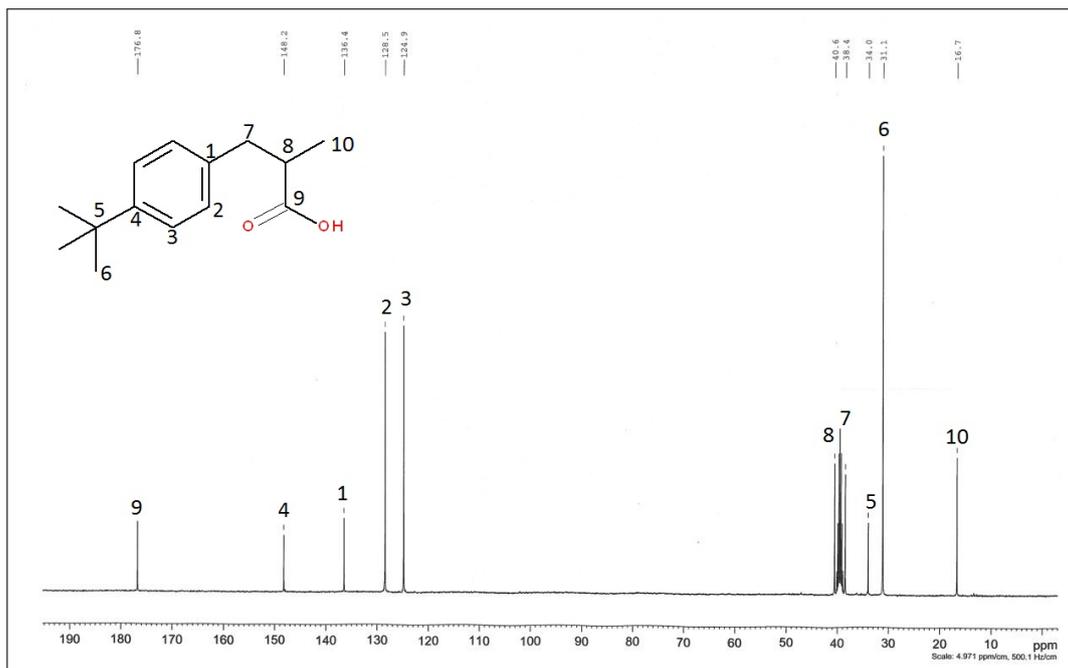


Abbildung 5.24: Protonenentkoppeltes ¹³C-NMR-Spektrum von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure in DMSO

5.4 Untersuchung von Umweltproben

Drei Realproben wurden untersucht: eine Probe aus dem Abwasser des UKF, eine Probe aus einem Teich am UKF und eine Probe geklärtes Abwasser aus der Kläranlage Kenzingen. Sowohl in der Ablaufprobe als auch im Oberflächenwasser konnte ein Ion mit derselben Retentionszeit und Masse wie im OECD-301D-Test von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd nachgewiesen werden, was der 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure entspricht (Abb. 5.25). Im Ablauf der Kläranlage Kenzingen konnte diese Substanz nicht gefunden werden.

5.5 Diskussion der Ergebnisse der Abbautests

5.5.1 Analytik

Mit allen getesteten Probenaufarbeitungstechniken konnten Duftstoffe aus der wässrigen Phase extrahiert werden. Allerdings war der Aufwand für die Flüssig-flüssig-Extraktion und die CPE zu hoch, als dass damit die große Probenzahl reproduzierbar bearbeitet werden konnte. Dadurch ergab sich die SPME als einzige geeignete Probenaufarbeitungstechnik.

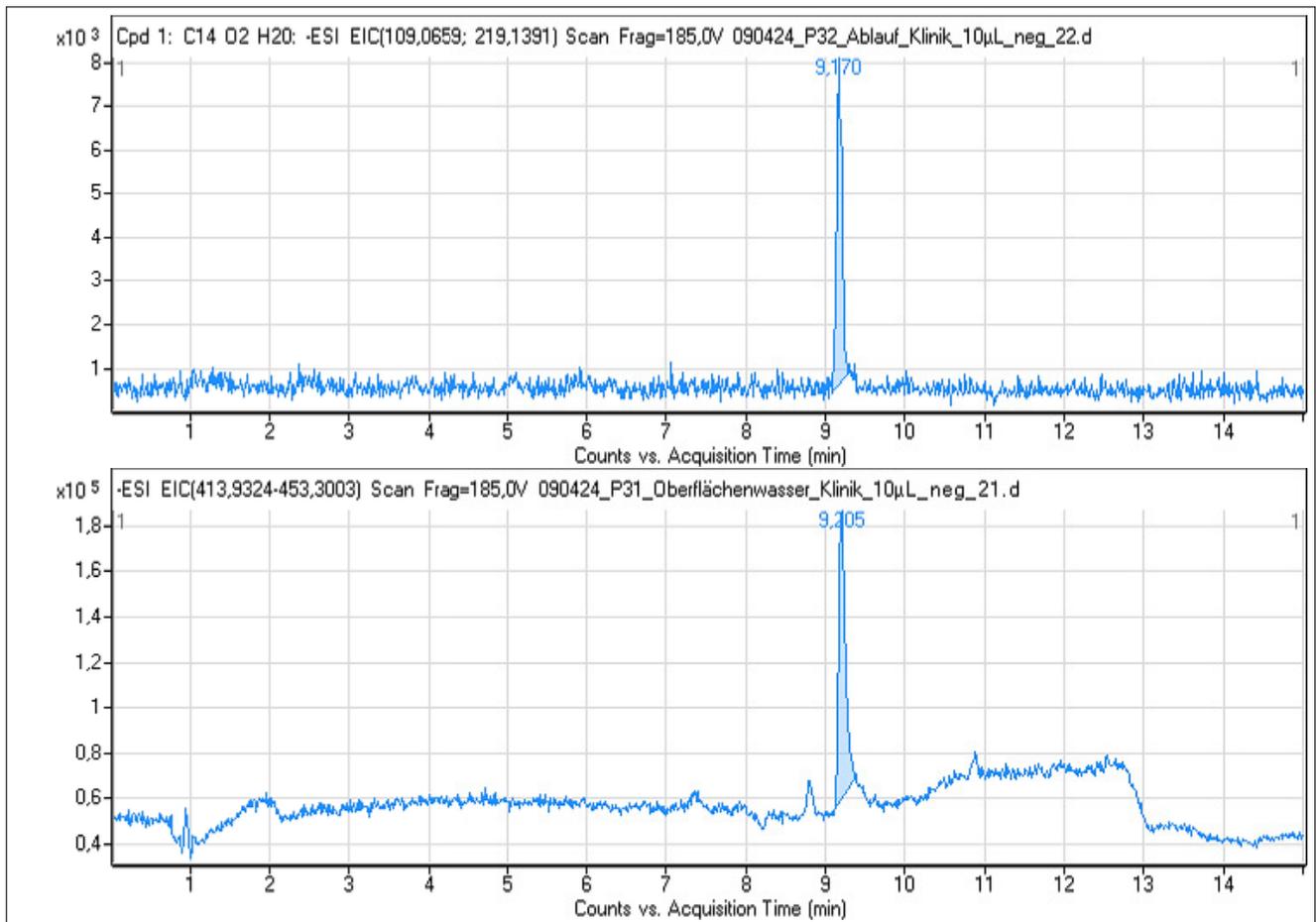


Abbildung 5.25: Hochauflösende Ionenspuren für 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure in Umweltproben; oben Abwasserablauf UKF, unten Oberflächenwasser UKF

5.5.2 Abiotischer Abbau

Für alle mit Photolyse untersuchten Duftstoffe konnte eine Eliminierung beobachtet werden, allerdings wurden außer p-Propyl-t-butylbenzol keine weiteren Transformationsprodukte gefunden. In der Literatur fanden sich nur Angaben zu Reaktionen in der Gasphase. Ham et al. (2006) konnte für Citronellol die Transformationsprodukte Aceton, Ethandial und 2-Oxopropoanal beobachten, die in den eigenen Tests nicht gefunden wurden. Bei Limonen wird der Abbau in der Gasphase von Carslaw (2013) diskutiert. Auch hier gibt es verschiedene Transformationsprodukte, die aber nicht in den eigenen Tests nachgewiesen werden konnten. Die Transformationsprodukte von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd werden in einem separaten Unterkapitel diskutiert.

5.5.3 Biologischer Abbau

Die Ergebnisse der EPISuite und der eigenen Tests weichen für 9 der 16 getesteten Substanzen voneinander ab. Dabei zeigte sich bei den Ergebnissen aus der Umrechnung durchweg eine bessere Abbaubarkeit, als sie in den eigenen Tests zu beobachten war. Auch die Ergebnisse über das MITI-Modell weisen keine gute Übereinstimmung auf. Aus den Korrelationsfaktoren ergibt sich, dass die Werte aus der EPISuite und die experimentellen Daten eher zufällig übereinstimmen. Dies kann entweder an experimentellen Problemen beim Umgang mit den Duftstoffen liegen, oder diese Stoffe können von der EPISuite nicht angemessen interpoliert werden.

Die Umrechnung der BioWin3-Ergebnisse in Halbwertszeiten und weiter in Abbaubarkeit mit dem TGD führt durch die zweimalige Umrechnung zu wesentlich größeren Fehlern. Dazu sind die Angaben im TGD sehr grob, hier verliert die Angabe aus der EPISuite stark an Exaktheit. Aus diesem Grund ist diese Form der Umrechnung offensichtlich nicht geeignet.

Experimentelle Engpässe dieser Tests betreffen die Durchmischung von getesteter Substanz und Mineralmedium, den Luftraum über der Testlösung beim OECD 301F und die Messung des Summenparameters DOC nach dem Test. Es zeigte sich, dass bis auf (S)-Citronellol alle Duftstoffe, die im OECD 301D als leicht biologisch abbaubar eingestuft werden konnten, auch im OECD 301F als leicht biologisch abbaubar eingestuft wurden. Ein wichtiger Unterschied ist hier der Luftraum über der Flüssigkeit. Während im OECD 301C kein Luftraum über der Testlösung sein sollte, ist im OECD 301F ein definierter Luftraum vorgesehen. Dies kann dazu führen, dass Substanzen, die leicht flüchtig sind, aus der Lösung ausgasen und sich im Luftraum sammeln. Damit kann die erhöhte Kohlenstoffelimination bei 7-Hydroxycitronellal, Citronellal und (S)-Citronellol erklärt werden. Da die Substanz nicht mehr für den biologischen Abbau als Kohlenstoffquelle zur Verfügung steht, kann sie nicht zu Kohlendioxid mineralisiert werden. Es ergibt sich ein geringerer Druckunterschied über den Testverlauf, was sich als geringere Abbaurate in der Auswertung niederschlägt. Eine weitere Möglichkeit der erhöhten Kohlenstoffelimination liegt im Messverfahren des DOC. Dabei wird Stickstoff durch die Probe geblasen, das sogenannte Sparging. Flüchtige Stoffe können so aus der Probe ausgetrieben werden und damit das Messergebnis beeinflussen.

In der Literatur wird für den Duftstoff 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd

von einer leichten biologischen Abbaubarkeit ausgegangen (Simonich et al., 2000). Auch in den Tests in den IUCLID-Datenblättern wird ein Abbau von über 60% im OECD 301F angegeben, dagegen im OECD 302C nur ein Abbau von 8%. Allerdings wurden in diesen Tests auch höhere Konzentrationen der Testsubstanz eingesetzt als in den eigenen Tests. Dadurch könnten die gebildeten Transformationsprodukte dazu führen, dass die benötigten Mikroorganismen lange genug überleben, um sich an das Substrat 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd zu adaptieren. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass bei diesen Tests anstatt des Summenparameters Sauerstoffverbrauch direkt die Testsubstanz gemessen wurde. Dies würde dazu führen, dass die Elimination von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd sich zwar nachweisen ließe, die Bildung von Transformationsprodukten allerdings nicht in Betracht gezogen würde. Ähnliches gilt auch für die Untersuchungen von Simonich et al. (2000; 2002), bei denen die Elimination von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd in Kläranlagen geprüft wurde. Es wurden zwar hohe Eliminationswerte gemessen, dabei jedoch die Transformationsprodukte nicht in Betracht gezogen.

Für die Duftstoffe α -Isomethylionon, α -Ionon und 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd und das Transformationsprodukt p-Propyl-tert-Butylbenzol ergeben sich dagegen weder im OECD 301D noch im OECD 301F ausreichende Eliminationsraten. Im OECD-301F-Test findet sich darüber hinaus nicht einmal eine wesentlich erhöhte Kohlenstoffelimination. Dies deutet darauf hin, dass, obwohl flüchtig, diese Duftstoffe nicht vollständig in die Gasphase migrieren oder aber zu schwerer flüchtigen, aber besser wasserlöslichen Transformationsprodukten weiterreagieren.

Bemerkenswert ist das Ergebnis der Tests der beiden Stereoisomeren (R)-(+)-Limonen und (S)-(-)-Limonen. In beiden 301D-Tests erwiesen sie sich, obwohl naturidentisch, als nicht leicht biologisch abbaubar. Zusätzlich konnte in beiden Tests für (S)-(-)-Limonen eine gegenüber (R)-(+)-Limonen reduzierte Elimination beobachtet werden. Hier könnte die Selektivität der für den Abbau verantwortlichen Enzyme eine wichtige Rolle spielen. Für das andere Enantiomerenpaar, (R)- und (S)-Citronellol, konnte kein entsprechender Effekt beobachtet werden. Diesen Unterschied kann die EPISuite nicht abbilden, da durch das Eingabeformat der Strukturformel (SMILES Code) die stereochemische Information verloren geht.

In den Tests von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd wurde auf die bekann-

ten Transformationsprodukte hin untersucht. Dabei konnten im OECD-301D-Test die Transformationsprodukte 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure und 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionol nachgewiesen werden. 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd selber konnte noch nach 14 Tagen nachgewiesen werden, war aber danach vollständig eliminiert.

5.5.4 Transformationsprodukte von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd

Transformationsprodukte konnten nur für 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd nachgewiesen werden. Ein Produkt ist die 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure, die durch Autoxidation entsteht und mit einem Standard bestätigt werden konnte. Sie konnte in allen Tests mit wässrigem Medium beobachtet werden, wobei sie häufig auch als Verunreinigung aus dem Standard eingetragen wurde. Die Säure konnte auch im 301D-Test nachgewiesen werden, sie ist also vermutlich nicht leicht biologisch abbaubar. Zur Sicherheit müssten aber weitere Tests mit der Reinsubstanz durchgeführt werden, um diese Vermutung zu bestätigen. Die Bildung der Säure wird auch in der Literatur als Haupttransformationsprodukt beschrieben, der Mechanismus der Bildung wird bei Marteau et al. (2013) besprochen. Neben der Säure werden noch fünf weitere Transformationsprodukte beschrieben, allerdings nur in geringer Menge. Keines dieser Transformationsprodukte konnte bei den eigenen Tests gefunden werden.

Das Transformationsprodukt p-Propyl-t-butylbenzol entstand bei der UV-Photolyse. Dieses Produkt konnte ebenfalls mit einem Standard abgeglichen und die Struktur damit bestätigt werden. Im biologischen Abbau erwies es sich als nicht leicht biologisch abbaubar, könnte also als Schadstoff ebenfalls in Frage kommen. Dieses Transformationsprodukt entstand nicht bei der UV-Photolyse von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure. Als Bildungsmechanismus könnte eine radikalische Oxidation der Carbonylgruppe von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd mit anschließender Spaltung von Kohlenstoffdioxid in Frage kommen.

Nicht sicher ist, ob 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionol ebenfalls ein Transformationsprodukt darstellt oder eher eine Verunreinigung. Während der Alkohol in der Hydrolyse über fast den gesamten Zeitraum nachweisbar war, konnte er im 301D-Test eher in der Mitte des Testverlaufs gefunden werden. Da unter aeroben Bedingungen, was bei beiden Tests der Fall ist, eine Reduktion des Alkohols eher unwahrscheinlich ist, müssten hier weitere Untersuchungen durchgeführt werden, um die Herkunft dieser Substanz zu klären.

Zwei weitere Transformationsprodukte, die sowohl in der Xe-Photolyse als auch in der wässrigen Kontrolllösung nachgewiesen werden konnten, sind PT-C-1 und PT-C-2. Für beide konnten keine Strukturformeln erarbeitet werden.

Vier Transformationsprodukte entstanden nur in den bestrahlten Proben aus der Xe-Photolyse. Für PT-Xe-4 ließ sich nur im UV-Detektor ein Signal beobachten, d.h., dieses Transformationsprodukt wird nur zu einem geringen Teil in der ESI ionisiert. Dazu passt, dass dieses Transformationsprodukt eine höhere Retentionszeit als die anderen Transformationsprodukte hat. Für die drei Transformationsprodukte mit dem höchsten Signal bei $\frac{m}{z}$ 235 konnte dagegen nur im Massenspektrometer ein Signal beobachtet werden, aber nicht im UV-Detektor. Es könnte sich dabei um Hydroxyladdukte am Aromaten handeln. Ob es eine zweifache Addition am Aromaten bei 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd oder eine einfache mit 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure ist, konnte nicht bestimmt werden. Sicher kann gesagt werden, dass es sich nicht um die Peroxosäure von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd handelt, wie sie auch von Marteau et al. (2013) beschrieben wird, da dabei der Aromat, und damit auch das Chromophor, nicht beeinträchtigt wird.

5.5.5 Untersuchung von Umweltproben

In zwei Proben konnte 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure mit LC-HRMS nachgewiesen werden: einmal im Rohabwasser des UKF und einmal in einem Teich am UKF. Dabei war die Signalintensität in der Teichprobe höher als im Rohabwasser. In der dritten Probe, geklärtem Abwasser, konnte das Transformationsprodukt nicht nachgewiesen werden.

Für den Teich könnte es sich um ein Artefakt des natürlichen Hintergrundes handeln. Allerdings passten bei der Analyse sowohl Masse als auch Retentionszeit und Isotopenmuster. Daher müssten hier auf jeden Fall weitere Messungen vorgenommen werden, um diesen Befund zu prüfen.

Für das Rohabwasser der Klinik war der Nachweis erwartet worden. Dass 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure nicht im geklärten Abwasser nachgewiesen werden konnte, könnte an der starken Sorption am Klärschlamm liegen. Aber auch hier wären noch weitere Messungen notwendig, um Genaueres zu sagen.

6 Risikobewertung

6.1 Ausgangsdaten und verwendete Modelle

6.1.1 Berechnung des Risikoquotienten mit EUSES

Zusammen mit der Berechnung von regionalen Umweltkonzentrationen wurde mit European Union System for the Evaluation of Substances (EUSES), wenn Daten zur Toxizität der Substanz gegenüber Süßwasserorganismen vorhanden waren, zusätzlich noch ein Risikoquotient (Risk Characterization Ratio) (RCR) ermittelt. Dazu wurden vor allem die Daten aus den International Uniform Chemical Information Database (IUCLID)-Datenblättern herangezogen (Tab. 6.1). Für höhere Tiere wurde die mittlere letale Konzentration (LC_{50}), für niedere und Pflanzen die mittlere Effektkonzentration (EC_{50}) verwendet. Wenn angegeben wurde zusätzlich die No Observed Effect Concentration (NOEC) verwendet. Wenn mehrere Werte zum selben Endpunkt angegeben waren, wurde der niedrigste Wert verwendet. Als Eintragsmengen wurden die Werte für die berechnete regionale Umweltkonzentration (Predicted Environmental Concentration) ($PEC_{regional}$) aus Tab. 4.4 verwendet.

6.1.2 Berechnung eines möglichen anthropogenen Infochemical Effect

Zur Berechnung eines möglichen anthropogenen Infochemical Effect wurde für die gefundenen Duftstoffe in der Reaxys-Datenbank nach verhaltensändernden Wirkungen recherchiert, bei denen eine Konzentration angegeben war. Nicht berücksichtigt wurden Reinstoffe, wie sie z.B. in Fallen angewendet werden, um überhaupt eine Wirkung feststellen zu können, bzw. elektroantennographische Experimente, in denen die Antennen direkt mit dem Wirkstoff konfrontiert wurden, ohne definierte Konzentration (Tab. 6.2). Durch diese Konzentration wurde, analog zum RCR, der $PEC_{regional}$ geteilt.

Tabelle 6.1: Werte für RCR-Berechnung

Duftstoff	Test und Endpunkt	Konzentration
2-(4-tert-Butylbenzyl)-propionaldehyd	LC ₅₀ Fisch	10 mg/l
	EC ₅₀ Daphnien (24 h)	41,6,mg/l
	NOEC Daphnien (24 h)	10,6 mg/l
Limonen	LC ₅₀ Fisch	18 mg/l
	EC ₅₀ Daphnien	17 mg/l
Linalool	LC ₅₀ Fisch	27,8 mg/l
	EC ₅₀ Daphnien	59 mg/l
	EC ₅₀ Algen	88 mg/l
Phenoxyethanol	LC ₅₀ Fisch	333 mg/l
	EC ₅₀ Daphnien	500 mg/l
	EC ₅₀ Algen	500 mg/l

6.1.3 Modellierung der biologischen Wirkung der Transformationsprodukte

Der Duftstoff 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd und abgeleitete Transformationsprodukte wurden mit CASE Ultra der Firma Multicase Inc. (Beachwood, USA) auf verschiedene toxische Endpunkte überprüft. Die untersuchten Endpunkte sind in Tabelle 6.3 aufgeführt. Für die Berechnung wurde die Strukturformel der untersuchten Stoffe in SMILES Codes umgewandelt und von dem quantitative Struktur-Wirkungs-Beziehung (Quantitative Structure-Activity Relationship) (QSAR)-Programm interpretiert und verarbeitet.

6.2 Ergebnisse der Risikobewertung

6.2.1 Abschätzung des RCR

RCR-Werte konnten für 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd, Cumarin, Limonen, Linalool und Phenoxyethanol berechnet werden (Tab. 6.4). Keine dieser Substanzen erreichte mit den PEC_{regional}-Werten aus EUSES einen RCR größer oder gleich 1, der höchste Wert wurde von 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd mit 0,086 erreicht. Mit den berechneten Abwasserkonzentrationen des Universitätsklinikum Freiburg (UKF) aus den Produktmessungen dagegen wurde für 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd sowohl für den Worst Case als auch für den Best Case ein RCR über 1 erreicht.

Tabelle 6.2: Wirkkonzentrationen für die Berechnung eines anthropogenen Infochemical Effect

Duftstoff	Rezeptor	Konzentration	Quelle
Amylzimtaldehyd	OBP 12 Bindungsaffinität mittlere Hemmkonzentration	3,5 µmol/l	(Qiao et al., 2011)
2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd	Bindung an hOR-17-4-Rezeptor	10 µmol/l	(Doszczak et al., 2007)
Citronellal	Bindung an GABA _A -Rezeptor in <i>Xenopus</i> Oozyten Repellent gegen <i>Ornithonyssus sylviarum</i>	560 µmol/l 1 g/l	(Aoshima und Hamamoto, 1999) (Carroll, 1994)
Citronellol	Bindung an GABA _A -Rezeptor in <i>Xenopus</i> Oozyten	550 µmol/l	(Aoshima und Hamamoto, 1999)
α-Jonon	Attractant für <i>Halotydeus destructor</i>	50 ppm	(Wang et al., 2005)
Linalool	Auswahlexperiment mit <i>Frankliniella occidentalis</i> Aktivität im Elektroantennogramm von <i>Raptrocerus xylophagorum</i>	10% 20 mg/l	(Koschier et al., 2000) (Pettersson et al., 2000)

6.2.2 Abschätzung eines anthropogenen Infochemical Effect

Für keinen der untersuchten Duftstoffe ergab sich ein Verhältnis größer als 1. Den höchsten Wert erreichte 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd für den Worst Case $PEC_{regional}$ mit $2,2 \cdot 10^{-4}$ (Tab. 6.5).

6.2.3 Berechnung der Toxizität der Transformationsprodukte mit MCASE

Alle Ergebnisse der Berechnung mit MCASE sind in Tabelle 8.14 in Kap. 8.5.1 aufgeführt. In Tabelle 6.6 finden sich die Ergebnisse, in denen sich die Transformationsprodukte von der Ursprungssubstanz unterscheiden, die detaillierte

Tabelle 6.3: Verwendete Modelle für QSAR MCASE Ultra

Kürzel	Modell
A0J IARC	Humankanzerogen
A6A	Aneuploidie in Hefe
A7S	Micronucleus in vivo composite
A7T	Micronucleus in vivo Maus
A7U	Chromosomenaberration in vitro composite
A7V	Chromosomenaberration in vitro CHO
BCF	Bioakkumulation in <i>Cyprinus carpio</i>
AU1	biologischer Abbau Schlamm
A0D	Kanzerogenität Ratte
AUG	Toxizität Goldfisch
AUA	Toxizität Bakterien
AU6	biologischer Abbau MITI-Test
NTP	Maus Lymphom L5178Y
A08	NTP Maus Kanzerogenität
AUE	Toxizität Regenbogenforelle
A2H	AMES Mutagenität
A64	UDS Induktion

Auflistung der einzelnen Endpunkte ist in Tabelle 6.3 aufgeführt. Von den 17 untersuchten Endpunkten unterscheiden sich die Transformationsprodukte in acht Fällen von der Ursprungssubstanz. Für den Endpunkt Toxizität gegenüber Regenbogenforelle gibt es bei allen untersuchten Substanzen sowohl aktivierende als auch deaktivierende Strukturmerkmale. In allen anderen Endpunkten waren alle untersuchten Substanzen inaktiv.

Für 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd ergibt sich für die vier Endpunkte Aneuploidie in Hefezellen (A6A), biologischer Abbau in Klärschlamm (AU1), Toxizität gegenüber Goldfischen (AUG) und Kanzerogenität bei Mäusen (A08) keine Entsprechung im Testset, für 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure konnte keine Entsprechung für den Endpunkt Toxizität gegenüber Goldfischen gefunden werden. Alle anderen untersuchten Endpunkte konnten mit Substanzen aus dem Testset abgeglichen werden.

Für die Endpunkte Toxizität gegenüber Umweltbakterien (AUA), Induktion eines Lymphoms an einer Maus (NTP) und Toxizität gegenüber Regenbogenforellen (AUE) ergaben sich für 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd sowohl deaktivierende als auch aktivierende Anhaltspunkte, so dass eine abschließende Beurteilung aus dem Programm nicht möglich ist. Für die biologische Abbau-

Tabelle 6.4: RCR-Werte

Duftstoff	PEC regional		Klinikabwasser	
	Best Case RCR	Worst Case RCR	Best Case RCR	Worst Case RCR
2-(4-tert-Butylbenzyl)-propionaldehyd	0,024	0,086	1,33	2,18
Cumarin	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$		
Limonen	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,13	0,26
Linalool	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	0,29	0,29
Phenoxyethanol	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$		

Tabelle 6.5: Quotienten für den anthropogenen Infochemical Effect

Duftstoff	Wirkschwelle [mg/l]	Best Case	Worst Case
Amylzimtaldehyd	0,7	$5,49 \cdot 10^{-7}$	$8,24 \cdot 10^{-6}$
2-(4-tert-Butylbenzyl)-propionaldehyd	2	$4 \cdot 10^{-5}$	$2,21 \cdot 10^{-4}$
Citronellal	88,5	$4,38 \cdot 10^{-8}$	–
	1000	$3,88 \cdot 10^{-9}$	–
Citronellol	85,5	$7,58 \cdot 10^{-8}$	–
α -Jonon	50	$1,27 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$
Linalool	100000	$5,17 \cdot 10^{-10}$	$1,03 \cdot 10^{-9}$
	20	$2,59 \cdot 10^{-6}$	$5,15 \cdot 10^{-6}$

barkeit im MITI-Test (AU6) ist 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd im Testset enthalten mit der Aussage, dass es nicht leicht biologisch abbaubar ist. Die Analyse durch MCASE gibt aber sowohl aktivierende als auch deaktivierende Funktionalitäten, so dass die Empfehlung des Programms darin liegt, diesen Aspekt noch genauer zu untersuchen. Für alle anderen Endpunkte ergaben sich keine Hinweise auf eine Aktivität.

Für das Transformationsprodukt para-Propyl-tert-butylbenzol ergeben sich für die Endpunkte Aneuploidie in Hefen, biologischer Abbau in Schlamm und Toxizität gegenüber Goldfischen keine Aktivität. Dagegen ergaben sich für eine toxische Wirkung gegenüber Umweltbakterien und das Maus-Lymphom aktive Funktionalitäten, die eine Wirkung nahelegen.

Für die 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure ergab sich ebenfalls eine Aktivität gegenüber Umweltbakterien, dafür konnten für den Endpunkt Maus-Lymphom sowohl aktivierende als auch deaktivierende Funktionalitäten identifiziert wer-

den. Zusätzlich konnte eine Aktivität für die Biokonzentration (BCF) gefunden werden, hier ist die Substanz Teil des Testsets. Für die Toxizität gegenüber Goldfisch ließ sich keine Entsprechung im Testset finden.

Der Alkohol 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionol hat dieselben Aktivitäten wie para-Propyl-tert-butylbenzol, d.h. gegenüber Umweltbakterien und beim Maus-Lymphom. Für die Endpunkte Abbau in Klärschlamm, Abbau im MITI-Test und Kanzerogenität bei Mäusen konnten sowohl aktivierende als auch deaktivierende Merkmale gefunden werden.

6.3 Diskussion der Risikobewertung

6.3.1 Bewertung des Risikoquotienten

Der RCR für die regionalen Oberflächenkonzentrationen gibt noch keinen Anhaltspunkt für eine akute Belastung. Wenn man aber nur das Klinikabwasser des UKF unter Worst-Case-Aspekten betrachtet, gibt es zumindest hier eine Belastung auf einem Level, das eine akute toxische Wirkung haben könnte.

6.3.2 Möglichkeiten eines anthropogenen Infochemical Effect

Für keinen der untersuchten Duftstoffe gibt es ein akutes Risiko eines anthropogenen Infochemical Effect. Allerdings ist fraglich, ob das Konzept des RCR auch auf den anthropogenen Infochemical Effect anwendbar ist, da häufig Wirkschwellen unbekannt sind und die Berechnung des $PEC_{regional}$ von einer gleichmäßigen Verteilung über die Region ausgeht. Für 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd gibt es zum Beispiel keine Daten zu natürlichen Quellen und Empfängern, allerdings konnte (Spehr et al., 2003) eine Wirkung auf die Kalziumkanäle in Spermien nachweisen. Larsson und Laska (2011) konnte zeigen, dass Mäuse Konzentrationen bis zu 0,01 ppm wahrnehmen können. Ähnliche Beobachtungen machten auch Kjeldmand et al. (2011) mit Menschen und Spinnenaffen, wo sich eine Wahrnehmungsschwelle von unter 1 ppm ergab. Diese Werte liegen zwar immer noch um den Faktor 10^5 über den $PEC_{regional}$ -Werten, können aber auf eine mögliche Störung auf zellulärer Ebene hinweisen. Die Konzentration, auf die in dieser Berechnung Bezug genommen wurde, war ebenfalls für die Aktivierung von Kalziumkanälen verantwortlich. Da viele aquatische Lebewesen keine Befruchtung der Eizellen im Körper praktizieren, sondern außerhalb

des Körpers, kann eine Störung dieses Signalweges ernste Konsequenzen für die Population als solche nach sich ziehen.

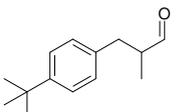
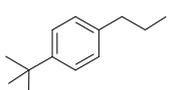
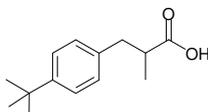
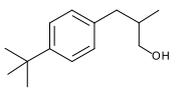
Ein weiterer Nachteil dieses Konzepts besteht darin, dass die Datenlage sehr dünn ist und häufig nur getestet wird, ob es eine Reaktion gibt, ohne dass genauere Dosis-Wirkung-Beziehungen festgestellt werden können. Dies führt zu teilweise sehr hohen Mengen, die eingesetzt werden, z.B. 10%ige Lösungen, wie in Koschier et al. (2000) beschrieben, oder Konzentrationen von einem Gramm pro Liter, wie sie sich bei Carroll (1994) finden. Ebenfalls nachteilig ist, dass diese Tests immer nur auf eine Art beschränkt sind, es lässt sich also nicht auf andere Arten schließen.

6.3.3 Modellierung der akuten Toxizität

Die Modellierung von verschiedenen biologischen Endpunkten ergab für fast die Hälfte der Endpunkte keine Änderung der Aktivität, hier waren alle untersuchten Substanzen inaktiv. Für 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd ergab sich für keinen der getesteten Endpunkte eine Aktivität. Dagegen konnte für die Transformationsprodukte für die drei Endpunkte Biokonzentration, Toxizität gegenüber Umweltbakterien und Auswirkung auf Maus-Lymphom eine Aktivität berechnet werden. Daraus lässt sich schließen, dass die gefundenen Transformationen zu einer möglichen Giftung führen können. Dazu passt, dass sich 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionsäure im Test an Ratten als reproduktionstoxisch erwiesen hat (US-Environmental Protection Agency, 14.03.2005).

6 Risikobewertung

Tabelle 6.6: Relevante Ergebnisse der QSAR-Modellierung mit MCASE Ultra

Modell Substanz	A6A	BCF	AU1	AUG	AUA	AU6	NTP	A08
 2-(4-tert-Butyl- benzyl)propion- aldehyd	AT 10 CU	I 36,7 mmol	AT 10 CU	AT 0,001 mol/l	NE 0,01 mg/kg	NE† 8%	NE 40 CU	AT 10 CU
 para-Propyl tert-Butylbenzol	I 10 CU	I 36,7 mmol	I 10 CU	I 0,001 mol/l	A 0,01 mg/kg	I 0%	A 40 CU	I 10 CU
 2-(4-tert-Butyl- benzyl)propion- säure	I 10 CU	A† 15 µmol	I 10 CU	AT 0,001 mol/l	A 0,01 mg/kg	I 0%	NE 40 CU	I 10 CU
 2-(4-tert-Butyl- benzyl)propionol	I 10 CU	I 36,7 mmol	NE 45 CU	I 0,001 mol/l	A 0,01 mg/kg	NE 70%	A 40 CU	NE 50 CU

Legende: **I**: inaktiv; **AT**: außerhalb Testset; **NE**: nicht eindeutig; **A**: aktiv; CU = Case Units
 †: Bestandteil des Testsets

7 Schlussfolgerungen

Die verschiedenen Untersuchungen, die durchgeführt wurden, können keine endgültigen Antworten geben. Allerdings ergeben sich Hinweise, um die Fragen, die in Kap. 1.7 aufgestellt wurden, beantworten zu können.

Für die untersuchten Produkte konnten über zehn verschiedene Duftstoffe als Inhaltsstoffe gefunden werden. Der Großteil dieser Duftstoffe entstammt der Liste der allergenen Duftstoffe, die auch angegeben werden müssen. Mit α -Jonon konnte auch ein Duftstoff nachgewiesen werden, der nicht aufgeführt werden muss. Dies resultiert daraus, dass von allen verwendeten Duftstoffen, ca. 3000 verschiedenen Substanzen, gerade mal 1%, die 27 Substanzen der Allergenliste, als Duftstoff ausgewiesen werden müssen. Zum Teil haben diese Stoffe auch mehrere Aufgaben, z.B. Phenoxyethanol, das sowohl als Konservierungsstoff zugesetzt wird, aber auch als Duftstoff Verwendung findet. Es zeigt sich also, dass die Herstellerangaben nur einen groben Überblick geben können, ob Duftstoffe enthalten sind. Die genaue Anzahl kann erst durch Messungen bestimmt werden. Zusätzlich können Produktkategorien ausgemacht werden, in denen vermehrt Duftstoffe eingesetzt werden, wie Bodenreiniger oder Körperpflegeprodukte.

Die Duftstoffmenge ergänzt die Aussage der Anzahl der Duftstoffe. Aus Herstellerangaben kann nur eine allgemeine Aussage über das mögliche Vorhandensein getroffen werden, genaue Mengen müssen durch Messungen bestimmt werden. Bei den Messungen ist darauf zu achten, dass die Matrix, die die Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel darstellen, nur begrenzt mit klassischen Probenaufarbeitungstechniken wie Flüssig-flüssig-Extraktion oder Festphasenextraktion (SPE) bearbeitet werden kann. Für die flüchtigen Stoffe bieten sich Headspace (HS)-Methoden an, vor allem die HS-Festphasen-Mikroextraktion (Solid Phase Micro Extraction) (SPME), da hier auch eine Anreicherung der Analyten stattfindet.

Die Abwasserkonzentrationen scheinen den Angaben der Hersteller zufolge unabhängig von der Klinik zu sein. Das wird unterstützt durch die Feststellung,

dass die Produkte, die Duftstoffe enthalten, eher zu den allgemein verwendeten Produkten und nicht zu den Spezialreinigern gehören. Die aus dem Eintrag resultierenden Umweltkonzentrationen können auf dem Niveau der natürlichen Hintergrundkonzentration liegen wie bei Limonen. Auf jeden Fall sind die berechneten Mengen ausreichend, um sie mit modernen analytischen Methoden nachweisen zu können. Vor allem bei den synthetischen Duftstoffen gibt es hier gute Gelegenheiten, um den Eintrag zu verfolgen. Die Berechnung der berechnete regionale Umweltkonzentration (Predicted Environmental Concentration) ($PEC_{regional}$) mit dem Programm European Union System for the Evaluation of Substances (EUSES) ergab für den Best Case für 2-(4-tert-Butylbenzyl)-propionaldehyd Ergebnisse, die auch schon in dieser Größenordnung in der Natur gefunden wurden. Da dieses Ergebnis um den Faktor 100 unter den berechneten Abwasserkonzentrationen liegt, kann angenommen werden, dass verschiedenste Eliminationsprozesse in der Umwelt stattfinden.

Wenn diese Produkte in die aquatische Umwelt eingetragen werden, unterliegen sie verschiedenen Abbaumechanismen. Obwohl die meisten naturidentische Stoffe sind, sind viele nicht leicht biologisch abbaubar. Ob und wie sie weiter transformiert werden, muss für die meisten noch untersucht werden. In den meisten Fällen konnten die Werte aus den quantitative Struktur-Wirkungs-Beziehung (Quantitative Structure-Activity Relationship) (QSAR) Berechnungen und der Literatur nicht bestätigt werden. Obwohl es sich bei den meisten Duftstoffen um einfache Moleküle handelt, ist das Modell der EPISuite für über die Hälfte der untersuchten Duftstoffe nicht zutreffend.

Als wichtigstes Transformationsprodukt ergab sich die 2-(4-tert-Butylbenzyl)-propionsäure. Dieses Transformationsprodukt wird so auch in der Literatur beschrieben, allerdings wurde es bisher noch nicht in der Umwelt nachgewiesen. Laut den Berechnungen mit EUSES können auch hier messbare Mengen in der Umwelt vorhergesagt werden, die innerhalb der Nachweisgrenze der meisten analytischen Geräte liegen. Das Transformationsprodukt aus der UV-Photolyse entsteht nur unter besonderen Umständen, daher ist dessen Untersuchung für die Umwelt vorerst nicht relevant. Die restlichen Transformationsprodukte aus der Xe-Photolyse dagegen könnten bei Bestrahlung mit Sonnenlicht entstehen. Hier würden sich entsprechend weitere Untersuchungen anbieten.

Die Berechnung des Risikopotentials dieser Stoffe ergab für keinen untersuchten Duftstoff ein akutes Risiko. Lediglich im Rohabwasser könnte eine Kon-

zentration vorhanden sein, die akut toxisch wirksam wäre. Dies ist relevant, wenn man in Betracht zieht, dass bei Kanalsystemen mit Mischsystemen ungeklärtes Abwasser bei Starkregenereignissen über die Mischwasserentlastung in die Umwelt eingetragen wird. Ob diese zusätzlichen Schadstoffe im Vergleich zu den anderen Schadstoffen ein erhöhtes akutes Risiko darstellen, ist eher unwahrscheinlich. Die bestimmten Transformationsprodukte ergaben gegenüber 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd eine Giftung. Hier erhöht sich also das Risiko über den Abbau in der Umwelt.

Das Potential eines anthropogenen Infochemical Effect ist dagegen durchaus gegeben. Zwar erreichten die Quotienten aus $PEC_{regional}$ und Wirkschwelle in keinem Fall den Wert 1, aber die Vielzahl von möglichen Empfängern und mögliche synergistische Wirkungen der Stoffe untereinander lassen darauf schließen, dass dieses Potential vorhanden ist. Die Auswirkungen können aufgrund der Selektivität und der unterschiedlichen Wirkungen nicht abgeschätzt werden. Neben der Auswirkung auf das Verhalten der Organismen an sich ist eine mögliche Auswirkung auf die Fortpflanzungsfähigkeit nicht auszuschließen. Da für 2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd schon nachgewiesen wurde, Kalziumkanäle in Spermien zu beeinflussen, liegt hier ein Risikopotential für alle Organismen vor, bei denen die Eier außerhalb des Körpers befruchtet werden. Besonders anfällig könnten immobile Organismen wie Muscheln sein, bei denen die Spermien in das freie Wasser ausgestoßen und vom weiblichen Tier über das Atemwasser aufgenommen werden.

Es zeigt sich also, dass der Einsatz von Duftstoffen in Produkten des täglichen Bedarfs hinsichtlich seiner Auswirkungen auf die Umwelt mit einer großen Zahl von Variablen und möglichen Gefahren behaftet ist. Gerade mit Blick auf die Worst-Case-Möglichkeiten sollte aus Gründen des Vorsorgeprinzips versucht werden, soweit wie möglich auf die Verwendung von Duftstoffen zu verzichten. Da Duftstoffe auch nicht für die Funktion der Produkte, in denen sie eingesetzt werden, notwendig sind, wäre es ein vergleichsweise geringer Aufwand, auf sie zu verzichten. Die Analyse der Produktkategorien zeigt, dass in den Kategorien Körperpflege, Bodenreiniger und Oberflächenreiniger die meisten Duftstoffe verbraucht werden. Man könnte also gezielt einzelne Produkte gegen duftstofffreie Produkte austauschen und damit präventiv eine mögliche Umweltschädigung verhindern. Für die beiden untersuchten Kliniken hat sich gezeigt, dass die Duftstoffe aus Produktkategorien stammen, die eng mit Patienten oder Perso-

7 Schlussfolgerungen

nal in Kontakt stehen. Wenn daher einzelne Produkte ausgetauscht werden, um Duftstoffe zu vermeiden, würde dies sowohl eine Verbesserung der Gesundheit der Nutzer darstellen als auch die Umwelt entlasten. Da Duftstoffe außer dem Geruch keine weitere Funktion in diesen Mitteln haben, ist es auch möglich, auf sie zu verzichten. Allerdings müsste hier zusätzlich eine Aufklärungskampagne für die Betroffenen (Personal und Patienten) durchgeführt werden, um die Akzeptanz entsprechender Produkte sicherzustellen.

Literaturverzeichnis

- ABl. EU. Verordnung (EG) Nr. 648/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 31. März 2004 über Detergenzien. Amtsblatt der Europäischen Union, 04 2004a.
- ABl. EU. Verordnung (EG) Nr. 850/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 29. April 2004 über persistente organische Schadstoffe und zur Änderung der Richtlinie 79/117/EWG. Amtsblatt der Europäischen Union, 04 2004b.
- ABL EWG. Richtlinie 76/768/EWG des Rates vom 27. Juli 1976 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über kosmetische Mittel. Amtsblatt der Europäischen Wirtschaftsgemeinschaft, 09 1976.
- Addison, R. F und Brodie, P. F . Occurrence of ddt residues in beluga whales (*Delphinapterus leucas*) from the mackenzie delta, n.w.t. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, 30(11):1733–1736, 1973.
- Aoshima, H und Hamamoto, K . Potentiation of gaba_a receptors expressed in *Xenopus* oocytes by perfume and phytoncid. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 63(4):743–748, 1999.
- Aronson, D , Boethling, R , Howard, P , und Stiteler, W . Estimating biodegradation half-lives for use in chemical screening. *Chemosphere*, 63(11):1953 – 1960, 2006.
- Association, I. F . Gc/ms quantitation of potential fragrance allergens in fragrance compounds. *Analytical Procedure*, 2003.
- Belfroid, A , van Drunen, M , Beek, M , Schrap, S , van Gestel, C , und van Hattum, B . Relative risks of transformation products of pesticides for aquatic ecosystems. *The Science of the total environment*, 222(3):167–183, 1998.

- BGBI. Gesetz über Detergentien in Wasch- und Reinigungsmitteln. Bundesgesetzblatt, 1961.
- Bhutta, M . Sex and the nose: human pheromonal responses. *Journal of the Royal Society of Medicine*, 100:268–274, 2007.
- BirdLife International. Diclofenac - the mystery solved. Website, 2004. URL http://www.birdlife.org/action/science/species/asia_vulture_crisis/diclofenac.html.
- Boethling, R. S , Howard, P. H , Meylan, W , Stiteler, W , Beauman, J , und Tirado, N . Group contribution method for predicting probability and rate of aerobic biodegradation. *Environmental Science & Technology*, 28(3):459–465, 1994.
- Bombay Natural History Society. Indian vulture crisis update - diclofenac still widely used. Website, 02.2012. URL <http://www.wildlifeextra.com/go/news/diclofenac-vultures.html\#cr>.
- Bowes, G. W und Jonkel, C. J . Presence and distribution of polychlorinated biphenyls (pcb) in arctic and subarctic marine food chains. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, 32(11):2111–2123, 1975.
- Brenker, C , Goodwin, N , Weyand, I , Kashikar, N , Naruse, M , Krähling, M , Müller, A , Kaupp, U , und Strünker, T . The catsper channel: a polymodal chemosensor in human sperm. *The EMBO Journal*, 31:1654 – 1665, 2012.
- Brodin, T , Fick, J , Jonsson, M , und Klaminder, J . Dilute concentrations of a psychiatric drug alter behavior of fish from natural populations. *Science*, 339(6121):814–815, 2013.
- Brüggemeier, F. J . *Environmental Problems in European Cities in The 19th and 20th Century*, Kapitel Umweltpropleme und Zonenplanung in Deutschland. Der Aufstieg und die Herrschaft eines Konzepts., Seiten 122–143. Waxmann, Münster, 2001.
- Buchert, H , Bihler, S , und Ballschmiter, K . Untersuchungen zur globalen grundbelastung mit umweltchemikalien. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 313:1–20, 1982.

- Bundesdruckerei. Bundesdruckerei produziert erste duft-briefmarken deutschlands. *Bundesdruckerei Aktuelle Meldungen*, 2010, 02.01.2010. URL `\url{http://www.bundesdruckerei.de/de/presse/presse_meldungen/pm_2010_01_02.html}`.
- Burkhardt-Holm, P . Endocrine disruptors and water quality: A state-of-the-art review. *International Journal of water resources development*, 26:477–493, 2010.
- Butenandt, A , Beckmann, R , Stamm, D , und Hecker, E . über den sexuallockstoff des seidenspinners *Bombyx Mori* - reindarstellung und konstitution. *Zeitschrift für Naturforschung Part B-Chemie Biochemie Biophysik Biologie und Verwandten Gebiete*, 4:283–284, 1959.
- Cabello, F . Heavy use of prophylactic antibiotics in aquaculture: a growing problem for human and animal health and for the environment. *Environmental Microbiology*, 8(7):1137–1144, 2006.
- Carabias-Martinez, R , Rodriguez-Gonzalo, E , Moreno-Cordero, B , Perez-Pavon, J , Garcia-Pinto, C , und Laespada, E. F . Surfactant cloud point extraction and preconcentration of organic compounds prior to chromatography and capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 902(1):251 – 265, 2000.
- Carroll, J. F . Feeding deterrence of northern fowl mites (acari: *Macronyssidae*) by some naturally occurring plant substances. *Pesticide Science*, 41(3):203–207, 1994.
- Carslaw, N . A mechanistic study of limonene oxidation products and pathways following cleaning activities. *Atmospheric Environment*, 80(0):507 – 513, 2013.
- Carson, R . *Silent Spring*. Houghton Mifflin, Boston, 1962.
- Charles, A und Darbre, P. D . Oestrogenic activity of benzyl saicylate, benzyl benzoate and butylphenylmethylpropional (lilial) in mcf7 human breast cancer cells *in vitro*. *Journal of Applied Toxicology*, 29:422–434, 2009.
- Cohnen, K . *Reproduktionskontrolle bei Zootieren : Ergebnisse aus der internationalen Fachliteratur sowie einer Umfrage in zoologischen Gärten*. PhD thesis, Tierärztliche Hochschule Hannover, 1995.

- Cowley, J. J und Brooksbank, B. W. L . Human exposure to putative pheromones and changes in aspects of social behaviour. *Journal of Steroid Biochemistry*, 39:647–659, 1991.
- Crawford, J. C , Boulet, M , und Drea, C. M . Smelling wrong: hormonal contraception in lemurs alters critical female odour cues. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 1111:1111–1111, 2010.
- cris. Besessene jaguare: Männerparfüm betört raubkatzen. *sueddeutsche.de*, 2010, 11.06.2010. URL <http://www.sueddeutsche.de/R5c388/3385916/Besessene-Jaguare.html>.
- DaWanDa.de. Produktseite duftpost postkarten. Website, 2011. URL <http://de.dawanda.com/product/6502134-duftpost-ZIMT-5-fuer-4>.
- Dettenkofer, M , Heudorf, U , Reichardt, C , und Conrad, A . Verträglichkeit von händedesinfektionsmitteln. Positionspapier, 2010. URL http://www.aktion-sauberehaende.de/downloads/pdf/ASH_Positionspapier_Hautschutz_Hautpflege_Farb-Paruempfremi_112010.pdf.
- Dicke, M und Sabelis, M. W . Infochemical terminology: based on cost-benefit analysis rather than origin of compounds? *Functional Ecology*, 2:131–139, 1988.
- Dickens, J. C . Sexual maturation and temporal variation of neural responses in adult colorado potato beetles to volatiles emitted by potato plants. *Journal of Chemical Ecology*, 26(5):1265–1279, 2000.
- DiFrancesco, A. M , Chiu, P. C , Standley, L. J , Allen, H. E , und Salvito, D. T . Dissipation of fragrance materials in sludge-amended soils. *Environmental Science & Technology*, 38(1):194–201, 2004.
- Dorfman, R. I . A system for evaluating the functional status of the adrenal cortex. *Metabolism*, 10:902–916, 1961.
- Doszczak, L , Kraft, P , Weber, H , Bertermann, R , Triller, A , Hatt, H , und Tacke, R . Prediction of perception: Probing the hor17-4 olfactory receptor model with silicon analogues of bourgeonal and linal. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(18):3367–3371, 2007.

- Dulac, C und Torello, A. T . Molecular detection of pheromone signals in mammals: from genes to behaviour. *Nat Rev Neurosci*, 4(7):551–562, 2003.
- DVRH. Deutscher Verband der Riechstoff Hersteller. Website, 2011. URL <http://www.riechstoffverband.de/>.
- ECB. Technical guidance document on risk assessment, 2003.
- Emsey, J , editor. *Parfüm, Portwein, PVC... Chemie im Alltag*. Wiley-VCH, Weinheim, 3 edition, 2003.
- Fabry, B . Tenside. eigenschaften, rohstoffe, produktion, anwendungen. *Chemie in unserer Zeit*, 25:214–222, 1991.
- Filipsson, A. F , Aseda, J. B , und Karlsson, S . International programm on chemical safety - concise international chemical assessment document no. 5 limonene. Report, 1998. URL <http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad05.pdf>.
- Fingas, M. F , Kyle, D. A , Laroche, N , Fieldhous, B , Sergy, G , und Stoodley, G . The effectiveness testing of oil spill-treating agents. In Lane, P , editor, *The use of chemicals in oil spillresponse*, Seiten 286–298. University of Wisconsin-Superior, 1 edition, 1995.
- Forster, B . Erfahrungen aus 15 jahren lockstoffeinsatz. borkenkäferfallen - wie weiter? *Wald Holz*, 80:8–10, 1999.
- Francis, F , Lognay, G , und Haubruge, E . Olfactory responses to aphid and host plant volatile releases: (e)-farnesene an effective kairomone for the predator *Adalia bipunctata*. *Journal of Chemical Ecology*, 30:741–755, 2004.
- Friedrich, J , Längin, A , und Kümmerer, K . Comparison of an electrochemical and luminescence-based oxygen measuring system for use in the biodegradability testing according to closed bottle test (oecd 301d). *CLEAN - Soil, Air, Water*, 41(3):251–257, 2013.
- Froescheis, O , Looser, R , Cailliet, G. M , Jarman, W. M , und Ballschmiter, K . The deep-sea as a final global sink of semivolatile persistent organic pollutants? part i: Pcb's in surface and deep-sea dwelling fish of the north and south atlantic and the monterey bay canyon (california). *Chemosphere*, 40(6):651 – 660, 2000.

- Fründt, S . Wie uns die industrie mit gerüchen zum kauf verführt. *welt-online*, 2010, 02.08.2010. URL <http://www.welt.de/lifestyle/article8750773/Wie-uns-die-Industrie-mit-Geruechen-zum-Kauf-verfuehrt.html>.
- Gao, P , Munir, M , und Xagorarakis, I . Correlation of tetracycline and sulfonamide antibiotics with corresponding resistance genes and resistant bacteria in a conventional municipal wastewater treatment plant. *Science of The Total Environment*, 421–422(0):173 – 183, 2012.
- Garcia-Jares, C , Llompart, M , Polo, M , Salgado, C , Marcias, S , und Cela, R . Optimisation of a solid-phase microextraction method for synthetic musk compounds in water. *Journal of Chromatography A*, 963(1-2):277–285, 2002.
- Gargosova, H. Z , Caslavsky, J , und Vavrova, M . *Waste Water - Treatment Technologies and Recent Analytical Developements*, Kapitel Selected Pharmaceuticals and Musk Compounds in Wastewater. Intech, 2013.
- Gatermann, R , Biselli, S , Huehnerfuss, H , Rimkus, G , Franke, S , Hecker, M , Kallenborn, R , Karbe, L , und Koenig, W . Synthetic musks in the environment. part 2: Enantioselective transformation of the polycyclic musk fragrances hhecb, ahtn, ahdi, and atii in freshwater fish. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 42:447–453, 2002a.
- Gatermann, R , Biselli, S , Huehnerfuss, H , Rimkus, G , Hecker, M , und Karbe, L . Synthetic musks in the environment. part 1: Species-dependent bioaccumulation of polycyclic and nitro musk fragrances in freshwater fish and mussels. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 42: 437–446, 2002b.
- Geiger, D , Brooke, L. T , und Call, D. J . Acute toxicities of organic chemicals to fathead minnows (*Pimephales promelas*). In *Ctr. for Lake Superior Environmental Studies*, Seite 332ff. University of Wisconsin-Superior, 5 edition, 1990.
- Gower, D. B , Nixon, A , Jackman, P. J. H , und Mallet, A. I . Transformation of steroids by axillary coryneform bacteria. *International Journal of Cosmetic Sciences*, 8:149–158, 1986.

- Great Britain, editor. *Assessment of Biodegradability, 1981 (Methods for the examination of waters & associated materials)*. Stationery Office Books, 1 edition, 1983.
- Green, R , Newton, I , Shultz, S , Cunningham, A. A , Gilbert, M , Pain, D. J , und Prakash, V . Diclofenac poisoning as a cause of vulture population declines across the indian subcontinent. *Journal of Applied Ecology*, 41(5): 793–800, 2004.
- Griesinger, L. M , Evans, S. C , und Rypstra, A. L . Effects of a glyphosate-based herbicide on mate location in a wolf spider that inhabits agroecosystems. *Chemosphere*, 84(10):1461–1466, 2011.
- Ham, J. E , Proper, S. P , und Wells, J. R . Gas-phase chemistry of citronellol with ozone and {OH} radical: Rate constants and products. *Atmospheric Environment*, 40(4):726 – 735, 2006.
- Hammack, L . Single and blended maize volatiles as attractants for diabroticite corn rootworm beetles. *Journal of Chemical Ecology*, 27(7):1373–1390, 2001.
- Hannah, R , D'Aco, V. J , Anderson, P. D , Buzby, M. E , Caldwell, D. J , Cunningham, V. L , Ericson, J. F , Johnson, A. C , Parke, N. J , Samuelian, J. H , und Sumpter, J. P . Exposure assessment of 17 alpha-ethinylestradiol in surface waters of the united states and europe. *environmental Toxicology and Chemistry*, 28:2725–2732, 2009.
- Hein, D , Leithold, G , Hummel, H , Lindner, I , Vilcinskas, A , Greiner, A , Wendorff, J , Dersch, R , Hellmann, C , Breuer, M , und Kratt, A . Nanofibers as novel carriers for semiochemicals in plant protection. *Mitteilungen der Deutschen Gesellschaft für allgemeine und angewandte Entomologie*, 17:105–108, 2009.
- Hönig, S . Homepage fa. meta-sense e.u. Website, 2011. URL <http://www.meta-sense.at/aromatherapie/duftmarketing/index.htm>.
- Hoverman, J. T . *Encyclopedia of Life Sciences*, Kapitel Predator-induced Plasticity. John Wiley & Sons, Ltd, 2001.

- Howard, P. H , Stiteler, W. M , Meylan, W. M , Hueber, A. E , Beauman, J. A , Larosche, M. E , und Boethling, R. S . Predictive model for aerobic biodegradability developed from a file of evaluated biodegradation data. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 11(5):593–603, 1992.
- Howse, P , Stevens, I , und Jones, O . *Insect Pheromones and their Use in Pest Management*. Chapman &H Hall, London, 1998.
- Hülsmann, S , Vijverberg, J , Boersma, M , und Mooij, W . Effects of infochemicals released by gape-limited fish on life history traits of daphnia: a maladaptive response? *Journal of Plankton Research*, 26(5):535–543, 2004.
- IFRA. Code of practice, 2006. URL <http://www.ifraorg.org/en-us/code-of-practice#.UlqiQUBggko>.
- IFRA. International fragrance association. Website, 2011a. URL <http://www.ifraorg.org/>.
- IFRA. International fragrance association standards. Website, 2011b. URL http://www.ifraorg.org/en-us/standards_1.
- Janssens, L und Stoks, R . How does a pesticide pulse increase vulnerability to predation? combined effects on behavioral antipredator traits and escape swimming. *Aquatic Toxicology*, 110 - 111(0):91 – 98, 2012.
- Jobling, S , Reynolds, T , White, R , Parker, M. G , und Sumpter, J. P . A variety of environmentally persistent chemicals, including some phthalate plasticizers, are weakly estrogenic. *Environmental Health Perspectives*, 103 (6):582–587, 1995.
- Kinney, C. A , Furlong, E. T , Kolpin, D. W , Burkhardt, M. R , Zaugg, S. D , Werner, S. L , Bossio, J. P , und Benotti, M. J . Bioaccumulation of pharmaceuticals and other anthropogenic waste indicators in earthworms from agricultural soil amended with biosolid or swine manure. *Environmental Science & Technology*, 42(6):1863–1870, 2008.
- Kirk-Smith, M und Booth, D. A . Effect of androstenone on choice of location in others' presence. In *Olfaction and Taste*, Seiten 397–400. IRL Press, Oxford, 7 edition, 1980.

- Kjeldmand, L , Hernandez Salazar, L , und Laska, M . Olfactory sensitivity for sperm-attractant aromatic aldehydes: a comparative study in human subjects and spider monkeys. *Journal of Comparative Physiology A*, 197(1):15–23, 2011.
- Klaschka, U . The infochemical effect-a new chapter in ecotoxicology. *Environmental Science and Pollution Research*, 15:452–462, 2008.
- Klaschka, U . A new challenge-development of test systems for the infochemical effect. *Environmental Science and Pollution Research*, 16(4):370–388, 2009.
- Knoblich, H , Scharf, A , und Schubert, B . *Marketing mit Duft*. Oldenbourg, München, 2003.
- Kochever, I , Gregory, L , Einbinder, J , und Harber, L . Assay of contact photosensitivity to musk ambrette in guinea pigs. *Journal of Investigative Dermatology*, 73:144–146, 1979.
- Koschier, E. H , De Kogel, W. J , und Visser, J. H . Assessing the attractiveness of volatile plant compounds to western flower thrips *Frankliniella occidentalis*. *Journal of Chemical Ecology*, 26(12):2643–2655, 2000.
- Kratt, G , Beckhaus, H.-D , Lindner, H. J , und Röchardt, C . Synthese, struktur und spannung symmetrischer tetraalkyldiarylethane. *Chemische Berichte*, 116:3235–3263, 1983.
- Kuczynska, A , Wolska, L , und Namiesnik, J . Non-regulated organic compounds (nroc's) in the odra river water samples. *Polish Journal of Environmental Studies*, 13:295–301, 2004.
- Kümmerer, K . The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. *Journal of Environmental Management*, 90(8):2354 – 2366, 2009.
- Lacroy Chemicals. Homepage servistim hersteller lacroy chemicals. Website, 2011. URL <http://www.servistim.com/Home.html>.
- Lamas, J , Sanchez-Prado, L , Garcia-Jares, C , und Llompart, M . Solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry determination of fragrance allergens in baby bathwater. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 394(5):1399–1411, 2009.

- Längin, A , Schuster, A , und Kümmerer, K . Chemicals in the environment – the need for a clear nomenclature: Parent compounds, metabolites, transformation products and their elimination. *CLEAN - Soil, Air, Water*, 36(4): 349–350, 2008.
- Larsson, L und Laska, M . Ultra-high olfactory sensitivity for the human sperm-attractant aromatic aldehyde bourgeonal in cd-1 mice. *Neuroscience Research*, 71(4):355 – 360, 2011.
- Lürling, M und Elert, E. V . Colony formation in scenedesmus: No contribution of urea in induction by a lipophilic daphnia exudate. *Limnology and Oceanography*, 46(7):1809–1813, 2001.
- Manvelova, N , Sergienko, E , Chenib, I , Khramova, L , Vol’f, I , El’nitskaya, Z , Savel’eva, E , und Sinyakova, M . Chemical composition and toxicity of wastewater from production of chemicothermomechanical mass. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 76(5):766–770, 2003.
- Marteau, C , Ruyffelaere, F , Aubry, J.-M , Penverne, C , Favier, D , und Nardello-Rataj, V . Oxidative degradation of fragrant aldehydes. autoxidation by molecular oxygen. *Tetrahedron*, 69(10):2268 – 2275, 2013.
- McClintock, M . Menstrual synchrony and suppression. *Nature*, 229:244–245, 1971.
- Metzger, A . Grenzflächenaktive stoffe im abwasser, ein beitrag zum abwasserproblem. *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 62(6):499–502, 1960.
- Meylan, W , Boethling, R , Aronson, D , Howard, P , und Tunkel, J . Chemical structure-based predictive model for methanogenic anaerobic biodegradation potential. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26(9):1785–1792, 2007.
- Milinski, M , Croy, I , Hummel, T , und Boehm, T . Major histocompatibility complex peptide ligands as olfactory cues in human body odour assessment. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 280(1755), March 22, 2013.
- Mössner, S und Ballschmiter, K . Marine mammals as global pollution indicators for organochlorines. *Chemosphere*, 34(5-7):1285 – 1296, 1997.

- OECD. Oecd guideline for testing of chemicals - ready biodegradability. Guideline, 07 1992.
- OECD. Oecd guideline for testing of chemicals - revised introduction to the oecd guidelines for testing of chemicals section 3. Guideline, 03 2006.
- OECD. Website oecd guidelines for the testing of chemicals. Website, 2013. URL <http://www.oecd.org/env/ehs/testing/oecdguidelinesforthetestingofchemicals.htm>.
- Ono, M . Insect signalling: Compounds of giant hornets alarm pheromone. *Nature*, 424:637–638, 2003.
- Passino, D. R. M und Smith, S. B . Acute bioassays and hazard evaluation of representative contaminants detected in great lakes fish. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 6(11):901–907, 1987.
- Pettersson, E , Sullivan, B , Anderson, P , Berisford, C , und Birgersson, G . Odor perception in the bark beetle parasitoid *Roptrocercus xylophagorum* exposed to host associated volatiles. *Journal of Chemical Ecology*, 26(11):2507–2525, 2000.
- Potter, A , Andersson, J , Sjöblom, A , Junedahl, E , Cousins, A. P , Brorström-Lunden, E , und Cato, I . Results from the swedish national screening programme 2004 - subreport 3: Limonene. Report Summary, 2004.
- Prehn-Kristensen, A , Wiesner, C , Bergmann, T. O , Wolff, S , Jansen, O , Mehdorn, H. M , Ferstl, R , und Pause, B. M . Induction of empathy by the smell of anxiety. *PLoS ONE*, 4(6):e5987, 06 2009.
- Prosen, H und Zupancic-Kralj, L . Solid-phase microextraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 18(4):272 – 282, 1999.
- Qian, Z , Zhang, R , Wang, Y , Pan, X , Tang, J , und Zhang, G . Occurrence and distribution of antibiotics in the beibu gulf, china: Impacts of river discharge and aquaculture activities. *Marine Environmental Research*, 78(0):26 – 33, 2012.
- Qiao, H , He, X , Schymura, D , Ban, L , Field, L , Dani, F. R , Michelucci, E , Caputo, B , Torre, A , Iatrou, K , Zhou, J , Krieger, J , und Pelosi,

- P . Cooperative interactions between odorant-binding proteins of *Anopheles gambiae*. *Cellular and Molecular Life Sciences*, 68(10):1799–1813, 2011.
- Qualitätsbericht FHK. Strukturierter qualitätsbericht gemäß § 137 abs. 3 satz 1 nr. 4 sgb v für das berichts-jahr 2010. Website, 2010. URL http://www.ktq.de/fileadmin/Q_Berichte/GeQB_580.pdf.
- Qualitätsbericht UKF. Qualitätsbericht für das jahr 2010 nach den vorgaben des sozialgesetzbuches v. Website, 2010. URL <http://www.uniklinik-freiburg.de/kliniQM/live/qualitaetsberichte/260832299012010pdf.pdf>.
- Quina, F. H und Hinze, W. L . Surfactant-mediated cloud point extractions: An environmentally benign alternative separation approach. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(11):4150–4168, 1999.
- Rastogi, S. C . Analysis of fragrances in cosmetics by gas chromatography - mass spectrometry. *Journal of High Resolution Chromatography*, 18(10): 653–658, 1995.
- Rastogi, S. C . Contents of selected fragrance materials in cleaning products and other consumer products. Report, 2002. Survey of chemical compounds in consumer products.
- Rastogi, S. C , Johansen, J. D , Frosch, P , Menne, T , Bruze, M , Lepoittevin, J. P , Dreier, B , Andersen, K. E , und White, I. R . Deodorants on the european market: quantitative chemical analysis of 21 fragrances. *Contact Dermatitis*, 38(1):29–35, 1998.
- ReefQuest Centre for Shark Research. Reefquest centre for shark research-sensory biology. Website, 2011. URL http://elasma-research.org/education/white_shark/smell.htm.
- Rekwot, P. I , Ogwu, D , Oyedipe, E. O , und Sekoni, V. O . The role of pheromones and biostimulation in animal reproduction. *Animal Reproduction Science*, 65(3-4):157 – 170, 2001.
- RIFM. Research institute for fragrance materials. Website, 2011. URL <http://www.rifm.org/>.

- Rimkus, G . Polycyclic musk fragrances in the aquatic environment. *Toxicology Letters*, 111:37–56, 1999.
- Rupenkamp, F . Homepage schweinebesamung rupenkamp. Website, 2011. URL <http://www.schweinebesamung.rupenkamp.de/index.html>.
- Ruther, J , Meiners, T , und Steidle, J. L. M . Rich in phenomena-lacking in terms. a classification of kairomones. *Chemoecology*, 12:161–167, 2002.
- Salvito, D , Vey, M , und Senna, R . Fragrance materials and their environmental impact. *Flavour and Fragrance Journal*, 19:105–108, 2004.
- Sbarbati, A und Osculati, F . Allelochemical communication in vertebrates: Kairomones, allomones and synomones. *Cells Tissues Organs*, 183:206–219, 2006.
- SCCNFP. Fragrance allergy in consumers, a review of the problem. Opinion, 12 1999.
- SCCNFP. An initial list of perfumery materials which must not form part of fragrances compounds used in cosmetic products. Opinion, 05 2000.
- SCCNFP. An update of the initial list of perfumery materials which must not form part of fragrances compounds used in cosmetic products. Opinion, 12 2003.
- SCCS. Opinion on fragrance allergens in cosmetic products. Opinion, 06 2012.
- Schiestl, F und Roubik, D . Odor compound detection in male euglossine bees. *Journal of Chemical Ecology*, 29:253–257, 2003.
- Schmeiser, H. H , Gminski, R , und Mersch-Sundermann, V . Evaluation of health risks caused by musk ketone. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 203(4):293 – 299, 2001.
- Schwarzbauer, J . pers. Mitteilung, 2010.
- Schwarzbauer, J und Ricking, M . Non-target screening analysis of river water as compound-related base for monitoring measures. *Environmental Science and Pollution Research*, 17:934–947, 2010.

- Scott, A. P , Sumpter, J. P , und Stacey, N . The role of the maturation-inducing steroid, 17,20 beta-dihydroxypregn-4-en-3-one, in male fishes: a review. *Journal of fish biology*, 76:183–224, 2010.
- Simonich, S. L , Begley, W. M , Debaere, G , und Eckhoff, W. S . Trace analysis of fragrance materials in wastewater and treated wastewater. *Environmental Science & Technology*, 34(6):959–965, 2000.
- Simonich, S. L , Federle, T. W , Eckhoff, W. S , Rottiers, A , Webb, S , Sabaliunas, D , und de Wolf, W . Removal of fragrance materials during u.s. and european wastewater treatment. *Environmental Science & Technology*, 36(13):2839–2847, 2002.
- Sköld, M , Börje, A , Harambasic, E , und Karlberg, A.-T . Contact allergens formed on air exposure of linalool. identification and quantification of primary and secondary oxidation products and the effect on skin sensitization. *Chemical Research in Toxicology*, 17(12):1697–1705, 2004.
- Spehr, M , Gisselmann, G , Poplawski, A , Riffell, J , Wetzell, C , Zimmer, R , und Hatt, H . Identification of a testicular odorant receptor mediating human sperm chemotaxis. *Science*, 299:2054–2058, 2003.
- Steinemann, A. C , MacGregor, I. C , Gordon, S. M , Gallagher, L. G , Davis, A. L , Ribeiro, D. S , und Wallace, L. A . Fragranced consumer products: Chemicals emitted, ingredients unlisted. *Environmental Impact Assessment Review*, 31(3):328 – 333, 2011.
- Sumpter, J. P und Jobling, S . Vitellogenesis as a biomarker for estrogenic contamination of the aquatic environment. *Environmental Health Perspectives*, 103(7):173–178, 1995.
- Taga, M. E und Bassler, B. L . Chemical communication among bacteria. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 100(Suppl 2):14549–14554, 2003.
- Testart, V. J . Erzeugung von befruchteten eizellen bei noch nicht geschlechtsreifen rindern zwecks transplantation in die gebärmutter einer kuh. *Reproduction in Domestic Animals*, 9:1439–0531, 1974.

- Teulon, D. A. J , Davidson, M. M , Hedderley, D. I , James, D. E , Fletcher, C. D , Larsen, L , Green, V. C , und Perry, N. B . 4-pyridyl carbonyl and related compounds as thrips lures: Effectiveness for onion thrips and new zealand flower thrips in field experiments. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(15):6198–6205, 2007.
- Thielicke, R . Pille im Paradies. Website, 09 2009. URL http://www.focus.de/wissen/wissenschaft/biologie-pille-im-paradies_aid_194052.html.
- Tierney, K. B , Sampson, J. L , Ross, P. S , Sekela, M. A , und Kennedy, C. J . Salmon olfaction is impaired by an environmentally realistic pesticide mixture. *Environmental Science & Technology*, 42(13):4996–5001, 2008.
- Tunkel, J , Howard, P. H , Boethling, R. S , Stiteler, W , und Loonen, H . Predicting ready biodegradability in the japanese ministry of international trade and industry test. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19(10): 2478–2485, 2000.
- UBA. Einstufung von stoffen und gemischen in wassergefährdungsklassen gemäß der verwaltungsvorschrift wassergefährdende stoffe (vwvws) vom 17.05.1999 und der allgemeinen verwaltungsvorschrift zur änderung der vwvws vom 27.07.2005. Leitfaden für Selbsteinstufer, 2008.
- UKF. „wir haben es in der hand !“ - farbstoff- und parfümfreie händehygiene. *amPuls Onlinemagazin Universitätsklinikum Freiburg*, 1 2008. URL <http://www.uniklinik-freiburg.de/onlinemagazin/live/aktuelles/desinfektion.html?raw=true&layout=weiss&szsrc=>.
- UNECE. The 1998 aarhus protocol on persistent organic pollutants (pops, 06 1998.
- US-Environmental Protection Agency. Notice in accordance with tsca section 8 (e) -results of a 2-week comparative toxicity study in wistar rats and c57 black mice with 4-(1,1 dimethylethyl)-alpha-methyl-benzenepropanal (cas no. 80-54-6) and 4.(1,1-dimethylethyl)-alpha-methyl-benzenepropanoic acid (cas no. 66735-04-4) which was conducted by basf aktiengesellschaft, ludwigshafen, germany: Brief, 14.03.2005.

- van Stee, L. L. P , Leonards, P. E. G , van Loon, W. M. G. M , Hendriks, A. J , Maas, J. L , Struijs, J , und Brinkman, U. A. T . Use of semi-permeable membrane devices and solid-phase extraction for the wide-range screening of microcontaminants in surface water by gc-aed/ms. *Water Research*, 36(18): 4455 – 4470, 2002.
- Verheggen, F. J , Arnaud, L , Bartram, S , Gohy, M , und Haubruge, E . Aphid and plant volatiles induce oviposition in an aphidophagous hoverfly. *Journal of Chemical Ecology*, 34(3):301–307, 2008.
- Viegas, J . Calvin klein cologne attracts wild cats and other animals. *DiscoveryNews*, 2010, 2010. URL <http://news.discovery.com/animals/calvin-klein-cologne-attracts-wild-cats-and-other-animals.html>.
- Villa, C , Gambaro, R , Mariani, E , und Dorato, S . High-performance liquid chromatographic method for the simultaneous determination of 24 fragrance allergens to study scented products. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 44(3):755 – 762, 2007.
- Voigt, C. C und von Helversen, O . Storage and display of odour by male *Saccolpteryx bilineata* (chiroptera, emballonuridae). *Behavioral Ecology and Sociobiology*, 47:29–40, 1999.
- von Hippel, W . ökologische kosten der produktion: Umweltprobleme? In Abelshausen, W , editor, *Die BASF – eine Unternehmensgeschichte*, Kapitel 3, Seiten 82–84. C. H. Beck, München, 2003.
- Wang, S. F , Ridsdill-Smith, T. J , und Ghisalberti, E. L . Chemical defenses of *Trifolium glanduliferum* against redlegged earth mite *Halotydeus destructor*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(16):6240–6245, 2005.
- Weissbecker, B , Van Loon, J. J. A , und Dicke, M . Electroantennogram responses of a predator, *Perillus bioculatus*, and its prey, *Leptinotarsa decemlineata*, to plant volatiles. *Journal of Chemical Ecology*, 25(10):2313–2325, 1999.
- Whitman, D. W und Eller, F. J . Parasitic wasps orient to green leaf volatiles. *Chemoecology*, 1:69–76, 1990.
- Zhang, Z , Yang, M , und Pawliszyn, H . Solid-phase microextraction. *Analytical Chemistry*, 66(17):844A–853A, 1994.

8 Anhang

8.1 Bilanzierung

8.1.1 Produktmengen und Kategorien

Tabelle 8.1: Verbrauchsmengen der untersuchten Produkte UKF

2006		2007		2008	
Produkt	Menge [VE]	Produkt	Menge [VE]	Produkt	Menge [VE]
Baby Creme Bad Bübchen 400 ml	1539,2	Baby Cre- me Pflegebad Bübchen	707,2	Baby Cre- me Pflegebad Bübchen	912
Baby Öl 1000ml	3	Baby Öl 1000ml	2	Baby Öl 1000ml	3
Baby Öl 200ml	148,2	Baby Öl 200ml	111,2	Baby Öl 200ml	124,6
Baby Puder 100g	4	Baby Puder 100g	2	Baby Puder 100g	4,1
Baby Shampoo Bübchen 400ml	3017,6	Baby Sham- poo Bübchen 8x400ml	2531,2	Baby Sham- poo Bübchen 8x400ml	3203,2
Baby Wund- schutzcreme Tube 100ml	23,9	Baby Wund- schutzcreme Penaten Tube	10,95	Baby Wund- schutzcreme Penaten Tube	11,175
Baby Zart- creme Tube 100ml	273,7	Baby Zart- creme BEBE Tube	231,4	Baby Zart- creme BEBE Tube	241,2
Buraton 10F 5L S&M 10.04636- 21	140	Buraton 10F 5L S&M	105	Buraton 10F 5L S&M	190
Extran MA01 Alkal.2,5L Instrumenten- rein.	42,5	Extran MA01 Alkal.2,5L Instrumenten- rein.	55	Extran MA01 Alkal.2,5L Instrumenten- rein.	22,5
Extran MA02 Neutr.2,5L Instr.reiniger	80	Extran MA02 Neutr.2,5L Instr.reiniger	97,5	Extran MA02 Neutr.2,5L Instr.reiniger	97,5

Tabelle 8.1: Verbrauchsmengen der untersuchten Produkte UKF

2006		2007		2008	
Produkt	Menge [VE]	Produkt	Menge [VE]	Produkt	Menge [VE]
Hautpflege Lindesa Acid 250ml	213,5	Hautpflege Lindesa Acid 250ml	184,75	Hautpflege Lindesa Acid 250ml	210
Hautpflege Sionda 500ml	628,5	Hautpflege Sionda 500ml	538	Hautpflege Sionda 500ml	669,5
Hautpflege Stokolan unpaf. 100ml Tube	151,2	Hautpflege Stokolan unpaf. 100ml	173,5	Hautpflege Stokolan unpaf. 100ml	198,2
Hautschutz Excipial protect 50 ml Tube	51,45	Hautschutz Excipial protect 50	61,35	Hautschutz Excipial protect 50	65,45
Incidin Plus YA3N 2L (3)	128	Incidin Plus YA3N 2L	200	Incidin Plus YA3N 2L	258
Incidin Plus YA6 6L	2028	Incidin Plus YA6 6L	2238	Incidin Plus YA6 6L	2346
Kabelreiniger Cable Care 100ml	0,8	Kabelreiniger Cable Care 100ml	0,8	Kabelreiniger Cable Care 100ml	0,3
Laborreiniger (S+M) 10kg	905,2	Laborreiniger (S+M) 10kg	670,4	Laborreiniger (S+M) 10kg	666,4
Laborreiniger Edisonite 5kg	220	Laborreiniger Edisonite 5kg	115	Laborreiniger Edisonite 5kg	100
Pflegeschaum 400ml	101,6	Pflegeschaum 400ml	100,8	Pflegeschaum 400ml	91,6
Rasierschaum 200ml	78,6	Rasierschaum 200 ml	85	Rasierschaum 200 ml	95,2
Reinig. Alkohol SR13 1L	70	Reiniger Alkohol SR13 1L	210	Reiniger Alkohol SR13 1L	210
Reinig. Alkohol SR13C Konz. 2L Btl.	4134	Reiniger Alkohol SR13C Konz.	4256	Reiniger Alkohol SR13C Konz.	4624

Tabelle 8.1: Verbrauchsmengen der untersuchten Produkte UKF

2006		2007		2008	
Produkt	Menge [VE]	Produkt	Menge [VE]	Produkt	Menge [VE]
Reinig. All- zweck AZ 70C Konz. 2L Fla.	112	Reiniger All- zweck AZ 70C	236	Reiniger All- zweck AZ 70C	280
Reinig. Auto- maten Neomat Star Plus 10L	310	Reiniger Auto- maten Neomat Star	410	Reiniger Auto- maten Neomat Star	470
Reinig. Back- ofenspray	0	Reiniger Back- ofen Spray 750ml	25,5	Reiniger Back- ofen Spray 750ml	14,25
Reinig. Disper- sion Lodan Star 5l	110	Reiniger Di- spersion Lodan Star	135	Reiniger Di- spersion Lodan Star	30
Reinig. Essig Green Care Nr. 3 1L	36	Reiniger Essig Green Care	49	Reiniger Essig Green Care	66
Reinig. Gem- star Laser 5L Dispersion	55	Reiniger Gem- star Laser 5L	20	Reiniger Gem- star Laser 5L	5
Reinig. Ge- ruchsentferner 500ml	74	Reiniger Ge- ruchsentferner 500ml	69	Reiniger Ge- ruchsentferner 500ml	113,5
Reinig. Ge- schirrspülsalz 2kg	1200	Reiniger Ge- schirrspülsalz 2kg	1374	Reiniger Ge- schirrspülsalz 2kg	1622
Reinig. Ge- schirrspültabs LH34 60 Stück	1869,166	Reiniger Ge- schirrspültabs 60 Stück	2137,86	Reiniger Ge- schirrspültabs 60 Stück	2203
Reinig. Glas Spiritus Green Care Nr. 4 10L	470	Reiniger Glas Spiritus Green	740	Reiniger Glas Spiritus Green	840

Tabelle 8.1: Verbrauchsmengen der untersuchten Produkte UKF

2006		2007		2008	
Produkt	Menge [VE]	Produkt	Menge [VE]	Produkt	Menge [VE]
Reinig. Grund- reiniger Linax 10l	570	Reiniger Grundreini- ger Linax 10l	380	Reiniger Grundreini- ger Linax 10l	510
Reinig. Hand- spülmittel 10L	1751	Reiniger Hand- spülmittel 10L	1716	Reiniger Hand- spülmittel 10L	2067
Reinig. In- strum. Ther- mosept NKZ 10 kg	1980	Reiniger In- strum. Ther- mosept NKZ	2095	Reiniger In- strum. Ther- mosept NKZ	1520
Reinig. In- strum. Ther- mosept RKF 5 L	1635	Reiniger In- strum. Ther- mosept RKF	1335	Reiniger In- strum. Ther- mosept RKF	1195
Reinig. In- strum. Ther- mosept RKI 10kg Pul	50	Reiniger In- strum. Ther- mosept RKI	498	Reiniger In- strum. Ther- mosept RKI	468
Reinig. Kraft.SupercleanC 2l Konz. Btl.	244	Reiniger Kraft.SupercleanC 2l Konz.	236	Reiniger Kraft.SupercleanC 2l Konz.	240
Reinig. Neodis- her alkal. De- konta 200kg	600	Reiniger Neo- disher alkal. Dekonta200kg	1600	Reiniger Neo- disher alkal. Dekonta200kg	1800
Reinig. Neodis- her Entkalker flüs.BU 12kg	180	Reiniger Neo- disher Ent- kalker flüssig 12kg	228	Reiniger Neo- disher Ent- kalker flüssig 12kg	72
Reinig. Neodis- her Geschirr Al- ka 240 25kg	450	Reiniger Neo- disher Geschirr 25kg	250	Reiniger Neo- disher Geschirr 25kg	150

Tabelle 8.1: Verbrauchsmengen der untersuchten Produkte UKF

2006		2007		2008	
Produkt	Menge [VE]	Produkt	Menge [VE]	Produkt	Menge [VE]
Reinig. Neodischer Klarsp. Mediklar 200kg	400	Reiniger Neodischer Klarsp.Medi. 200	600	Reiniger Neodischer Klarsp.Medi. 200	400
Reinig. Neodischer Pflege LM2 20L	360	Reiniger Neodischer Pflege LM2	80	Reiniger Neodischer Pflege LM2	100
Reinig. Neodischer Pflege Spray 400ml	35,2	Reiniger Neodischer Pflege Spray	47,2	Reiniger Neodischer Pflege Spray	43,6
Reinig. Neodischer saurer Reiniger N 5L	265	Reiniger Neodischer saurer ReinigerN	370	Reiniger Neodischer saurer ReinigerN	565
Reinig. Parkettpflege o.Lösungsmittel 1L	38	Reiniger Parkettpflege o.Lösungsm. 1L	53	Reiniger Parkettpflege o.Lösungsm. 1L	86
Reinig. Rational Klarspüler 10kg	950	Reiniger Rational Klarspüler 10kg	750	Reiniger Rational Klarspüler 10kg	750
Reinig. Rational Spezialreiniger 507121	900	Reiniger Rational Spezialreiniger	1100	Reiniger Rational Spezialreiniger	700
Reinig. Sanitär Energy Into 1L	208	Reiniger Sanitär Energy Into	311	Reiniger Sanitär Energy Into	338
Reinig. Sanitär Into 10L	1064	Reiniger Sanitär Into 10L	1749	Reiniger Sanitär Into 10L	3550
Reinig. Sanitär Into Top Konzentrat 1L	3144	Reiniger Sanitär Into TopKonzentrat	3117,965	Reiniger Sanitär Into TopKonzentrat	2086

Tabelle 8.1: Verbrauchsmengen der untersuchten Produkte UKF

2006		2007		2008	
Produkt	Menge [VE]	Produkt	Menge [VE]	Produkt	Menge [VE]
Reinig. Scheu- ermilch Ecofix Fl. 1kg	1820,138880	Reiniger Scheu- ermilch Ecofix Fl.	2752	Reiniger Scheu- ermilch Ecofix Fl.	2474
Reinig. Scheu- ermilch R7Creme 16Fl x 0,5l	240	Reiniger Scheuermilch R7Creme 16	480	Reiniger Scheuermilch R7Creme 16	680
Reinig. Seifen Satine brillant 1L Btl.	117	Reiniger Seifen Satine brillant	27	Reiniger Seifen Satine brillant	73
Reinig. Steck- beck.Klarspüler Doyen SK22E	30	Reiniger Steck- beck.Klarspüler Doyen	0	Reiniger Steck- beck Klarspüler Doyen	0
Reinig.Suma Calc D5 10l Kalklöser	200	Reiniger Suma Calc D5	450	Reiniger Suma Calc D5	20
Reinig.Suma Crystal A8 20l Klarspüler	1000	Reiniger Suma Cryst.A8 200l	1920	Reiniger Suma Cryst.A8 200l	3640
Reinig.Suma Des T30 200l Hyg+Bleich.k.Re	0	Reiniger Suma Des T30	0	Reiniger Suma Des T30	0
Reinig.Suma Force D3.5 10l Fettlöser	1050	Reiniger Suma Force D3.5	400	Reiniger Suma Force D3.5	250
Reinig.Suma Grill D9 2x5l Grillreinig	380	Reiniger Suma Grill D9	430	Reiniger Suma Grill D9	290

Tabelle 8.1: Verbrauchsmengen der untersuchten Produkte UKF

2006		2007		2008	
Produkt	Menge [VE]	Produkt	Menge [VE]	Produkt	Menge [VE]
Reinig.Suma Inox D7.1 750ml Ed- stahlpf.	18	Reiniger Suma Inox D7.1	16,5	Reiniger Suma Inox D7.1	18
Reinig.Suma Lima L3 20l Geschirreinig.	1000	Reiniger Suma Lima L3	140	Reiniger Suma Lima L3	1680
reinig.Suma Rinse A5 200l Klarsp.k.Re.	1390	Reiniger Suma Rinse A 5	760	Reiniger Suma Rinse A5	760
Reinig.Suma Select A7 200l Klarspüler	1800	Reiniger Suma Select A7	1800	Reiniger Suma Select A7	1800
Reinig. Teppich Tapi Extract 5L	40	Reiniger Tep- pich Tapi Extract	55	Reiniger Tep- pich Tapi Extract	65
Reinig. Univer- sal Karacho 10l	250	Reiniger Uni- versal Karacho 10	470	Reiniger Uni- versal Karacho 10	470
Reinig. Unter- halt Torvan Konzentrat 10l	110	Reiniger Un- terhalt Torvan Konz.10	30	Reiniger Un- terhalt Torvan Konz.10	40
Reinig. Wisch- pflege Gloss X- Press Plus1L	300	Reiniger Wisch- pflege GlossX- PressPl.1L	324	Reiniger Wisch- pflege GlossX- Press	319
Rotasept -INT- 2L (5)	204	Rotasept -INT- 2L -5	186	Rotasept -INT- 2L -5	214
Sekusept plus 2L (4)	732	Sekusept plus 2L -4	716	Sekusept plus 2L -4	704
Sekusept Plus SA6 6L	90	Sekusept Plus SA6 6L	96	Sekusept Plus SA6 6L	150

Tabelle 8.1: Verbrauchsmengen der untersuchten Produkte UKF

2006		2007		2008	
Produkt	Menge [VE]	Produkt	Menge [VE]	Produkt	Menge [VE]
Sensiva Händedesinfektion 450 ml (20)	4,95	Sensiva Händedesinfektion 500 ml	5	Sensiva Händedesinfektion 500 ml	-5
Terralin Liquid 1L (10)	396	Terralin Liquid 1L -10	291	Terralin Liquid 1L -10	440
Waschlotion Esemtan 450ml	237,15	Waschlotion Esemtan 450ml	216,9	Waschlotion Esemtan 450ml	184,5
Waschlotion f. Patienten Octe- nisan 450ml	183,9	Waschlotion f.Patient.Octenisan 450ml	172,35	Waschlotion f.Patient.Octenisan 450ml	124,05
Waschlotion Li- fosan Soft 5L	7348	Waschlotion Li- fosan Soft 5	7210	Waschlotion Li- fosan Soft	2206,5
Waschlotion Sensiva 450ml	1558,8	Waschlotion Sensiva 500ml	2457,4	Waschlotion Sensiva 500ml	10148
Waschlotion Seraman Medi- cal 500ml	3919	Waschlotion Seraman Medi- cal 500ml	3564,5	Waschlotion Seraman Medi- cal 500ml	1604,5
Gigasept FF 2L (5)	562	Gigasept FF 2L -5	466	Gigasept FF 2L -5	612
Duschbad Hair&Body 400x20ml	1600	Duschbad Hair&Body 220x33ml	3920,4	Reiniger Suma BacD10 10L	200
Reinig. Desinf. Apesin 100 200x20g	4	Reiniger Des- inf. Apesin 100	2400	Softasept N Farblos 250ml	61,25
Reinig. Desinf. Apesin AP3 100x60ml	12	Reiniger Des- inf. Apesin AP3	1200	Pilca-Med Cre- me	0
Reinig. Entschäumer f. Automaten 5L	55	Reiniger Entschäumer f. Automaten	40	Sterillium 500ml	49

Tabelle 8.1: Verbrauchsmengen der untersuchten Produkte UKF

2006		2007		2008	
Produkt	Menge [VE]	Produkt	Menge [VE]	Produkt	Menge [VE]
Reinig.Suma Tera L56 200l f.Geschirr	2000	Reiniger Suma Tera L56	0	Spitacid AS 24 500ml	-3,5
Reinig.Suma Bac D10 10l Desinfektion	200	Sterillium 500ml	13	Sopal Reiniger Firma Ecolab	160
Softasept N Farblös 1L (10)	0,5	Spitacid AS 24 500ml	2,5	Reiniger Waschmittel Vollwaschm.10 kg	320
Pilca-Med Creme	0	Sopal Reiniger Firma Ecolab	230	Reiniger Neodisher allgem.Caraform20kg	40
Reinig. Instrum. Thermosept RKA 10Kg	900	Reiniger Waschmittel Vollwaschm.10 kg	300	Reiniger La-boclean FLA 200l	400
Reinig. Instrum. Thermosept RKN zym 10kg	1110	Reiniger Neodisher allgem.Caraform20kg	20	Reiniger Instrum. Thermosept 10Lkg	1360
Produkt	Menge [VE]	Produkt	Menge [VE]	Produkt	Menge [VE]
Reinig. Karacho 10L	180	Reiniger Neodisher Alkal. 10L	20	Reiniger Fleckentf. StainEx2Farbe, Wachs	0
Reinig. Neodisher Desinf. Septo 3000 2L	110	Reiniger Instrum. Thermosept 10Lkg	1230	Reinig. Grund Spülm. Suma Strip K9 10kg	10

Tabelle 8.1: Verbrauchsmengen der untersuchten Produkte UKF

2006		2007		2008	
Produkt	Menge [VE]	Produkt	Menge [VE]	Produkt	Menge [VE]
Reinig. Sanitär Into 1L o. Duftstoffe	27	Reiniger Fleck-entf. StainEx2Farbe, Wachs	0	Neodisher N 10l	20
reinig. Suma Forte Plus L54 600l k.Re.	0	Reinig. Grund Spülm. Suma Strip K9 10kg	10	NEODISHER FT, 25 KG	150
Reinig. Suma star D1 10l Handgeschirrspül	100	Neodisher N 10L	10	Neodisher Fla 10l / 14,2 kg	30
Reinig. Suma Strip K9 10kg f. Geschirr	70	Neodisher FT, 25 KG, Dr. Weigert	100	Neodisher Bio-klar 10l Klar-spüler	60
Reinig. Tana tanet Allzweck AZ 70C Konz. 2L Btl.	120	Neodisher FLA 10L	10	Lippen Pflege-stift	0
Reiniger 3000 Swirl 1kg	60	Reinig. neodisher BioKlar 10L	60	Hautschutz Stoko protect Plus	153,4
Reinigungstabletten f. Jura Impressa E55	0	Lippen Pflege-stift	0	Desderman pure 500ml -20	12,5
Seife weiß Sapor-Mühlenseife 85/86	0	Hautschutz Stoko protect Plus	136,2	Dr. Weigert neodisher brilliant clean	0
Sterillium 500ml	15	Suma Base free M4	0	Händedesinfekt. Test farbstoff u. parfumfr	0

Tabelle 8.1: Verbrauchsmengen der untersuchten Produkte UKF

2006		2007		2008	
Produkt	Menge [VE]	Produkt	Menge [VE]	Produkt	Menge [VE]
Verdampferreiniger 8863054		Seife weisse Sapor- Mühlenseife 85/86	0	Kodan Tinktur forte gefärbt	-1,5
Waschmittel Vollwaschmit- tel 10 kg	240	Reiniger Neo- disher Medizym 220 kg	220	Küche Entkal- ker Tabl. Jura	0
Entkalkungstabletten f.Jura Impressa E55	0	Reiniger Neo- disher Desinf. 2L	84	Küche Reiniger Swirl 3000	70
Fleckenentf. Stain Ex2 Farbe, Wachs usw.	0	Reiniger La- boclean FLA 200l	400	Küche Reinig- Tabl. Jura Imp	0
Hautschutz Stoko protect + 100ml Tube	123,7	Reiniger flüssig Spezialreiniger 1	12	Nachfüllflasche Diversey Lever	0
Incidin Perfekt 6l	30	Reiniger Attack Plus 2x5l	20	Neodisher MA 10 kg	10
Octenisept 1000ml (10)	87,05	Reinig.Kalklöser D5.6/Suma cit 6 Fl.	6	Neutralisator Neodisher N 8,1 l 12kg	24
Promanum N 500ml (20)	7	Neodisher bril- liant clean	0	Perform 900g Dose	8,1
Spitacid AS 500ml (24)	0	Küche Reinig- Tabl. Jura Imp	0	Prontosan Wundspülung 350ml	1,05
		Küche Reiniger Swirl 3000	50	Reinig. neodis- her Polyklar 200kg Klarsp.	400

Tabelle 8.1: Verbrauchsmengen der untersuchten Produkte UKF

2006		2007		2008	
Produkt	Menge [VE]	Produkt	Menge [VE]	Produkt	Menge [VE]
		Küche Entkal- ker Tabl. Jura	0	Reiniger Neo- disher BioKlar 10	20
		gesperrt Rei- nig.Summa Strip K9	10	Skinman clear 500ml -24	20
		gesperrt Rei- nig.Summa RinseA 5	50	Softa-Man acu- te 500ml -20	-29
				Softa-Man pure 500ml -20	13
				Sterillium clas- sic pure 500	14,5
				Suma Lima Va- rio L 40028	0
				SUMA Vario L 40028	0

Tabelle 8.2: Zuordnung der Artikel des UKF zu den Kategorien

Artikel	Duftstoffe	Kategorie
Reinig. Alkohol SR13 1L	ja	Boden
Reinig. Alkohol SR13C Konz. 2L Btl.	ja	Boden
Reinig. Alkohol SR13C Konz. 2L Fla.	ja	Boden
Reinig. Dispersion Lodan Star 5l	ja	Boden
Reinig. Grundreiniger Linax 10l	ja	Boden
Reinig. Kraft.SupercleanC 2l Konz. Btl.	ja	Boden
Reinig. Kraft.SupercleanC 2l Konz. Fla.	ja	Boden
Reinig. Seifen Satine brillant plus 2L	ja	Boden
Reinig. Universal Karacho 10l	ja	Boden
Reinig. Unterhalt Torvan Konzentrat 10l	ja	Boden

Tabelle 8.2: Zuordnung der Artikel des UKF zu den Kategorien

Artikel	Duftstoffe	Kategorie
Reinig. Wischpflege Gloss X-Press Plus1L	ja	Boden
Reinig. Wischpflege Gloss X-Press plus5L	ja	Boden
Reinig. Gemstar Laser 5L Dispersion	nein	Boden
Reinig. Parkettpflege o.Lösungsmittel 1L	nein	Boden
Reinig. Karacho 10L	nein	boden
Buraton 10F 5L S&M 10.04636-21	ja	Desinfektion
Extran MA01 Alkal.2,5L Instrumentenrein.	ja	Desinfektion
Incidin Plus YA3N 2L (3)	ja	Desinfektion
Incidin Plus YA6 6L	ja	Desinfektion
Sekusept plus 2L (4)	ja	Desinfektion
Sekusept Plus SA6 6L	ja	Desinfektion
Terralin Liquid 1L (10)	ja	Desinfektion
Gigasept FF 2L (5)	ja	Desinfektion
Reinig. Desinf. Apesin AP3 100x60ml	ja	Desinfektion
Sterillium 500ml	ja	Desinfektion
Sterillium 500ml	ja	Desinfektion
Incidin Perfekt 6l	ja	Desinfektion
Promanum N 500ml (20)	ja	Desinfektion
Reinig. Instrum. Thermosept NKZ 10 kg	nein	Desinfektion
Reinig. Instrum. Thermosept NKZ 5 L	nein	Desinfektion
Reinig. Instrum. Thermosept NKZ 30kg	nein	Desinfektion
Reinig. Instrum. Thermosept RKF 5 L	nein	Desinfektion
Reinig. Instrum. Thermosept RKF 30kg	nein	Desinfektion
Reinig. Instrum. Thermosept RKI 10kg Pul	nein	Desinfektion
Reiniger Instrum. Thermosept RKI	nein	Desinfektion
Rotasept -INT- 2L (5)	nein	Desinfektion
Sensiva Händedesinfektion 450 ml (20)	nein	Desinfektion
Sensiva Händedesinfektion 450 ml (20)	nein	Desinfektion
Reinig. Desinf. Apesin 100 200x20g	nein	Desinfektion
Reinig.Suma Bac D10 10l Desinfektion	nein	Desinfektion
Softasept N Farblos 1L (10)	nein	Desinfektion
Softasept N Farblos 250ml (20)	nein	Desinfektion
Spitacid AS 24 500ml	nein	Desinfektion

Tabelle 8.2: Zuordnung der Artikel des UKF zu den Kategorien

Artikel	Duftstoffe	Kategorie
Octenisept 1000ml (10)	nein	Desinfektion
Octenisept 250ml (10)	nein	Desinfektion
Octenisept 250ml mit Sprühkopf (10)	nein	Desinfektion
Octenisept 450ml (20)	nein	Desinfektion
Spitacid AS 24 500ml (24)	nein	Desinfektion
Desderman pure 500ml -20	nein	Desinfektion
Händedesinfekt.Test farbstoff u.parfumfr	nein	Desinfektion
Kodan Tinktur forte gefärbt	nein	Desinfektion
Prontosan Wundspülung 350ml	nein	Desinfektion
Skinman clear 500ml -24	nein	Desinfektion
Softa-Man acute 500ml -20	nein	Desinfektion
Softa-Man pure 500ml -20	nein	Desinfektion
Sterillium classic pure 500	nein	Desinfektion
Baby Creme Bad Bübchen 400 ml	ja	Körperpflege
Baby Puder 100g	ja	Körperpflege
Baby Shampoo Bübchen 400ml	ja	Körperpflege
Baby Wundschutzcreme Tube 100ml	ja	Körperpflege
Baby Zartcreme Tube 100ml	ja	Körperpflege
Hautpflege Silonda 500ml	ja	Körperpflege
Reinig. Seifen Satine brillant 1L Btl.	ja	Körperpflege
Waschlotion Esemtan 450ml	ja	Körperpflege
Waschlotion f. Patienten Octenisan 150ml	ja	Körperpflege
Waschlotion f. Patienten Octenisan 450ml	ja	Körperpflege
Waschlotion Lifosan Soft 500 ml	ja	Körperpflege
Waschlotion Lifosan Soft 5L	ja	Körperpflege
Waschlotion Sensiva 450ml	ja	Körperpflege
Waschlotion Sensiva 450ml	ja	Körperpflege
Waschlotion Seraman Medical 500ml	ja	Körperpflege
Waschlotion Seraman Medical 6L	ja	Körperpflege
Hautschutz Stoko protect Plus	ja	Körperpflege
Hautschutz Stoko protect + 100ml Tube	ja	Körperpflege
Baby Öl 1000ml	nein	Körperpflege
Baby Öl 200ml	nein	Körperpflege

Tabelle 8.2: Zuordnung der Artikel des UKF zu den Kategorien

Artikel	Duftstoffe	Kategorie
Hautpflege Lindesa Acid 250ml	nein	Körperpflege
Hautpflege Stokolan unpaf. 100ml Tube	nein	Körperpflege
Hautschutz Excipial protect 50 ml Tube	nein	Körperpflege
Rasierschaum 200ml	nein	Körperpflege
Reinig. Handspülmittel 10L	nein	Körperpflege
Reinig. Handspülmittel 1L	nein	Körperpflege
Duschbad Hair&Body 400x20ml	nein	Körperpflege
Pilca-Med Creme	nein	Körperpflege
Lippen Pflegestift	nein	Körperpflege
Seife weiß Sapor-Mühlenseife 85/86	nein	Körperpflege
Seife weisse Sapor-Mühlenseife 85/86	nein	Körperpflege
Reinig. Allzweck AZ 70C Konz. 2L Fla.	ja	Oberflächen
Reiniger Allzweck AZ 70C	ja	Oberflächen
Reinig. Automaten Neomat Star Plus 10L	ja	Oberflächen
Reinig. Essig Green Care Nr. 3 1L	ja	Oberflächen
Reinig. Scheuermilch Ecofix Fl. 1kg	ja	Oberflächen
Reinig. Scheuermilch R7Creme 16Fl x 0,5l	ja	Oberflächen
Reinig. Teppich Tapi Extract 5L	ja	Oberflächen
Sopal Reiniger Firma Ecolab	ja	Oberflächen
Reinig. Allzweck Sopal 10 l	ja	Oberflächen
Reinig. Allzweck Sopal Nachfüllflasche	ja	Oberflächen
Sopal Reiniger Firma Ecolab (Kanister)	ja	Oberflächen
Sopal Schonreiniger 1 Liter	ja	Oberflächen
Sopal von Ecolab	ja	Oberflächen
Reinig. Tana tanet Allzweck AZ 70C Konz. 2L Btl.	ja	Oberflächen
Extran MA02 Neutr.2,5L Instr.reiniger	nein	Oberflächen
Kabelreiniger Cable Care 100ml	nein	Oberflächen
Laborreiniger (S+M) 10kg	nein	Oberflächen
Laborreiniger (S+M) 800g	nein	Oberflächen
Laborreiniger S&M flüssig 2L	nein	Oberflächen
Laborreiniger Edisonite 5kg	nein	Oberflächen
Pflegeschaum 400ml	nein	Oberflächen
Reinig. Backofenspray	nein	Oberflächen

Tabelle 8.2: Zuordnung der Artikel des UKF zu den Kategorien

Artikel	Duftstoffe	Kategorie
Reinig. Geruchsentferner 500ml	nein	Oberflächen
Reinig. Glas Spiritus Green Care Nr. 4 10L	nein	Oberflächen
Reinig. Glas Spiritus Green Care Nr. 4 1L	nein	Oberflächen
Reiniger Fleckentf.StainEx2Farbe,Wachs	nein	Oberflächen
Fleckenentf. Stain Ex2 Farbe, Wachs usw.	nein	Oberflächen
Reiniger Laboclean FLA 200l	nein	Oberflächen
Reiniger flüssig Spezialreiniger 1	nein	Oberflächen
Reiniger Attack Plus 2x5l	nein	Oberflächen
Reinig.Kalklöser D5.6/Suma cit 6 Fl.	nein	Oberflächen
Reinig. Sanitär Energy Into 1L	ja	Sanitär
Reinig. Sanitär Energy Into 1L	ja	Sanitär
Reinig. Sanitär Into 10L	ja	Sanitär
Reinig. Sanitär Into 1L	ja	Sanitär
Reiniger Sanitär Into 1L	ja	Sanitär
Reinig. Sanitär Into Top Konzentrat 1L	ja	Sanitär
Reinig. Sanitär Into Top Konzentrat 5L	ja	Sanitär
Reinig. Sanitär Into 1L o. Duftstoffe	nein	Sanitär
Reinig. Geschirrspültabs LH34 60 Stück	ja	Spülmittel
Reinig. Steckbeck.Klarspüler Doyen SK22E	ja	Spülmittel
Reinig.Suma star D1 10l Handgeschirrspül	ja	Spülmittel
Reinig. Geschirrspülsalz 2kg	nein	Spülmittel
Reinig. Neodisher alkal. Dekonta 200kg	nein	Spülmittel
Reinig. Neodisher Entkalker flüs.BU 12kg	nein	Spülmittel
Reinig. Neodisher Geschirr Alka 240 25kg	nein	Spülmittel
Reinig. Neodisher Klarsp. Mediklar 200kg	nein	Spülmittel
Reinig. Neodisher Pflege LM2 20L	nein	Spülmittel
Reinig. Neodisher Pflege Spray 400ml	nein	Spülmittel
Reinig. Neodisher saurer Reiniger N 5L	nein	Spülmittel
Reinig. Rational Klarspüler 10kg	nein	Spülmittel
Reinig. Rational Spezialreiniger 507121	nein	Spülmittel
Reinig.Suma Calc D5 10l Kalklöser	nein	Spülmittel
Reinig.Suma Crystal A8 20l Klarspüler	nein	Spülmittel
Reinig.Suma Crystal A8 200l Klarspüler	nein	Spülmittel

Tabelle 8.2: Zuordnung der Artikel des UKF zu den Kategorien

Artikel	Duftstoffe	Kategorie
Reinig.Suma Des T30 200l Hyg+Bleich.k.Re	nein	Spülmittel
Reiniger Suma Des T30	nein	Spülmittel
Reinig.Suma Force D3.5 10l Fettlöser	nein	Spülmittel
Reinig.Suma Force D3.5 10l Safepack	nein	Spülmittel
Reinig.Suma Grill D9 2x5l Grillreinig	nein	Spülmittel
Reinig.Suma Inox D7.1 750ml Edelstahlpf.	nein	Spülmittel
Reinig.Suma Lima L3 20l Geschirreinig.	nein	Spülmittel
reinig.Suma Rinse A5 200l Klarsp.k.Re.	nein	Spülmittel
Reinig.Suma Rinse A 5 10l Klarspüler	nein	Spülmittel
Reinig.Suma Rinse A 5 20l Klarspüler	nein	Spülmittel
Reinig.Suma Rinse A 5 600l Klarspüler	nein	Spülmittel
reinig.Suma Rinse A5 600l Klarsp. k.Re.	nein	Spülmittel
Reinig.Suma Select A7 200l Klarspüler	nein	Spülmittel
Reinig. Entschäumer f. Automaten 5L	nein	Spülmittel
Reinig.Suma Tera L56 200l f.Geschirr	nein	Spülmittel
Reiniger Neodisher allgem.Caraform20kg	nein	Spülmittel
Reiniger Neodisher Alkal. 10L	nein	Spülmittel
Reiniger Instrum. Thermosept 10Lkg	nein	Spülmittel
Reinig. Grund Spülm. Suma Strip K9 10kg	nein	Spülmittel
Neodisher N 10L	nein	Spülmittel
Neodisher FT / 25 KG	nein	Spülmittel
Neodisher FT, 25 KG, Dr. Weigert	nein	Spülmittel
Neodisher FT, 25 KG	nein	Spülmittel
Neodisher FLA	nein	Spülmittel
Neodisher FLA 10L	nein	Spülmittel
Neodisher FLA Spülmittel 10 l 14,20kg	nein	Spülmittel
Reinig. neodisher BioKlar 10 L	nein	Spülmittel
Reinig. neodisher BioKlar 20 kg	nein	Spülmittel
Reinig. Instrum. Thermosept RKA 10Kg	nein	Spülmittel
Reinig. Instrum. Thermosept RKN zym 10kg	nein	Spülmittel
Reinig. Neodisher Desinf. Septo 3000 2L	nein	Spülmittel
reinig.Suma Forte Plus L54 600l k.Re.	nein	Spülmittel
Reinig.Suma Strip K9 10kg f. Geschirr	nein	Spülmittel

Tabelle 8.2: Zuordnung der Artikel des UKF zu den Kategorien

Artikel	Duftstoffe	Kategorie
Reiniger 3000 Swirl 1kg	nein	Spülmittel
Reinigungstabletten f.Jura Impressa E55	nein	Spülmittel
Verdampferreiniger 8863054	nein	Spülmittel
Entkalkungstabletten f.Jura Impressa E55	nein	Spülmittel
Suma Base free M4	nein	Spülmittel
Reiniger Neodisher Medizym 220 kg	nein	Spülmittel
Reiniger Neodisher Desinf. 2L	nein	Spülmittel
Neodisher brilliant clean	nein	Spülmittel
Küche Reinig-Tabl. Jura Imp	nein	Spülmittel
Küche Reiniger Swirl 3000	nein	Spülmittel
Küche Entkalker Tabl. Jura	nein	Spülmittel
gesperrt Reinig.Suma Strip K9	nein	Spülmittel
gesperrt Reinig.Suma RinseA 5	nein	Spülmittel
Dr. Weigert neodisher brilliant clean	nein	Spülmittel
Küche Entkalker Tabl. Jura	nein	Spülmittel
Küche Reiniger Swirl 3000	nein	Spülmittel
Küche Reinig-Tabl. Jura Imp	nein	Spülmittel
Neodisher MA 10 kg	nein	Spülmittel
Neutralisator Neodisher N 8,1 l 12kg	nein	Spülmittel
Reinig. neodisher Polyklar 200kg Klarsp.	nein	Spülmittel
Reiniger Neodisher BioKlar 10	nein	Spülmittel
Suma Lima Vario L 40028	nein	Spülmittel
SUMA Vario L 40028	nein	Spülmittel
Reiniger Waschmittel Vollwaschm.10 kg	nein	waschmittel
Waschmittel Vollwaschmittel 10 kg	nein	waschmittel
Nachfüllflasche Diversey Lever	nein	xxk.A.
Perform 900g Dose	nein	xxk.A.

Tabelle 8.3: Verbrauchsmengen der untersuchten Produkte FHK

Name	Hersteller	Kategorie	Menge 2007	Menge 2008
Amosept	Lysoform	Desinfektion	12 Liter	24 Liter
AS 17	Astrein	Sanitär	54 Liter	0 Liter

Tabelle 8.3: Verbrauchsmengen der untersuchten Produkte FHK

Name	Hersteller	Kategorie	Menge 2007	Menge 2008
AS 19	Astrein	Oberflächen	58 Liter	0 Liter
AS 80	Astrein	Sanitär	136 Liter	0 Liter
Chromol	ecolab	Oberflächen	18 Liter	0 Liter
Compaktreiniger 5200	etol	Spülmittel	0 kg	186 kg
Curacid medi- cal spray	Pico medical	Desinfektion	0 Liter	5 Liter
etoli 8500	etol	Spülmittel	0 kg	100 kg
etolit	Allzweckreiniger	Oberflächen	0 kg	100 Liter
etolit Geschirr- spülmittel	etol	Spülmittel	0 kg	40 Liter
etolit Grundrei- niger	etol	Oberflächen	0 kg	10 Liter
etolit GT 200	buzil	Spülmittel	0 kg	20 Liter
GH 1	Grashopper	Boden	36 Liter	0 Liter
GH 11	Grashopper	Spülmittel	314 Liter	80 Liter
GH 123	Grashopper	Spülmittel	17 Liter	12 Liter
GH 15	Grashopper	Oberflächen	42 Liter	24 Liter
GH 32	Grashopper	Spülmittel	20 Liter	0 Liter
GH 33	Grashopper	Spülmittel	650 kg	520 kg
GH 37	Grashopper	Waschmittel	20 kg	0 kg
GH 37	Grashopper	Waschmittel	40 kg	40 kg
GH 38	Grashopper	Desinfektion	60 kg	20 kg
GH 39	Grashopper	Waschmittel	5 kg	0 kg
GH 39	Grashopper	Waschmittel	20 kg	30 kg
GH 9	Grashopper	Boden	12 Liter	0 Liter
Handwaschseife	Tork	Körperpflege	54 Liter	84 Liter
Into action Gel	ecolab	Sanitär	136 Liter	75 Liter
neodisher SBR	ecolab	Spülmittel	5 Liter	0 Liter
Neomat Star Plus	ecolab	Boden	16 Liter	12 Liter
Perclin futur	ecolab	Spülmittel	324 kg	54 kg
Planta clean	buzil	Boden	0 kg	10 Liter

Tabelle 8.3: Verbrauchsmengen der untersuchten Produkte FHK

Name	Hersteller	Kategorie	Menge 2007	Menge 2008
Planta lemon	buzil	Sanitär	0 kg	10 Liter
Planta orange	buzil	Oberflächen	0 kg	10 Liter
Planta soft	buzil	Oberflächen	0 kg	10 Liter
Renolit	ecolab	Oberflächen	109 Liter	10 Liter
Renolit	ecolab	Oberflächen	72 Liter	0 Liter
Schnelldesinfektion	Intromed	Desinfektion	18 Liter	48 Liter
Sirafan Spray	ecolab	Desinfektion	18 Liter	0 Liter
Sterillium	Bode	Desinfektion	13 Liter	12 Liter
Tana SR 13	Tana	Boden	104 Liter	36 Liter
Taski Room Care	Johnson Diversey	Oberflächen	0 Liter	4,5 Liter
Taxat Joker	ecolab	Oberflächen	3 kg	0 kg

8.1.2 Berechnete Duftstoffmengen

Tabelle 8.4: Berechnete Absolutmengen der Duftstoffe auf Kategorien inklusive Parfüm am UKF

	Absolutmenge [kg]			Prozent [%]		
	2006	2007	2008	2006	2007	2008
Boden	1,45	1,62	1,59	24	23	23
Desinfektion	0,44	0,59	0,47	7	8	7
Körperpflege	2,84	2,72	3,23	47	38	46
Oberflächen	0,72	1,11	1,08	12	16	15
Sanitär	0,44	1,11	0,60	7	16	9
Spülmittel	0,20	0,00	0,00	3	0	0

Tabelle 8.5: Berechnete Absolutmengen der Duftstoffe auf Kategorien exklusive Parfüm am UKF

	Absolutmenge [kg]			Prozent [%]		
	2006	2007	2008	2006	2007	2008
Boden	0,91	1,06	0,99	32	34	30
Desinfektion	0,08	0,05	0,04	3	2	1
Körperpflege	1,01	0,99	1,31	35	32	40
Oberflächen	0,67	1,01	0,95	23	32	29
Sanitär	0,00	0,00	0,00	0	0	0
Spülmittel	0,19	0,00	0,00	7	0	0

Tabelle 8.6: Berechnete Absolutmengen der Duftstoffe auf Kategorien inklusive Parfüm an der FHK

	Absolutmenge [kg]		Prozent [%]	
	2007	2008	2007	2008
Boden	0,0524	0,012	28	13
Desinfektion	0,0085	0,0056	5	6
Oberflächen	0,0244	0,0253	13	27
Sanitär	0,0598	0,016	32	17
Spülmittel	0,0314	0,026	17	27
Waschmittel	0,011	0,01	6	11

Tabelle 8.7: Berechnete Absolutmengen der Duftstoffe auf Kategorien exklusive Parfüm an der FHK

	Absolutmenge [kg]		Prozent [%]	
	2007	2008	2007	2008
Boden	0,0384	0,0084	32	12
Desinfektion	0	0	0	0
Oberflächen	0	0,02045	0	28
Sanitär	0,0462	0,015	39	21
Spülmittel	0,0314	0,026	26	36
Waschmittel	0,0025	0,003	2	4

Tabelle 8.8: Häufigkeit der Nennung von Duftstoffen in Produkten der Uniklinik Freiburg (UKF) und Friedrich Husemann Klinik (FHK) sortiert nach der Häufigkeit am UKF im Jahr 2006

Duftstoff	UKF			FHK	
	2006	2007	2008	2007	2008
Parfüm	48	50	52	15	11
Limonen	10	10	8	6	6
Linalool	8	8	7	2	2
Hexylzimaldehyd	7	6	5	2	1
Citronellol	6	4	3	1	0
Lilial	3	4	2	1	0
Amylzimaldehyd	2	4	3	1	1
Coumarin	2	2	1	0	0
Citronellal	2	0	0	1	2
Phenoxyethanol	1	4	4	0	0
A-Isomethylionon	1	2	2	0	0
Benzylsalicilat	1	1	1	0	0
Isoeugenol	1	0	0	1	1
Benzylalkohol	0	3	3	0	0
Geraniol	0	0	0	1	0
Citral	0	0	0	1	2
P-Cymol	0	0	0	1	0

8.2 Produktmessungen

8.2.1 Probenvorbereitung

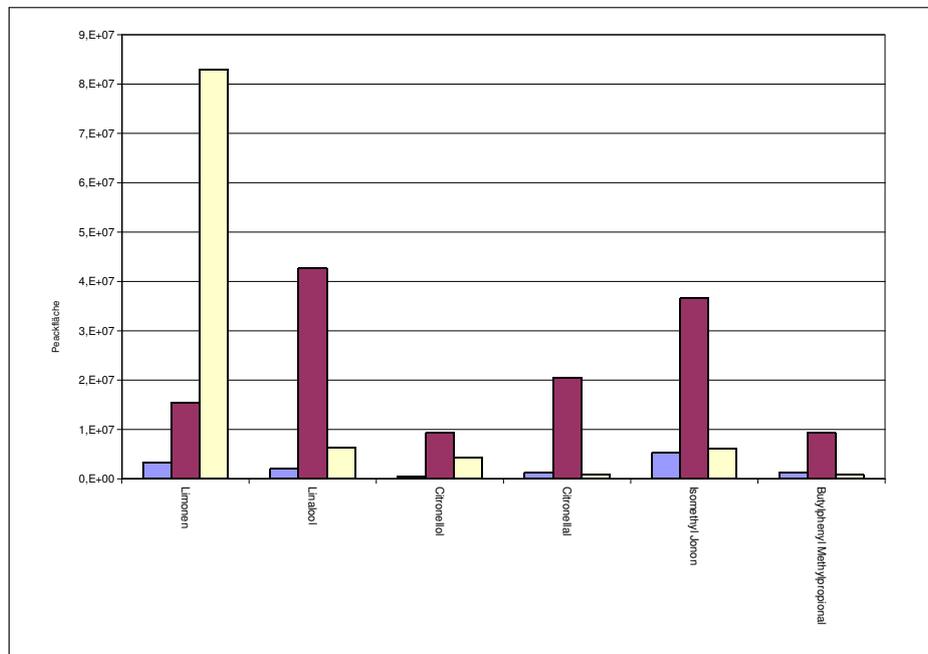


Abbildung 8.1: Ergebnis der SPME Extraktion eines Mix Standards aus dem Headspace mit verschiedenen SPME Phasen. Blau: Carbowax, rot: Polyacrylat, gelb: PDMS

8.2.2 gemessene Konzentrationen der Duftstoffe in den Reingern

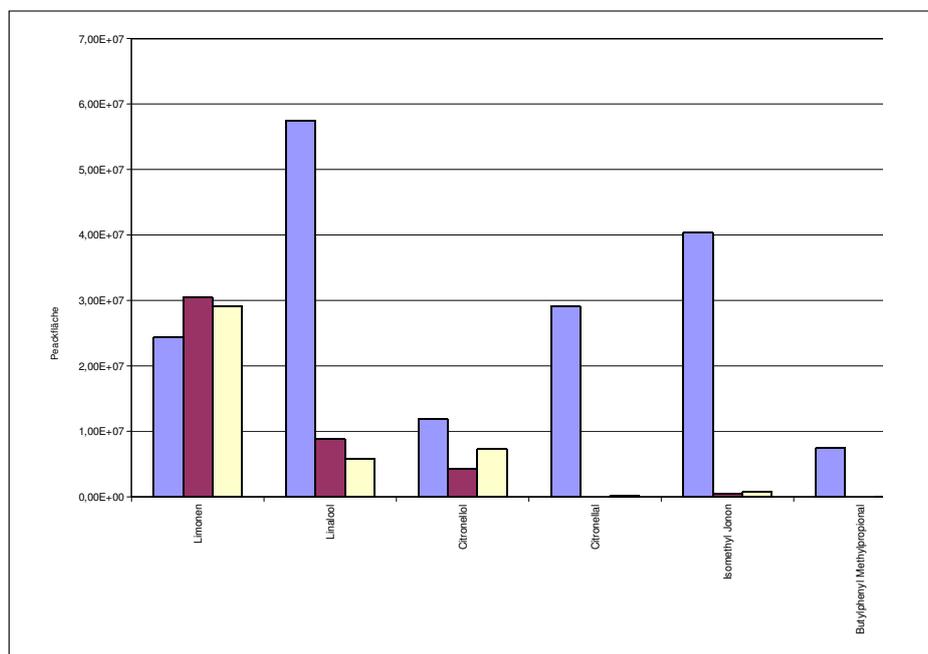


Abbildung 8.2: Ergebnis der SPME Extraktion eines Mix Standards aus dem Headspace mit verschiedenen Agitortemperaturen Blau: 60°C, rot: 80°C, gelb: 100°C

Tabelle 8.9: Gemessene Konzentrationen der Duftstoffe in den Reinigern des UKF in ppm 1

Mittelwerte in ppm	Limonen	Linalool	Citronellal	Citronellol	alpha Jonon	Isoeugenol
Thermosept RKI	6,05	-	-	-	18,99	-
Thermosept RKA (s)	-	-	-	-	-	-
Thermosept RKA (l)	-	-	-	-	-	-
Terralin liquid	11,66	-	-	-	-	-
Tapi Extract	32,18	187,54	23,00	-	78,61	-
SR13C	38,20	426,57	26,17	80,56	66,91	4,56
SR13	136,74	-	-	836,51	1506,04	-
Seraman medical	61,83	143,60	11,74	2481,87	7,96	4,83
Sensiva	-	-	-	1708,37	10,75	-
Sekusept plus	34,41	-	-	11132,49	-	78,21
Satine brilliant pl	511,87	191,00	-	6280,90	42,84	-
Promanum	38,35	-	-	30,64	-	-
Octenisan	-	-	-	-	-	-
Neomat Star Plus	2,30	122,58	-	-	18,99	-
LH34 (s)	-	77,64	-	-	-	-
LH34 (l)	6,64	108,98	-	-	-	-
Into Sanitaer	26,41	305,13	10,37	173,19	1,44	11,26
Incidin Plus YA6	14,26	182,62	-	7825,12	-	102,52
Incidin Perfect	884,90	163,02	124,31	85,42	-	-
Gloss X-Press Plus	1288,03	-	22,93	174,70	6,38	-
Ecofix Scheuermilch	247,47	206,64	-	301,50	65,66	-
Buebchen Shampoo	13,01	517,95	263,79	764,82	908,20	-
Buebchen Cremebad	11,90	288,07	243,54	-	85,03	-
Apesin AP3 (s)	-	-	-	-	45,22	-
Apesin AP3 (l)	-	-	-	-	-	-

Tabelle 8.10: Gemessene Konzentrationen der Duftstoffe in den Reinigern des UKF in ppm 2

Mittelwerte in ppm	Isomethylionon	Butylphenyl thylpropional	Me-	Amylzimtaldehyd	Hexylzimtaldehyd
Thermostept RKI	-	-	-	-	-
Thermostept RKA (s)	-	-	-	-	-
Thermostept RKA (l)	-	-	-	-	-
Terralin liquid	-	-	-	-	-
Tapi Extract	-	372,03	1038,63	-	-
SR13C	-	15,86	128,78	6,67	-
SR13	-	-	128,02	-	-
Seraman medical	-	-	-	-	-
Sensiva	24,15	-	-	94,41	-
Sekusept plus	-	-	250,50	-	-
Satine brilliant pl	-	38,19	162,62	-	-
Promanum	-	-	-	-	-
Octenisan	-	-	-	-	-
Neomat Star Plus	-	-	313,63	-	-
LH34 (s)	-	-	-	-	-
LH34 (l)	-	-	-	-	-
Into Sanitaer	-	-	13,38	-	-
Incidin Plus YA6	-	-	-	-	-
Incidin Perfect	34,40	312,00	-	-	-
Gloss X-Press Plus	-	-	-	-	-
Ecofix Scheuermilch	-	-	-	-	19,21
Buebchen Shampoo	549,72	352,38	-	688,01	-
Buebchen Cremebad	-	-	172,21	26,27	-
Apesin AP3 (s)	-	-	69,69	63,21	-
Apesin AP3 (l)	-	-	-	-	-

8.2.3 Chromatogramme der untersuchten Produkte

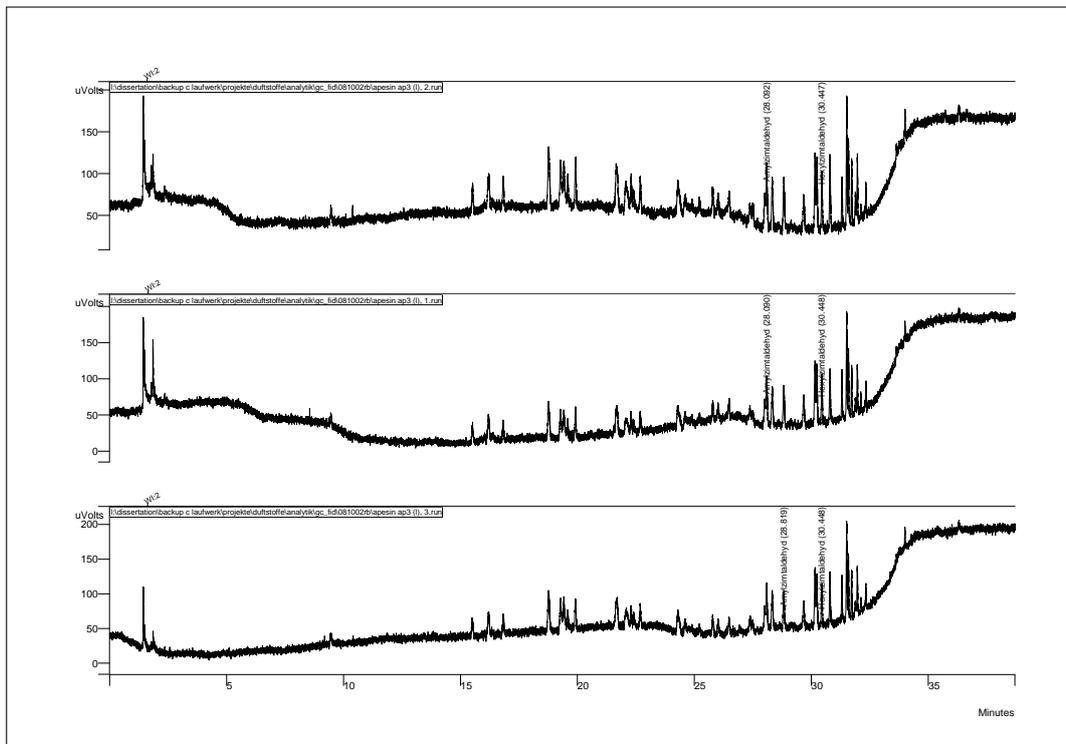


Abbildung 8.3: Chromatogramme der Messungen von Apesin in Wasser gelöst

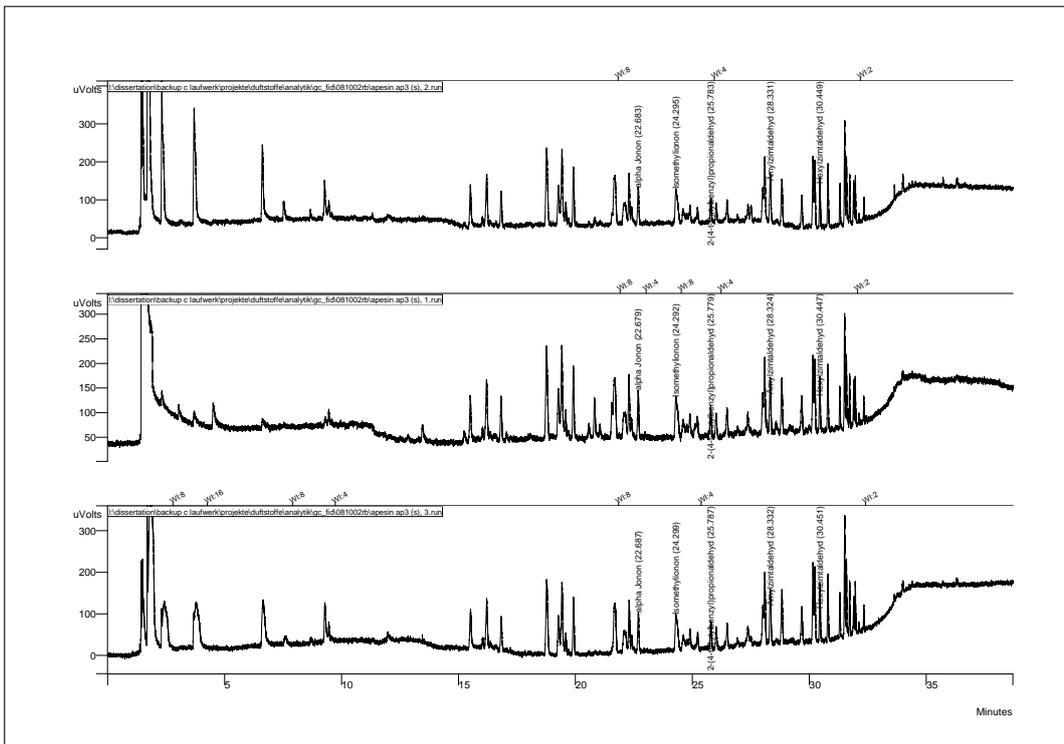


Abbildung 8.4: Chromatogramme der Messungen von Apesin als Pulver

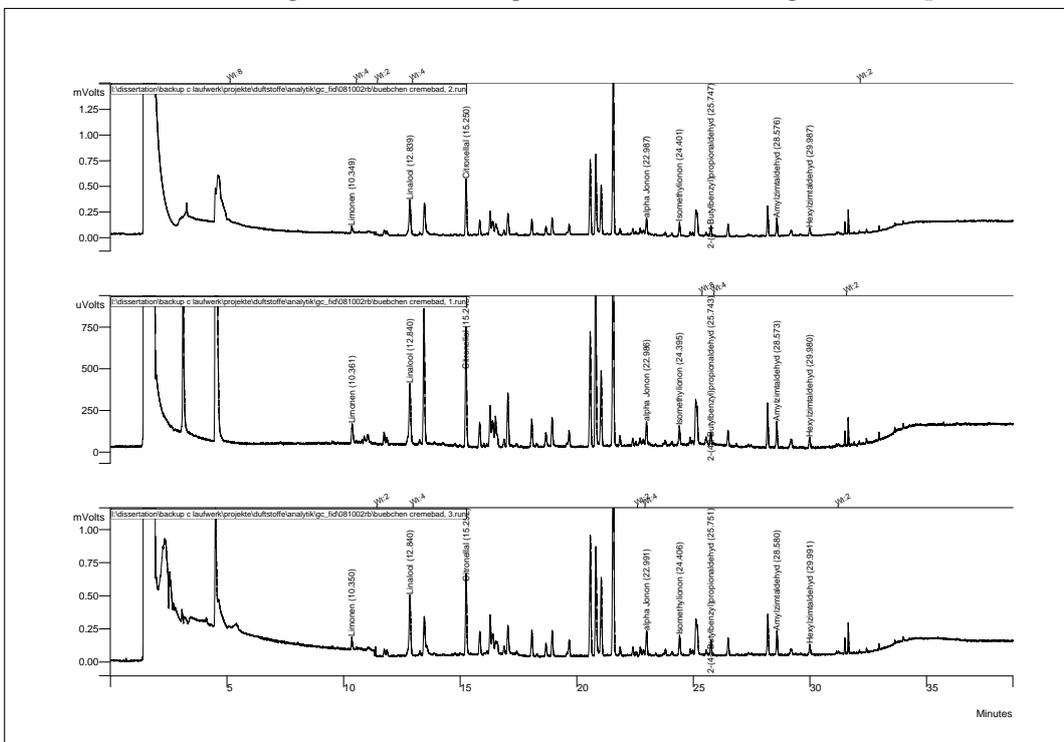


Abbildung 8.5: Chromatogramme der Messungen von Bübchen Cremebad

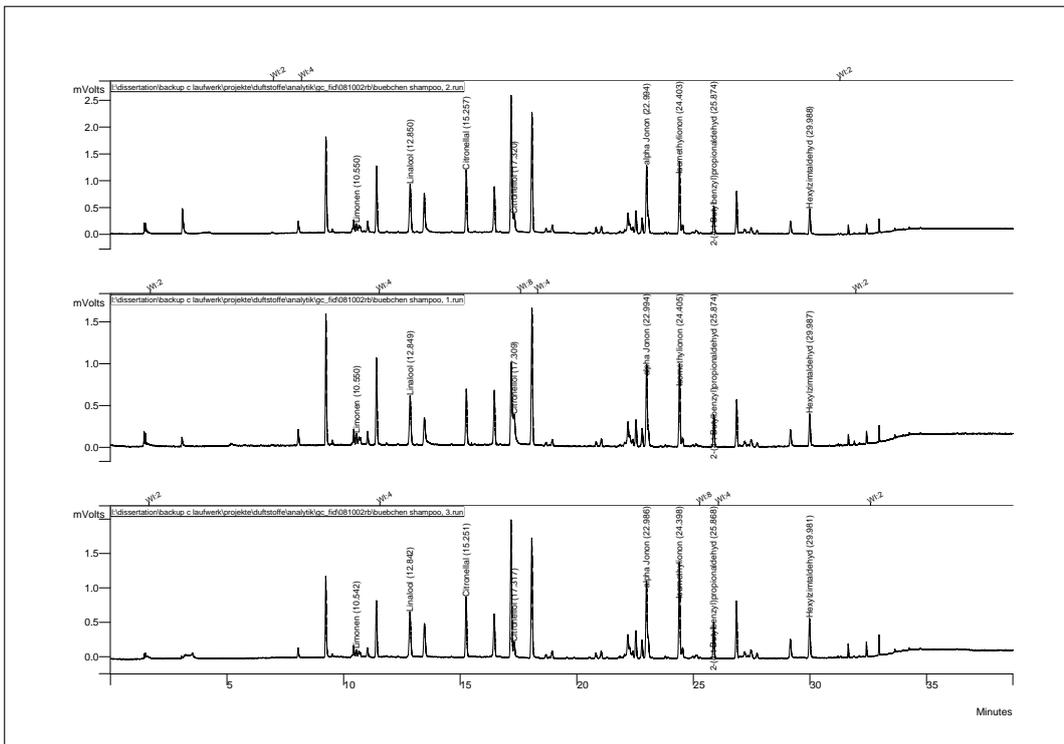


Abbildung 8.6: Chromatogramme der Messungen von Bübchen Shampoo

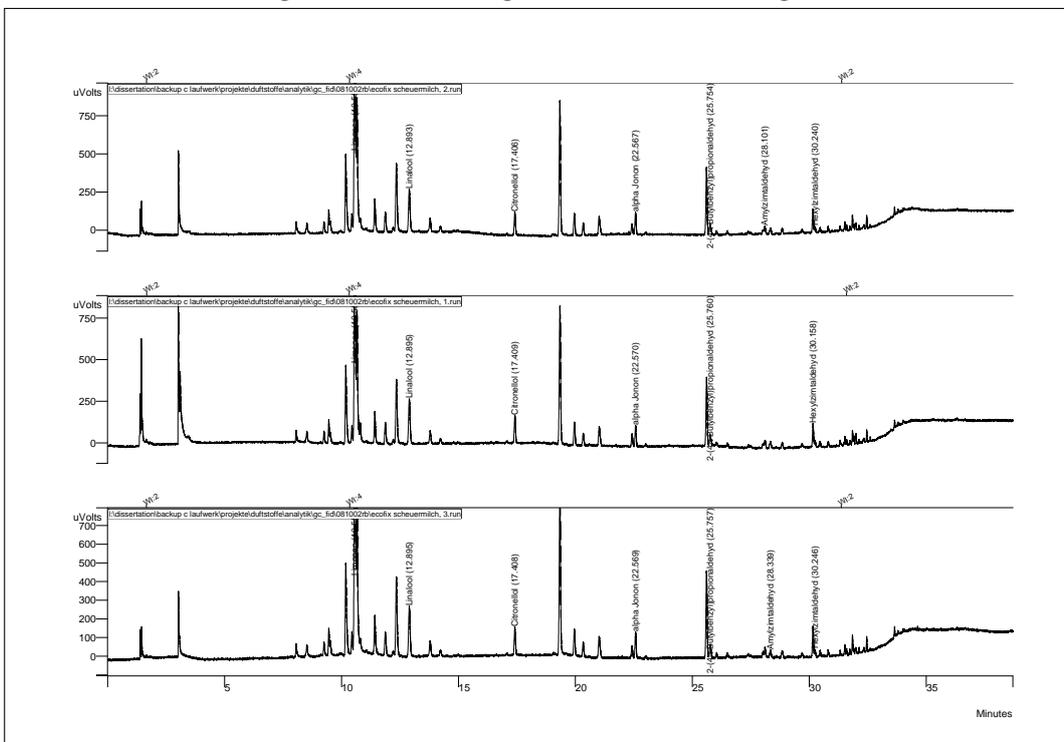


Abbildung 8.7: Chromatogramme der Messungen von Ecofix Scheuermilch

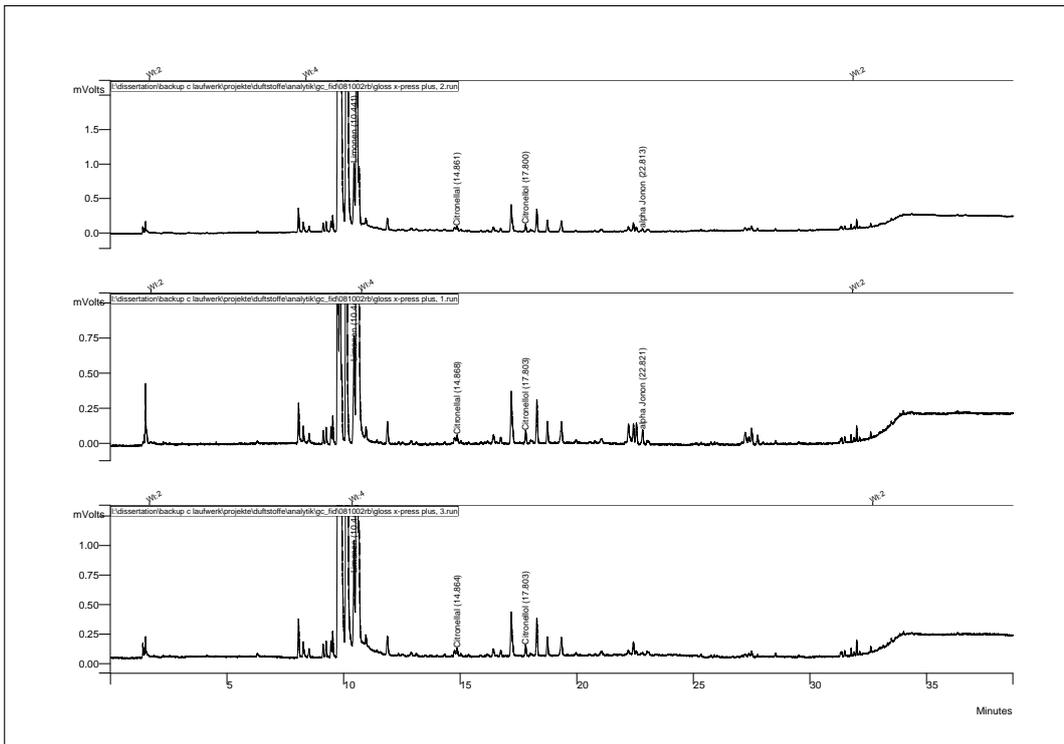


Abbildung 8.8: Chromatogramme der Messungen von Gloss-X-Press

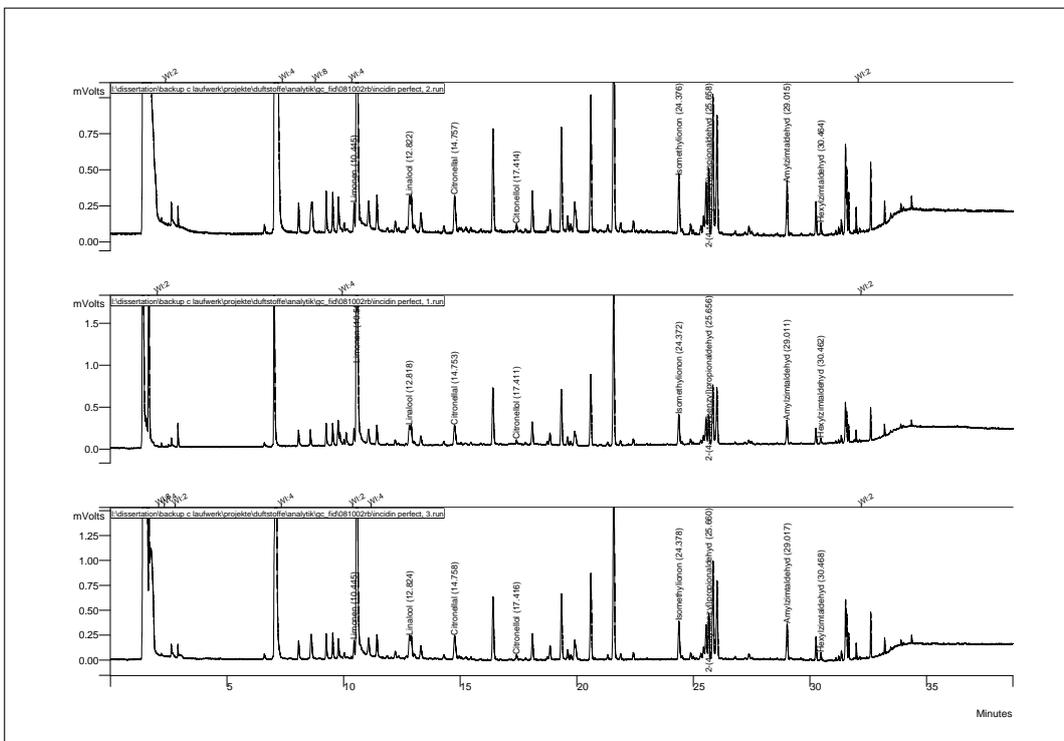


Abbildung 8.9: Chromatogramme der Messungen von Incidin Perfect

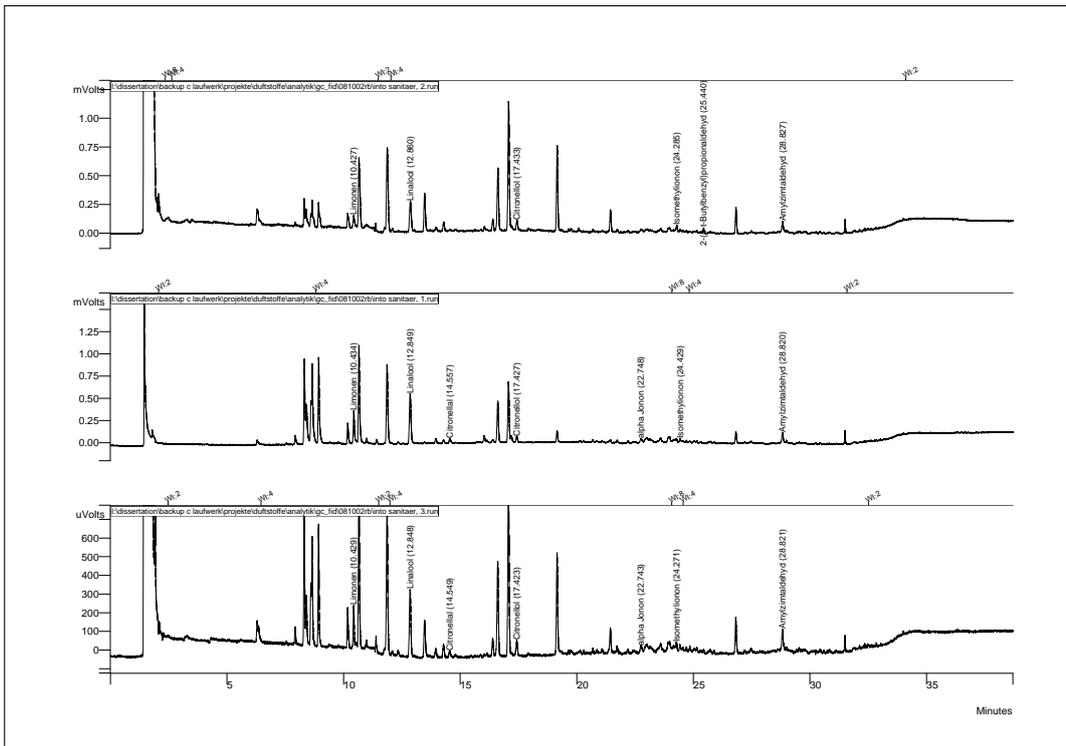


Abbildung 8.10: Chromatogramme der Messungen von Into Sanitär

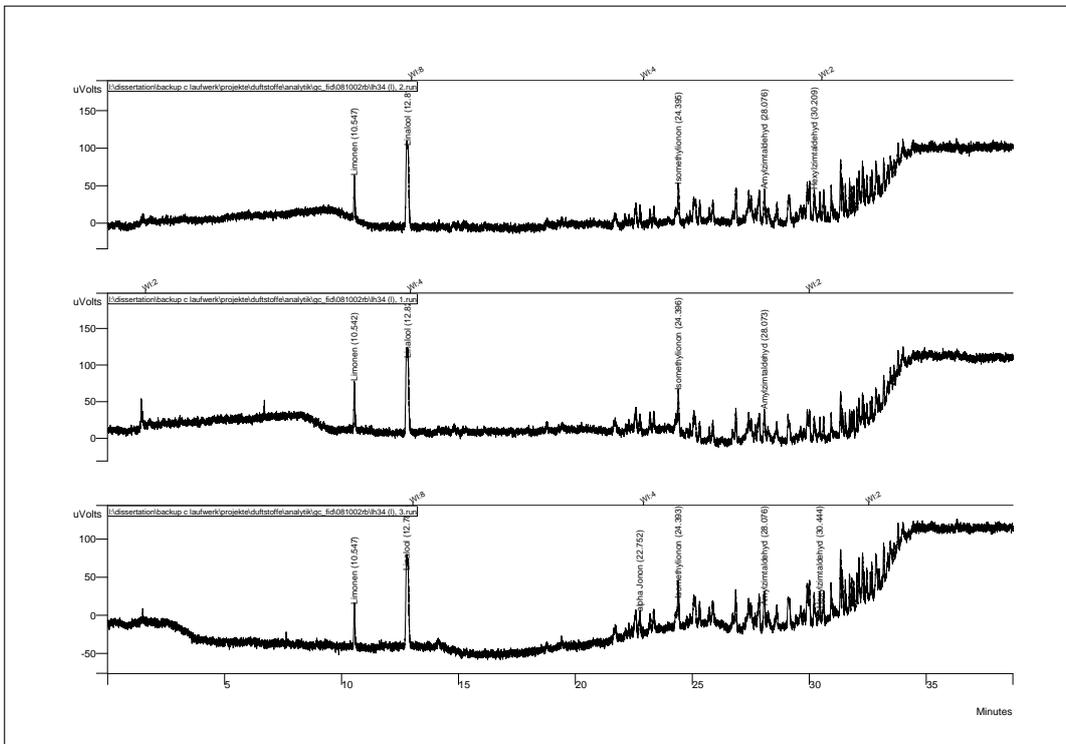


Abbildung 8.11: Chromatogramme der Messungen von LH34 in Wasser gelöst

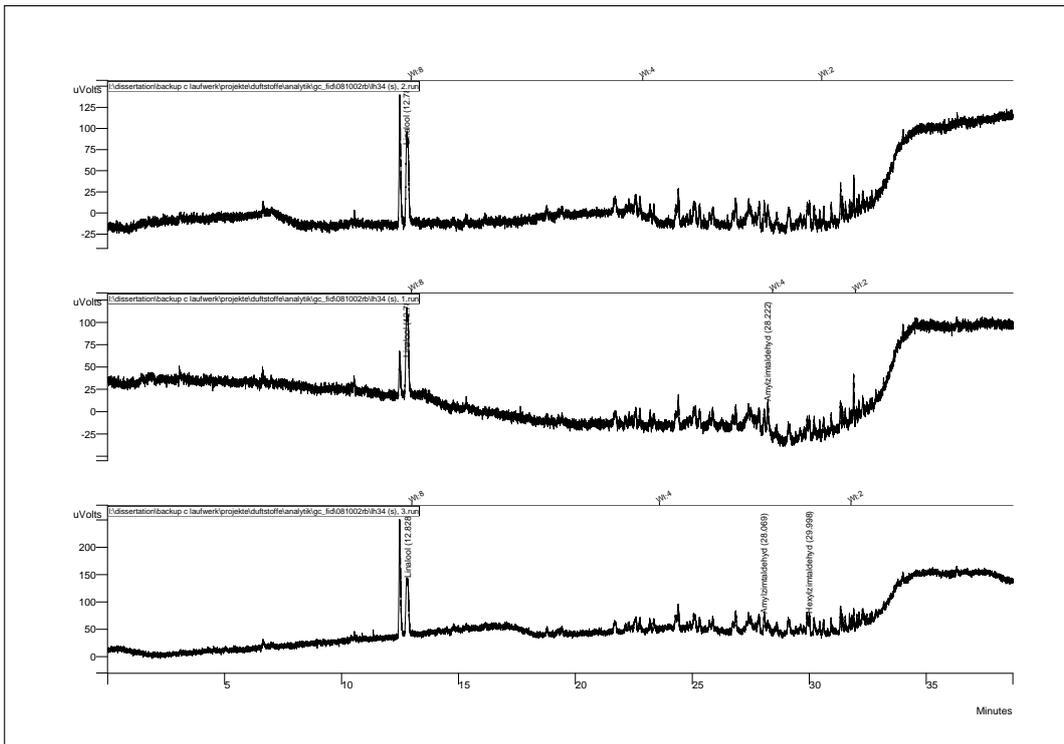


Abbildung 8.12: Chromatogramme der Messungen von LH34 Pulver

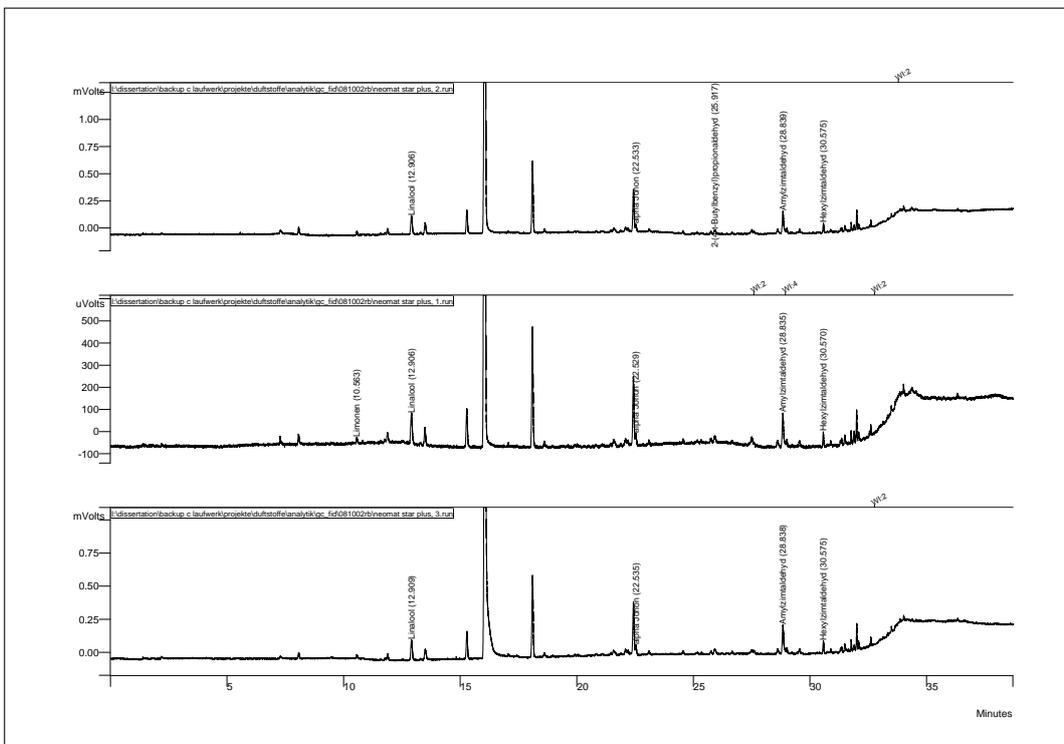


Abbildung 8.13: Chromatogramme der Messungen von Neomat Star

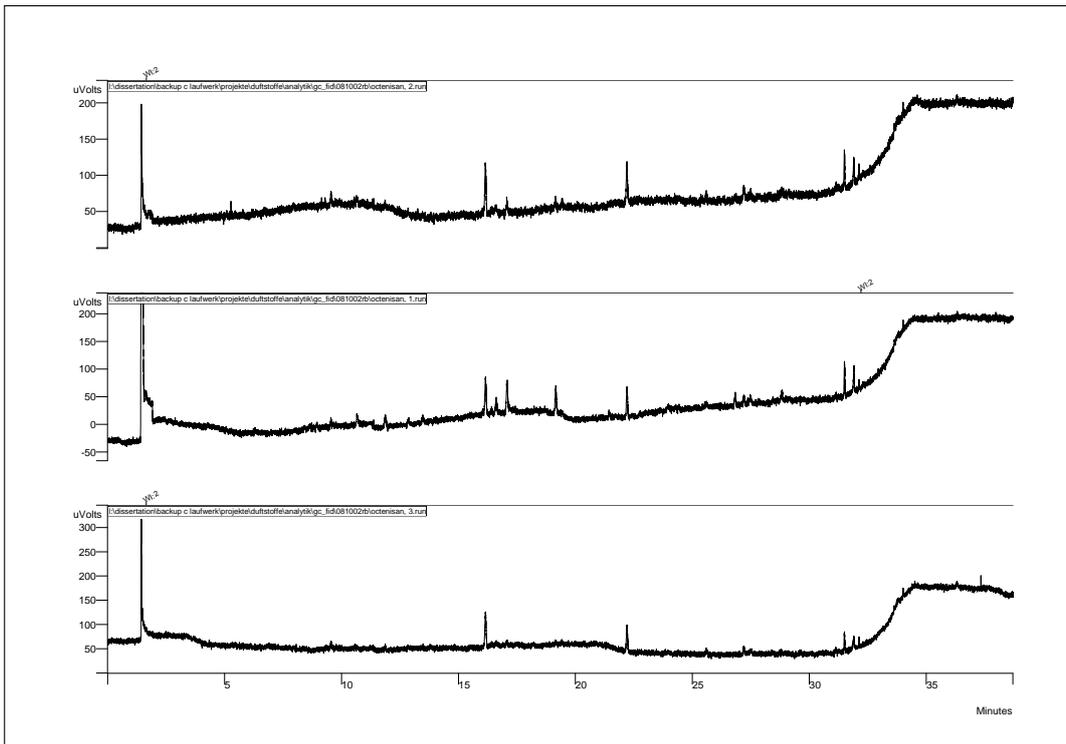


Abbildung 8.14: Chromatogramme der Messungen von Octenisan

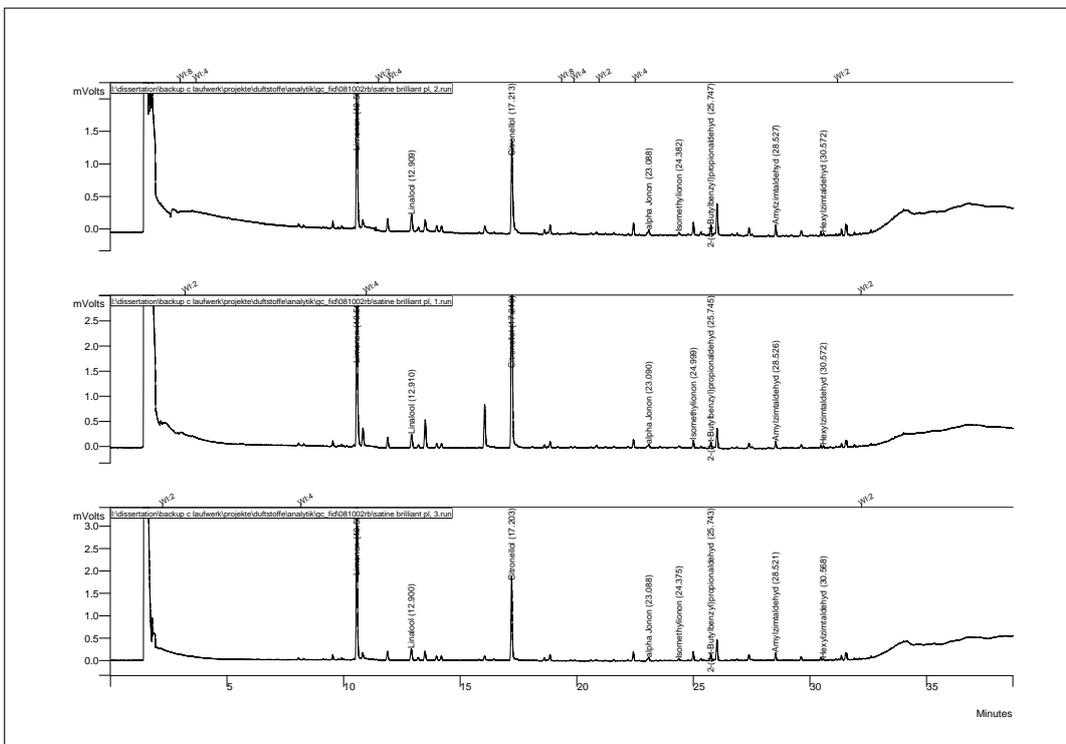


Abbildung 8.15: Chromatogramme der Messungen von Satine Brillant

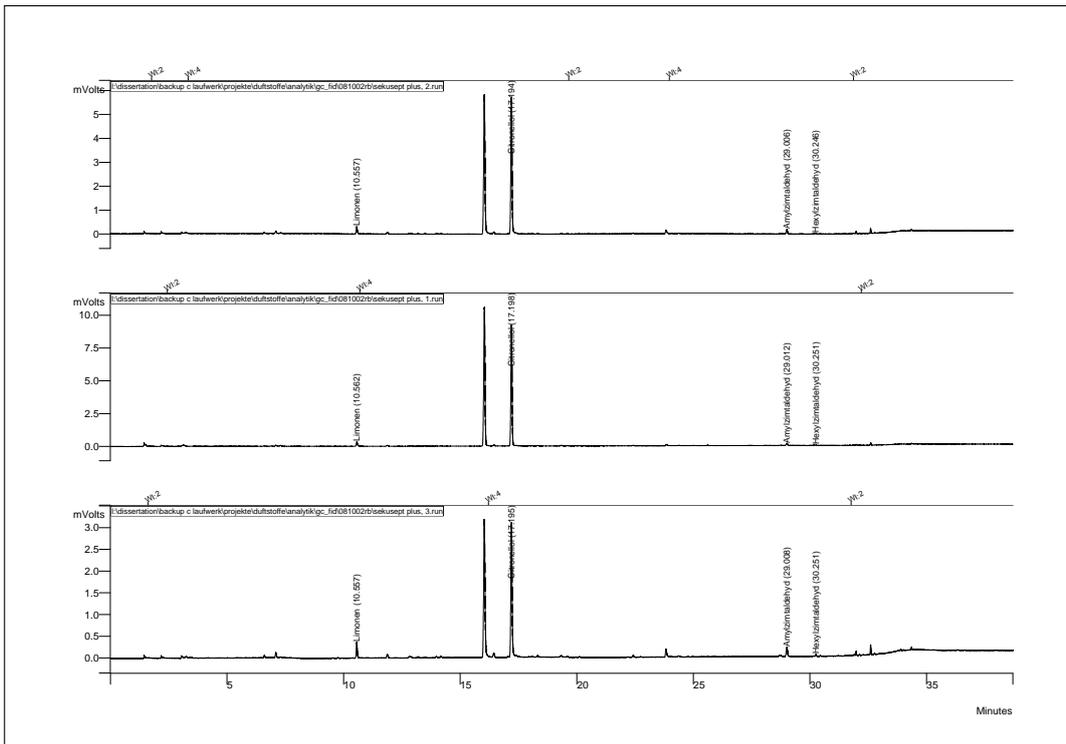


Abbildung 8.16: Chromatogramme der Messungen von Sekusept

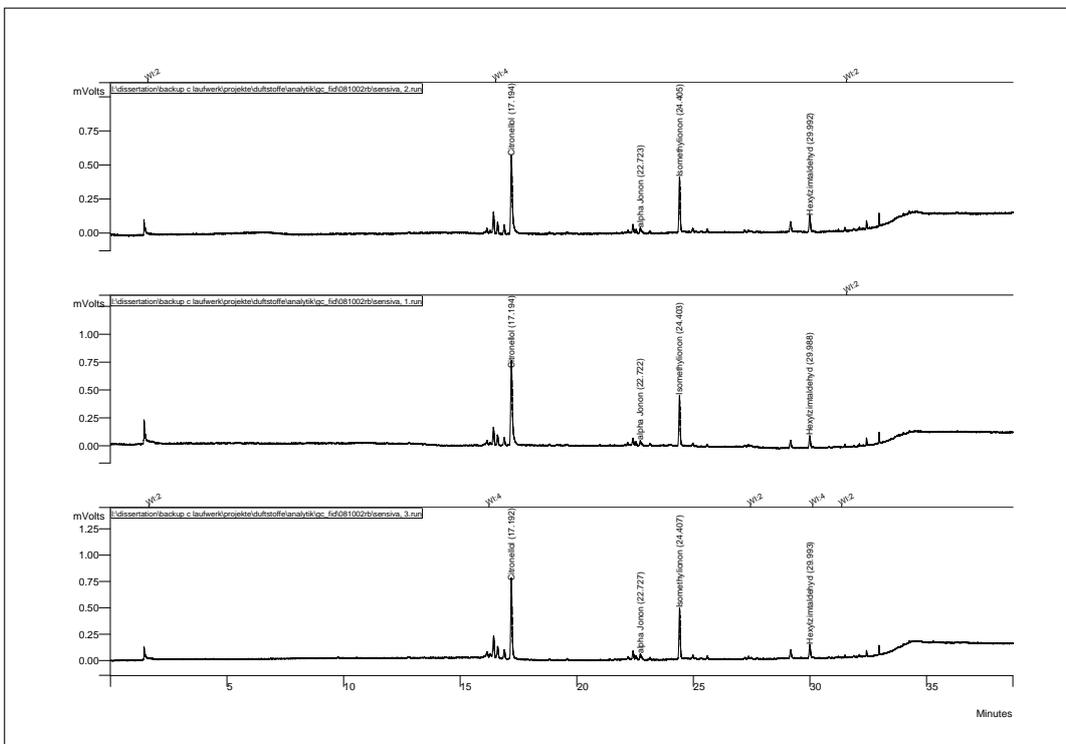


Abbildung 8.17: Chromatogramme der Messungen von Sensiva Waschlotion

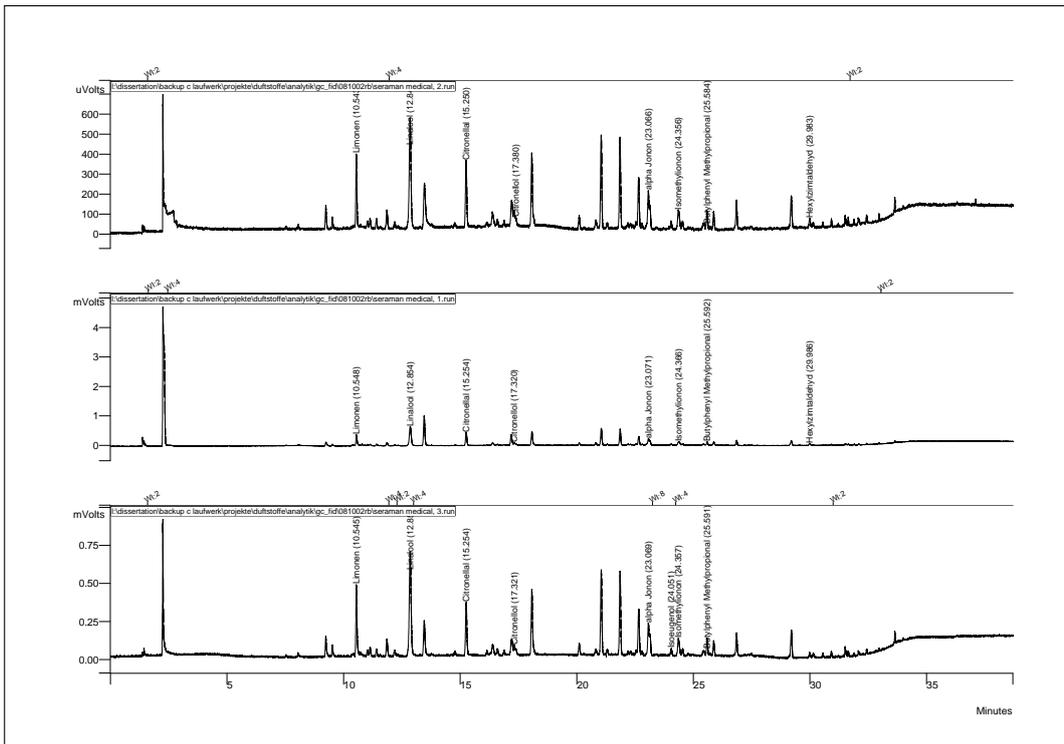


Abbildung 8.18: Chromatogramme der Messungen von Seraman

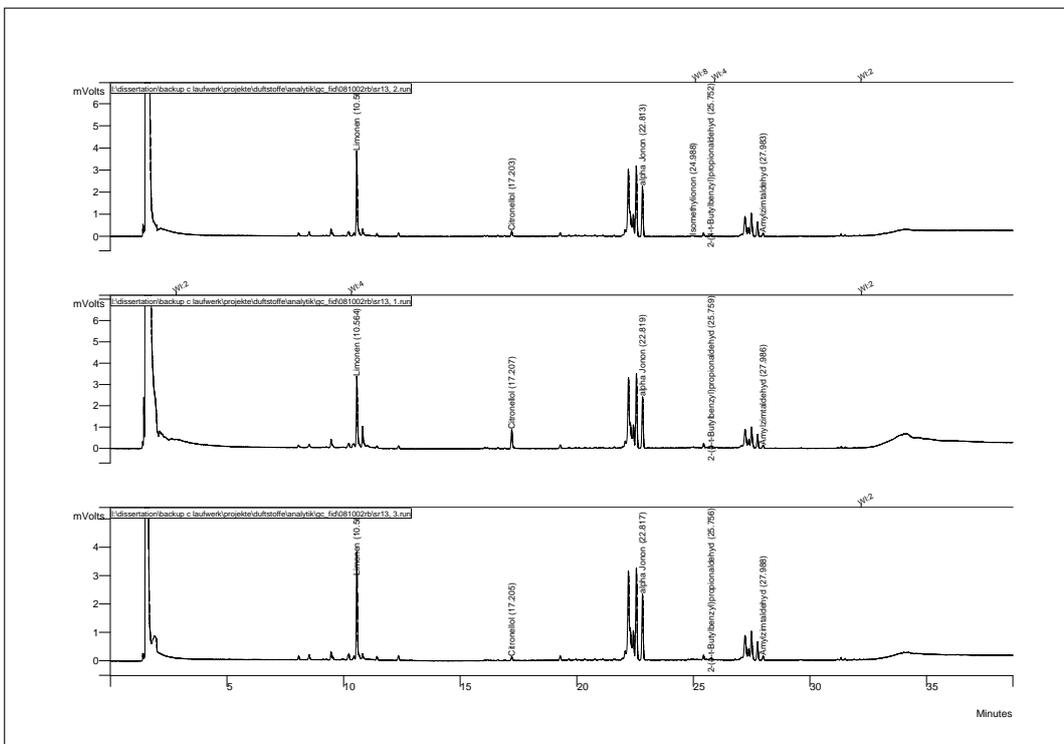


Abbildung 8.19: Chromatogramme der Messungen von SR13

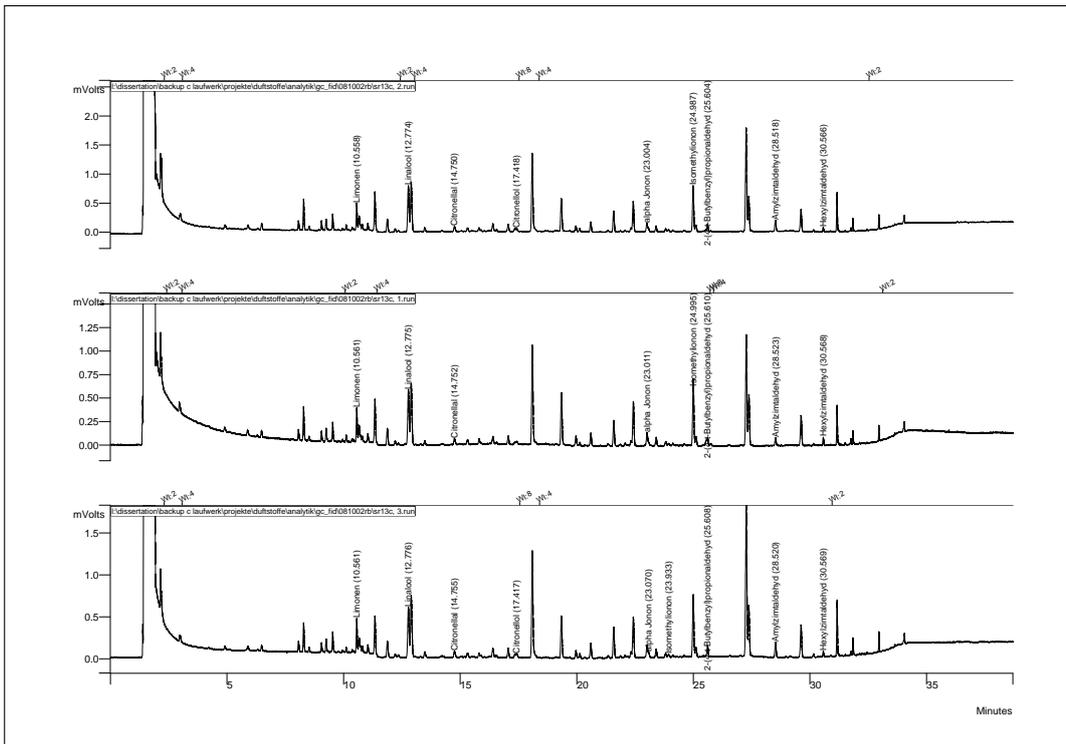


Abbildung 8.20: Chromatogramme der Messungen von SR13C

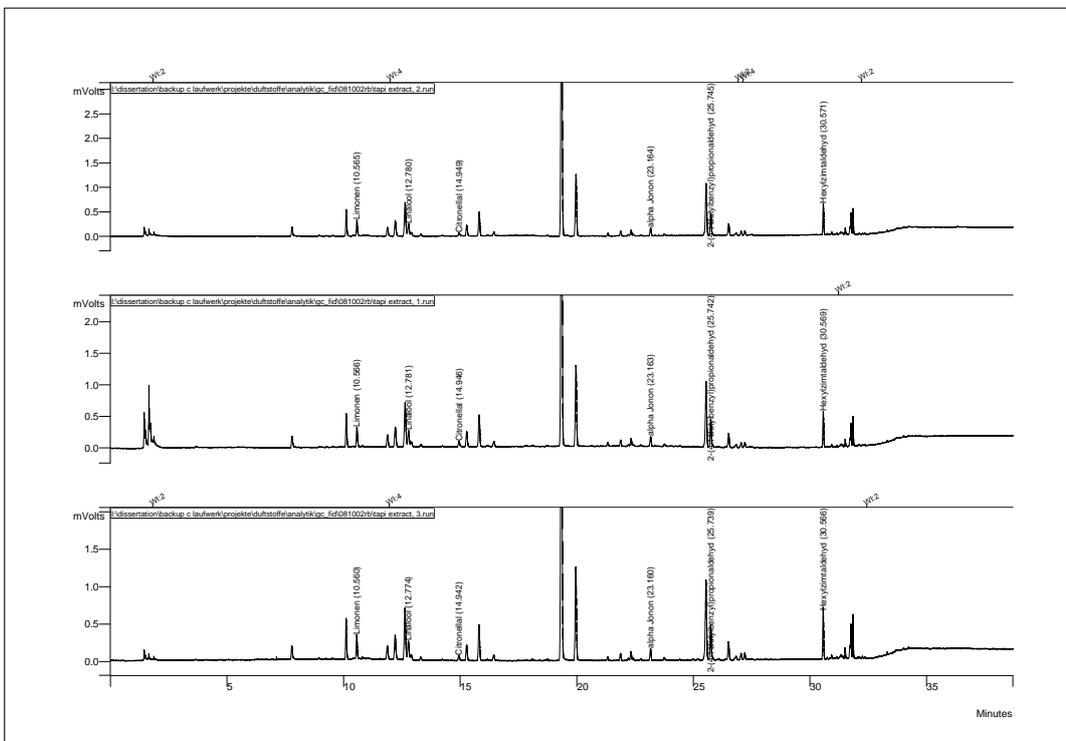


Abbildung 8.21: Chromatogramme der Messungen von Tapi Extract

8 Anhang

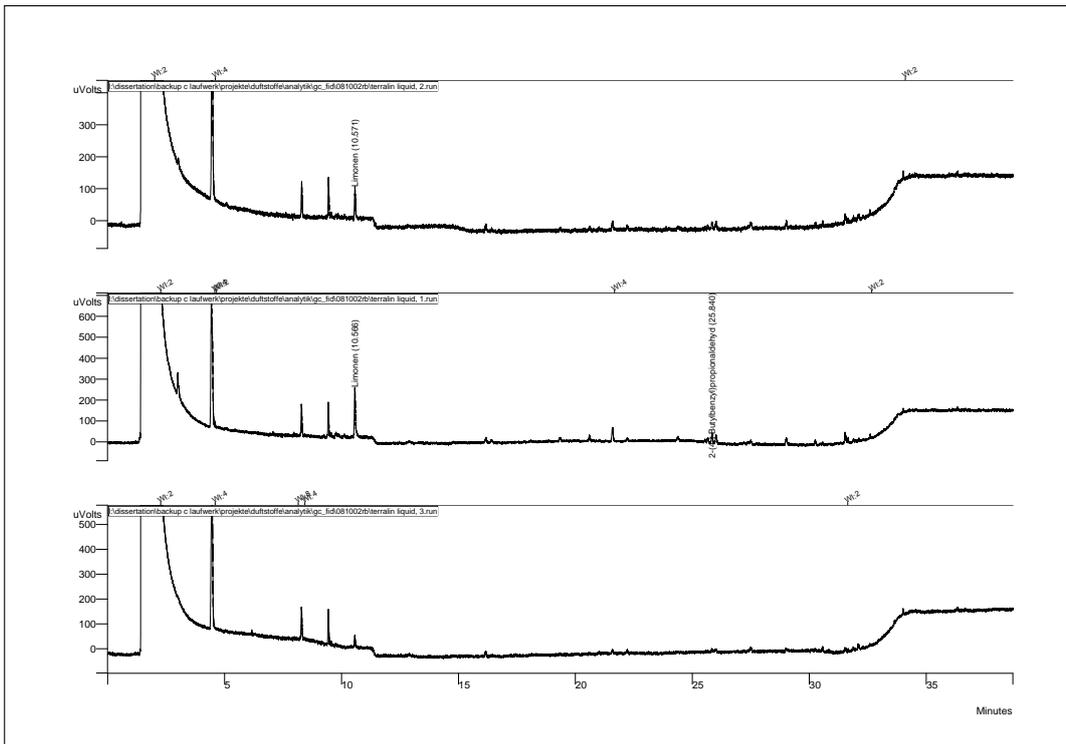


Abbildung 8.22: Chromatogramme der Messungen von Terralin liquid

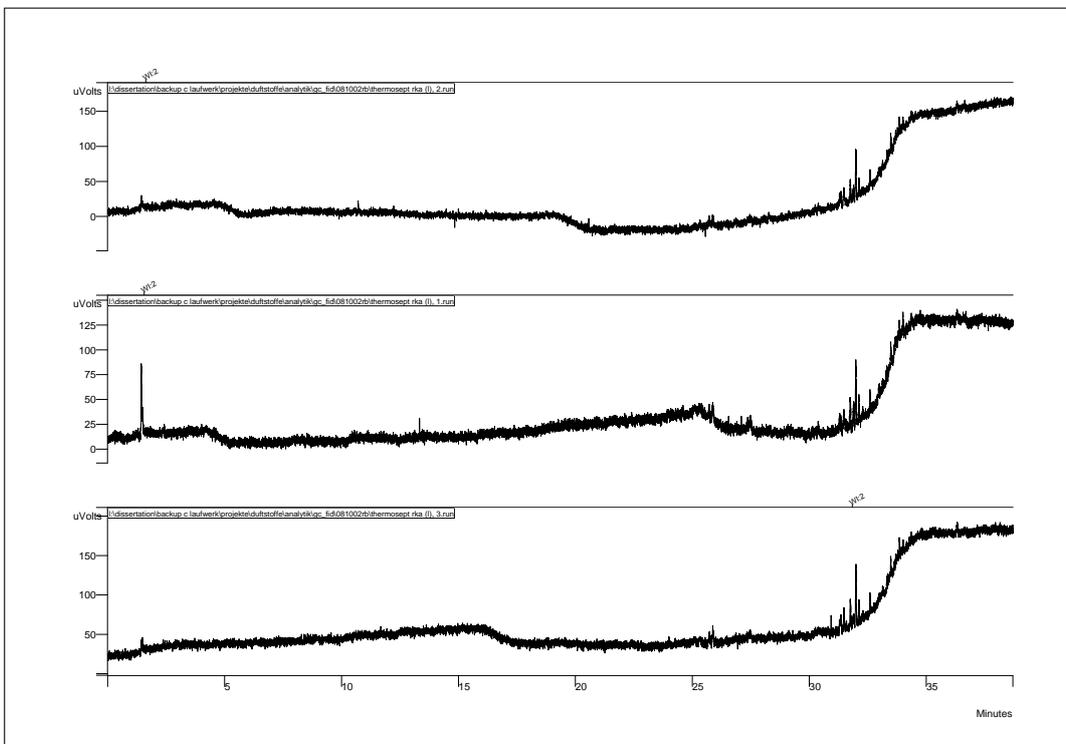


Abbildung 8.23: Chromatogramme der Messungen von Thermosept RKA gelöst in Wasser

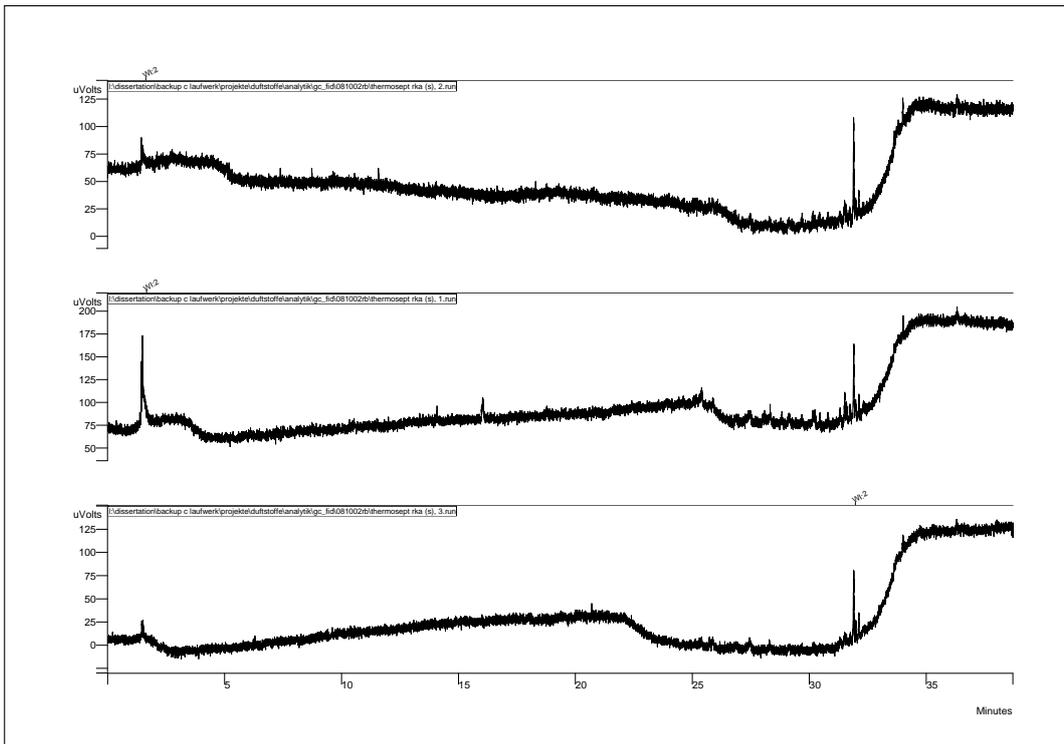


Abbildung 8.24: Chromatogramme der Messungen von Thermosept RKA Pulver

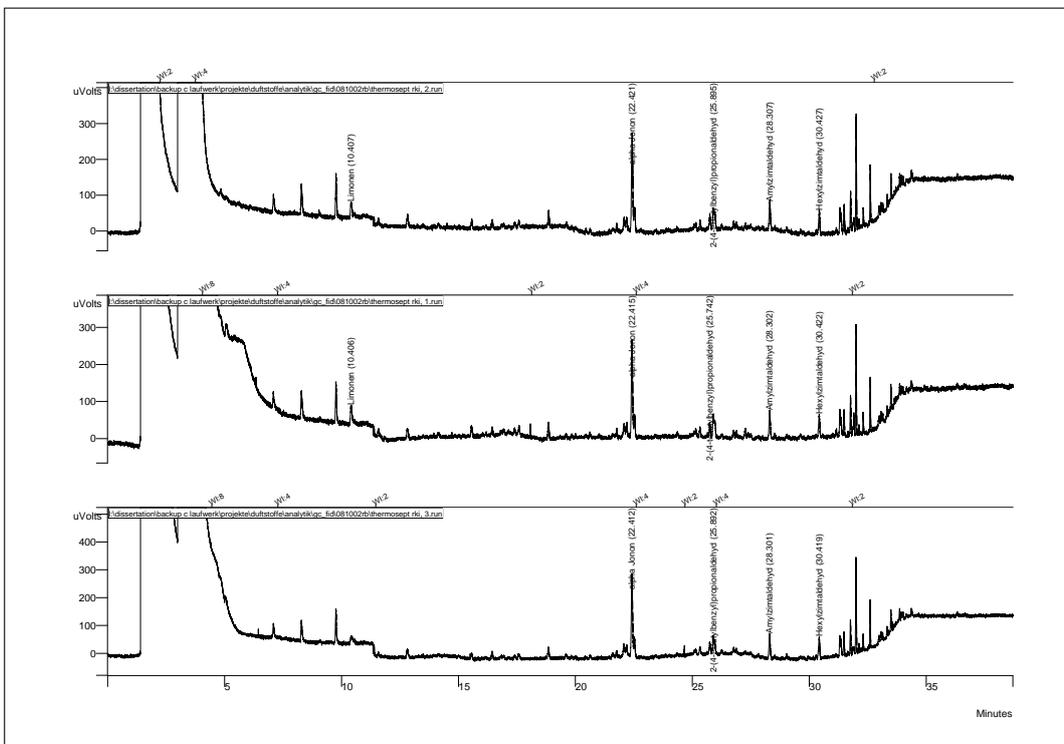


Abbildung 8.25: Chromatogramme der Messungen von Thermosept RKI

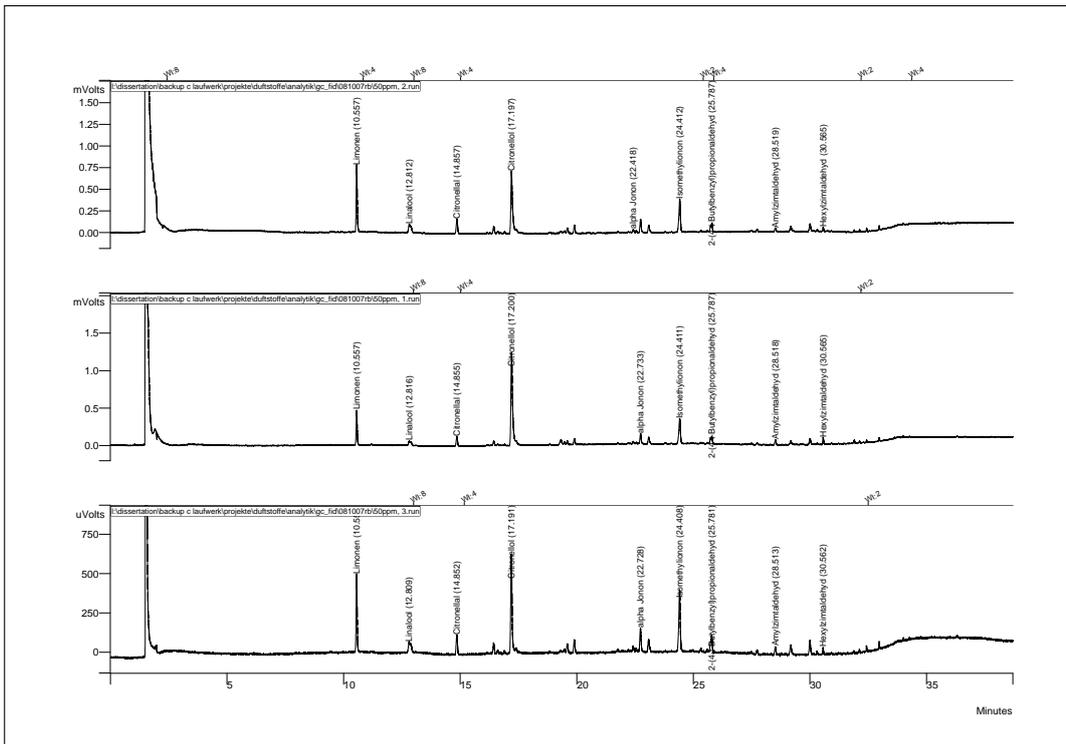


Abbildung 8.26: Chromatogramme der Messungen des 50 ppm Standards

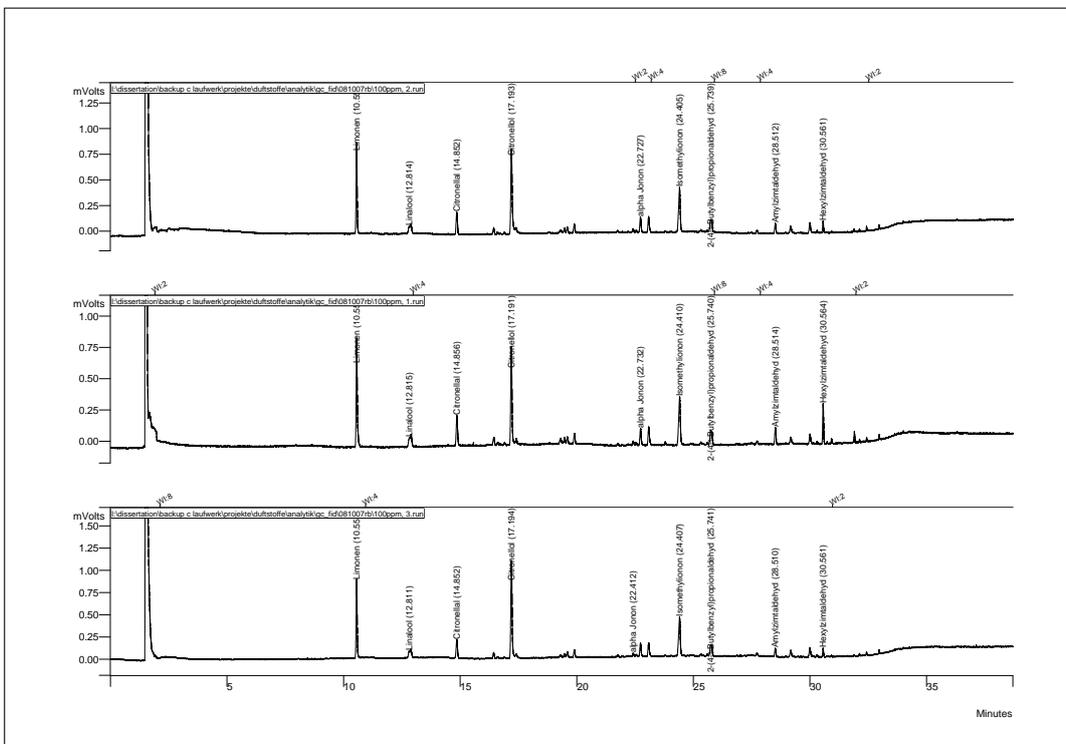


Abbildung 8.27: Chromatogramme der Messungen des 100 ppm Standards

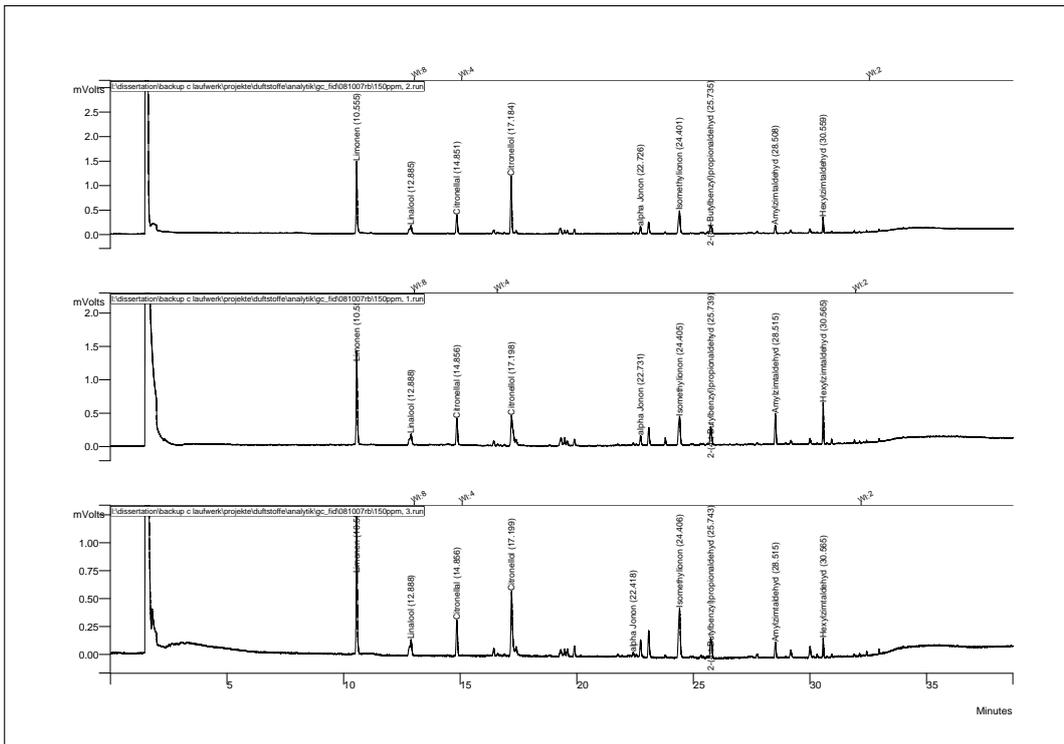


Abbildung 8.28: Chromatogramme der Messungen des 150 ppm Standards

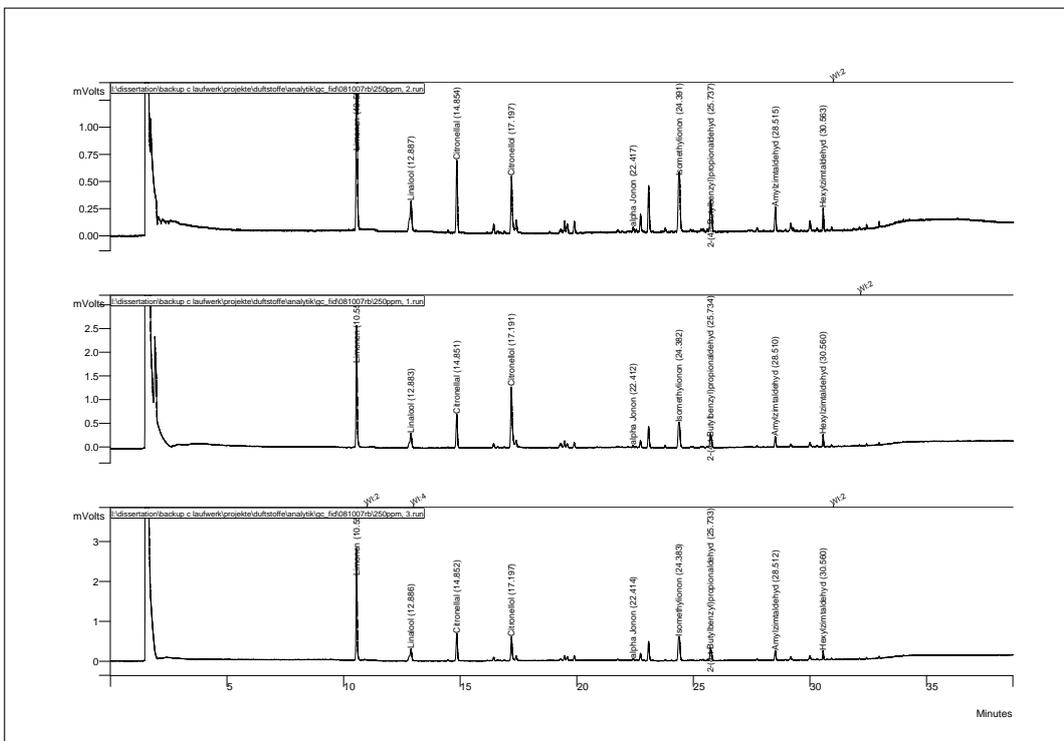


Abbildung 8.29: Chromatogramme der Messungen des 250 ppm Standards

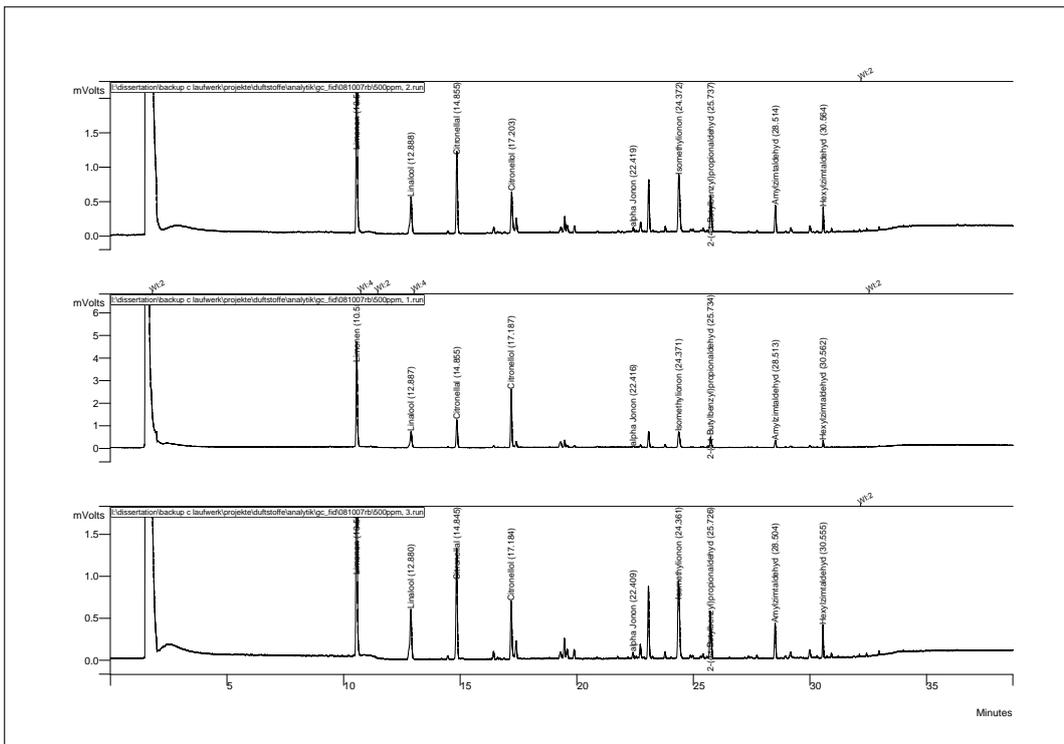


Abbildung 8.30: Chromatogramme der Messungen des 500 ppm Standards

8.2.4 Kalibriergeraden für die gemessenen Substanzen

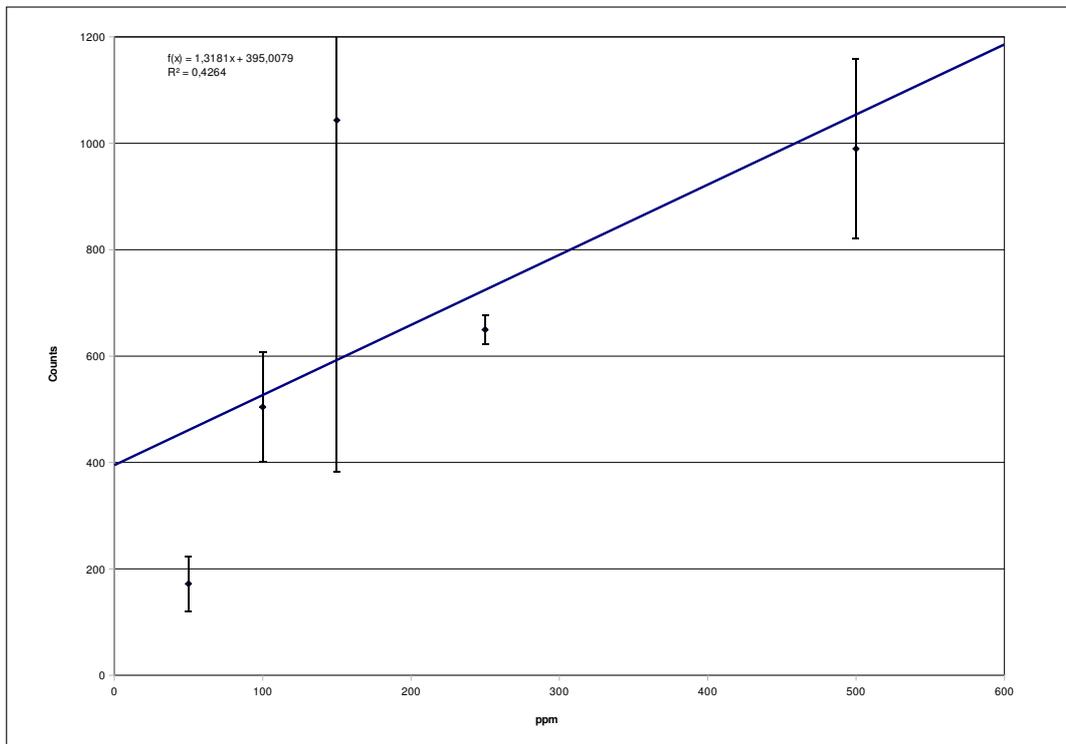


Abbildung 8.31: Kalibriergerade für Amylzimtaldehyd im Bereich von 50 ppm bis 500 ppm

8 Anhang

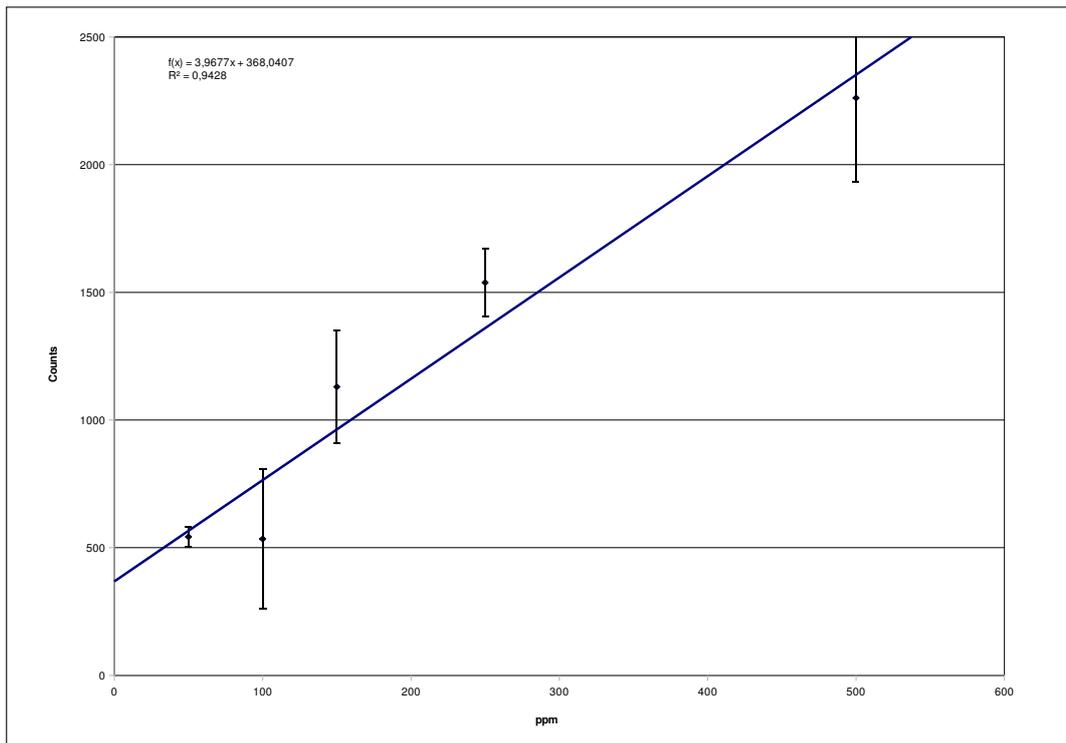


Abbildung 8.32: Kalibriergerade für Butylphenyl Methylpropional im Bereich von 50 ppm bis 500 ppm

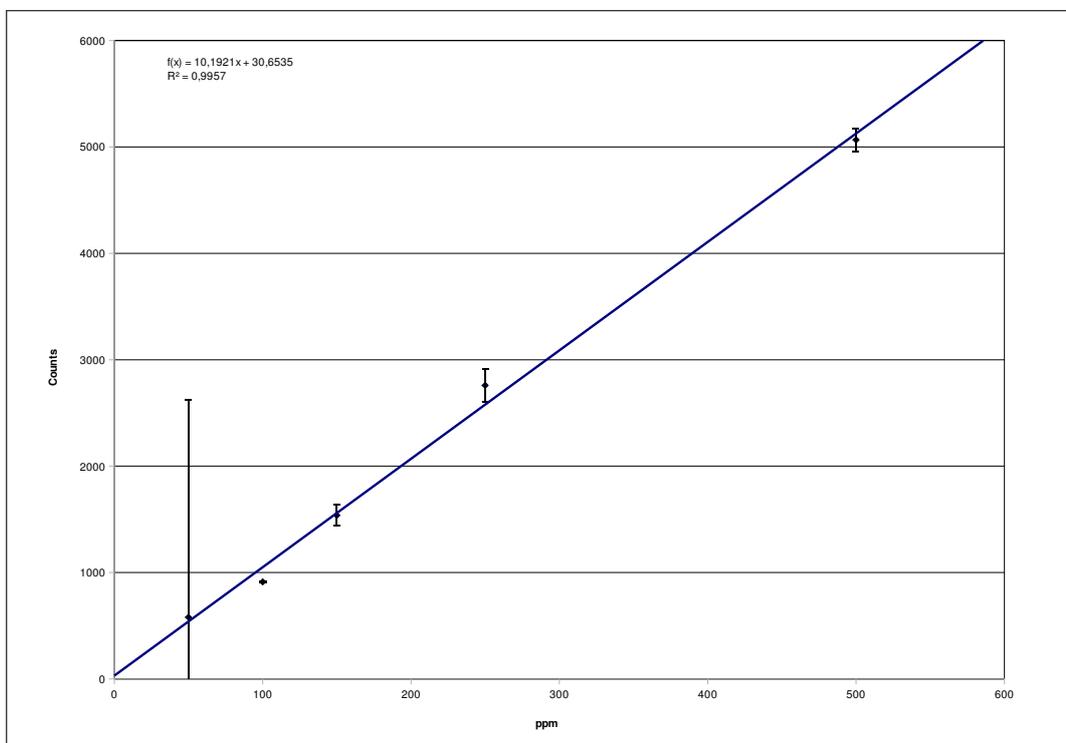


Abbildung 8.33: Kalibriergerade für Citronellal im Bereich von 50 ppm bis 500 ppm

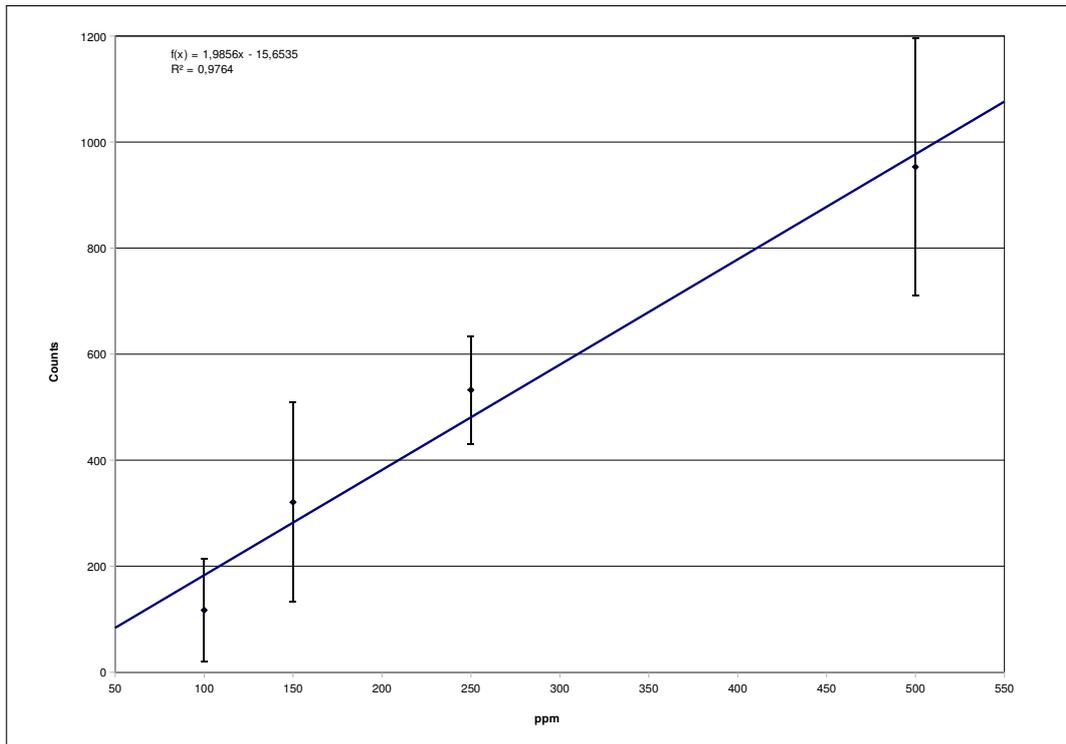


Abbildung 8.34: Kalibriergerade für Citronellol im Bereich von 100 ppm bis 500 ppm

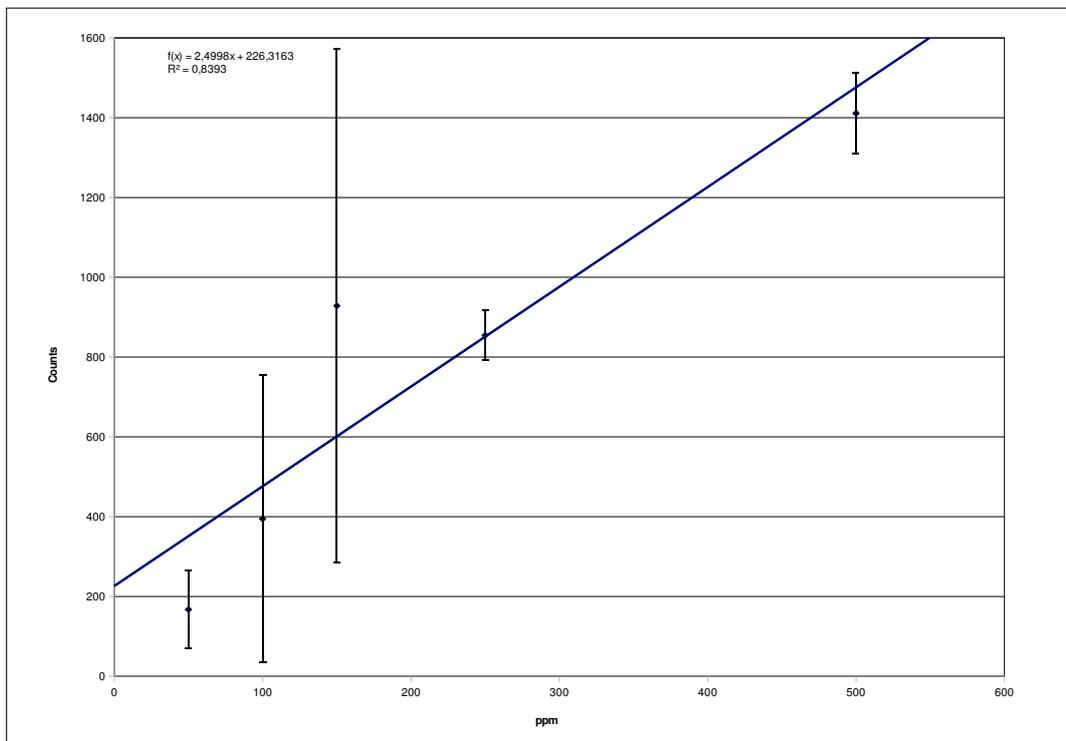


Abbildung 8.35: Kalibriergerade für Hexylzimaldehyd im Bereich von 50 ppm bis 500 ppm

8 Anhang

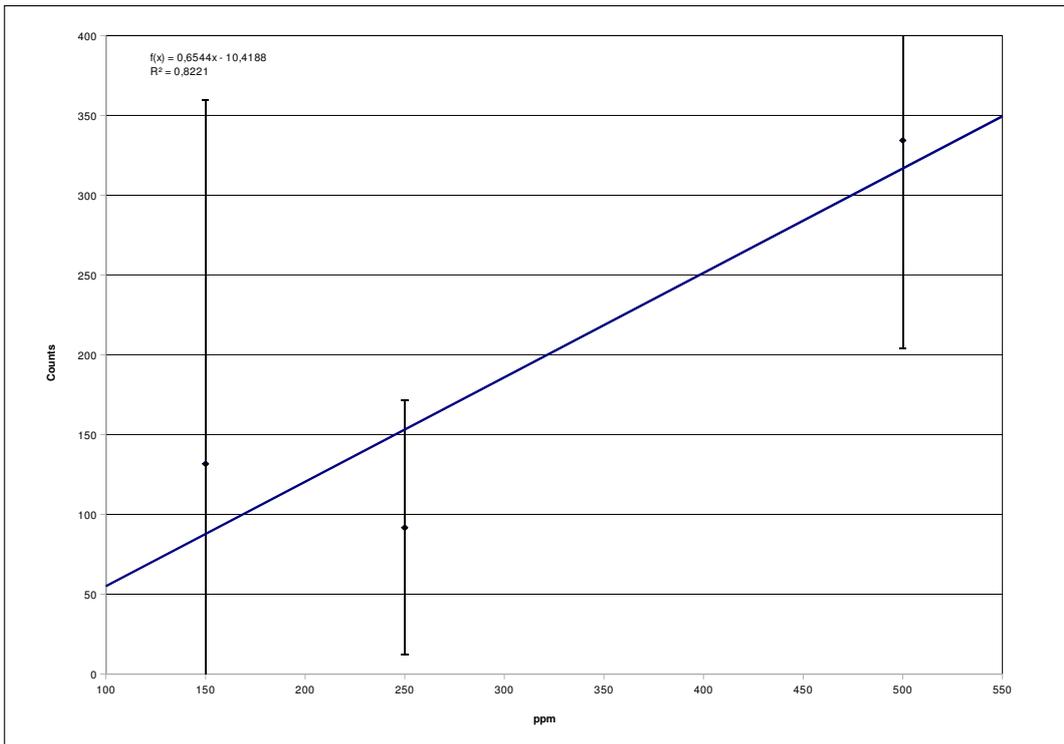


Abbildung 8.36: Kalibriergerade für Isoegenol im Bereich von 150 ppm bis 500 ppm

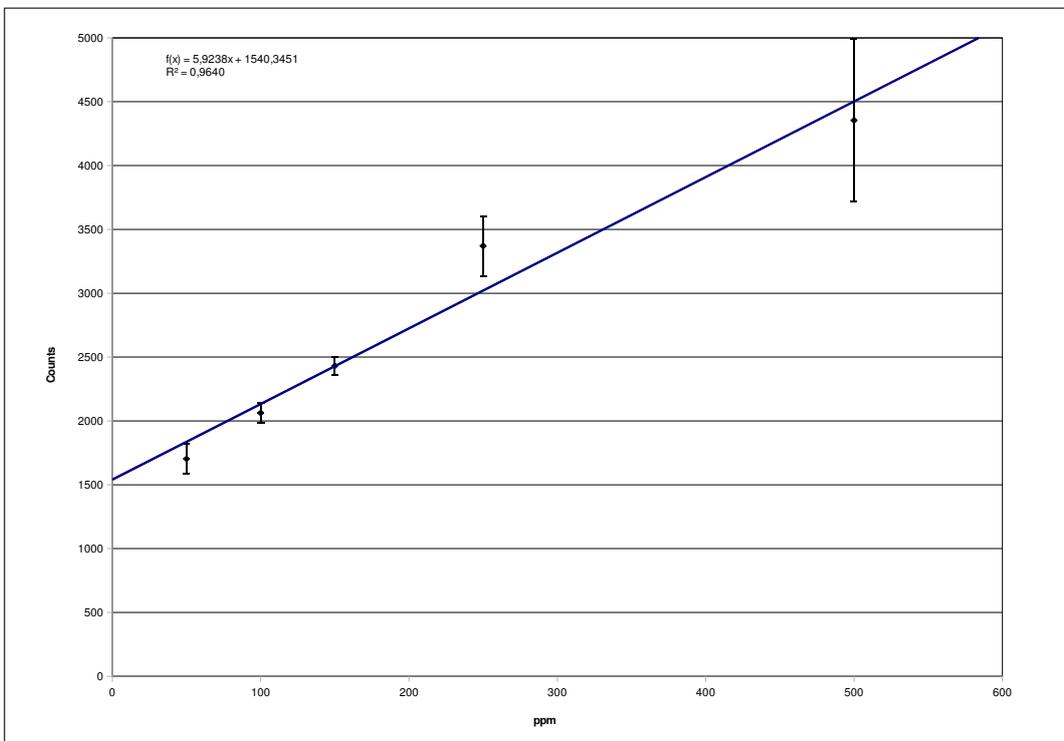


Abbildung 8.37: Kalibriergerade für α -Isomethyljonon im Bereich von 50 ppm bis 500 ppm

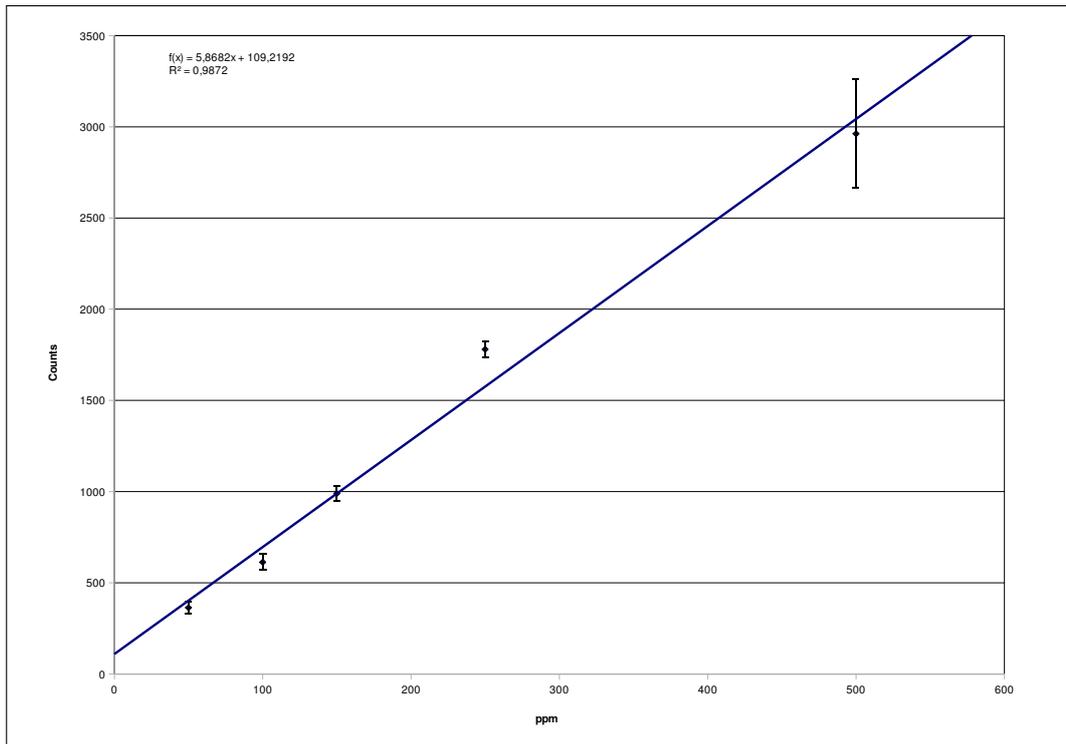
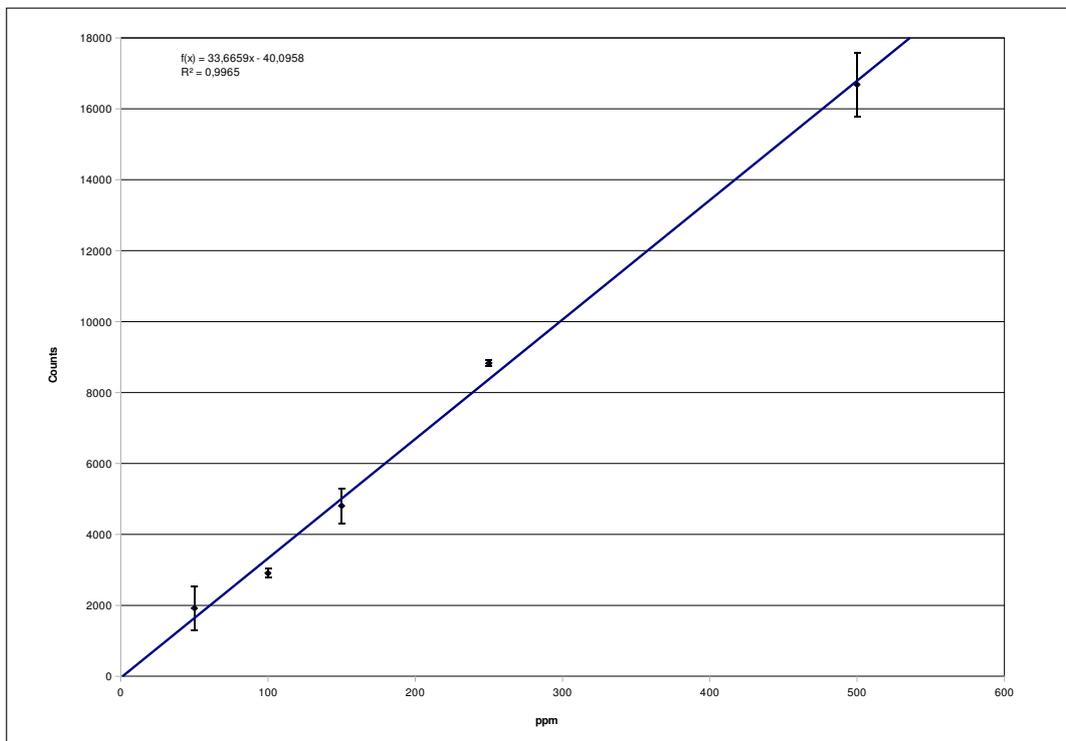
Abbildung 8.38: Kalibriergerade für α -Jonon im Bereich von 50 ppm bis 500 ppm

Abbildung 8.39: Kalibriergerade für Limonen im Bereich von 50 ppm bis 500 ppm

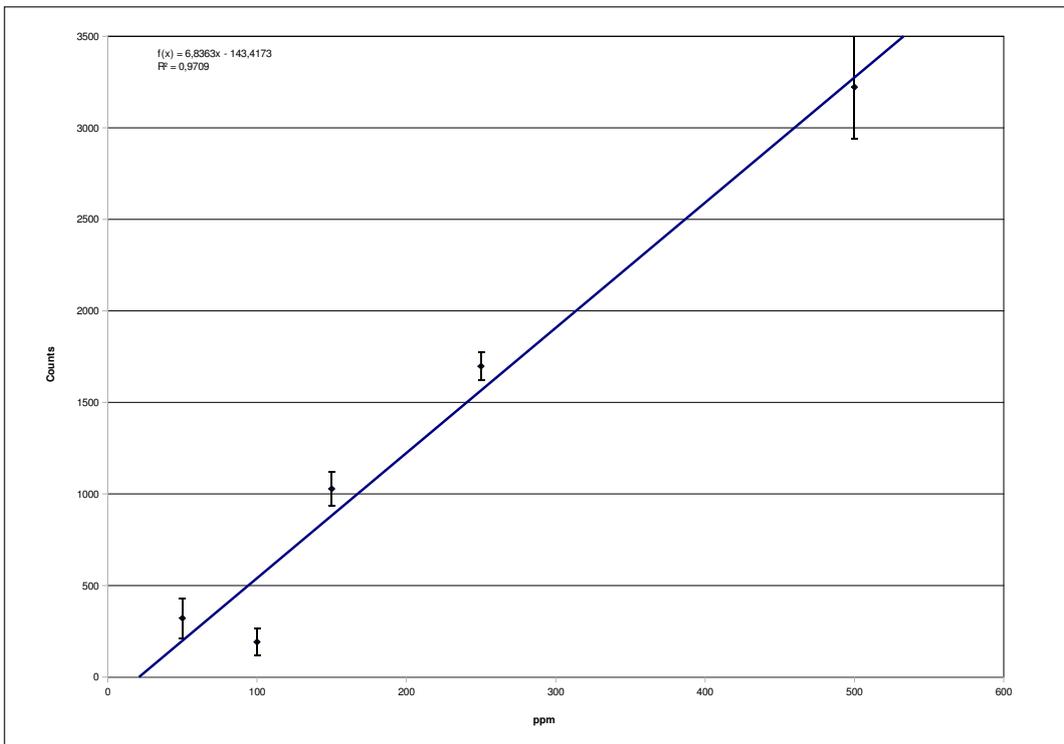


Abbildung 8.40: Kalibriergerade für Linalool im Bereich von 50 ppm bis 500 ppm

8.3 Abbautests

8.3.1 Probenaufarbeitung und Analytik

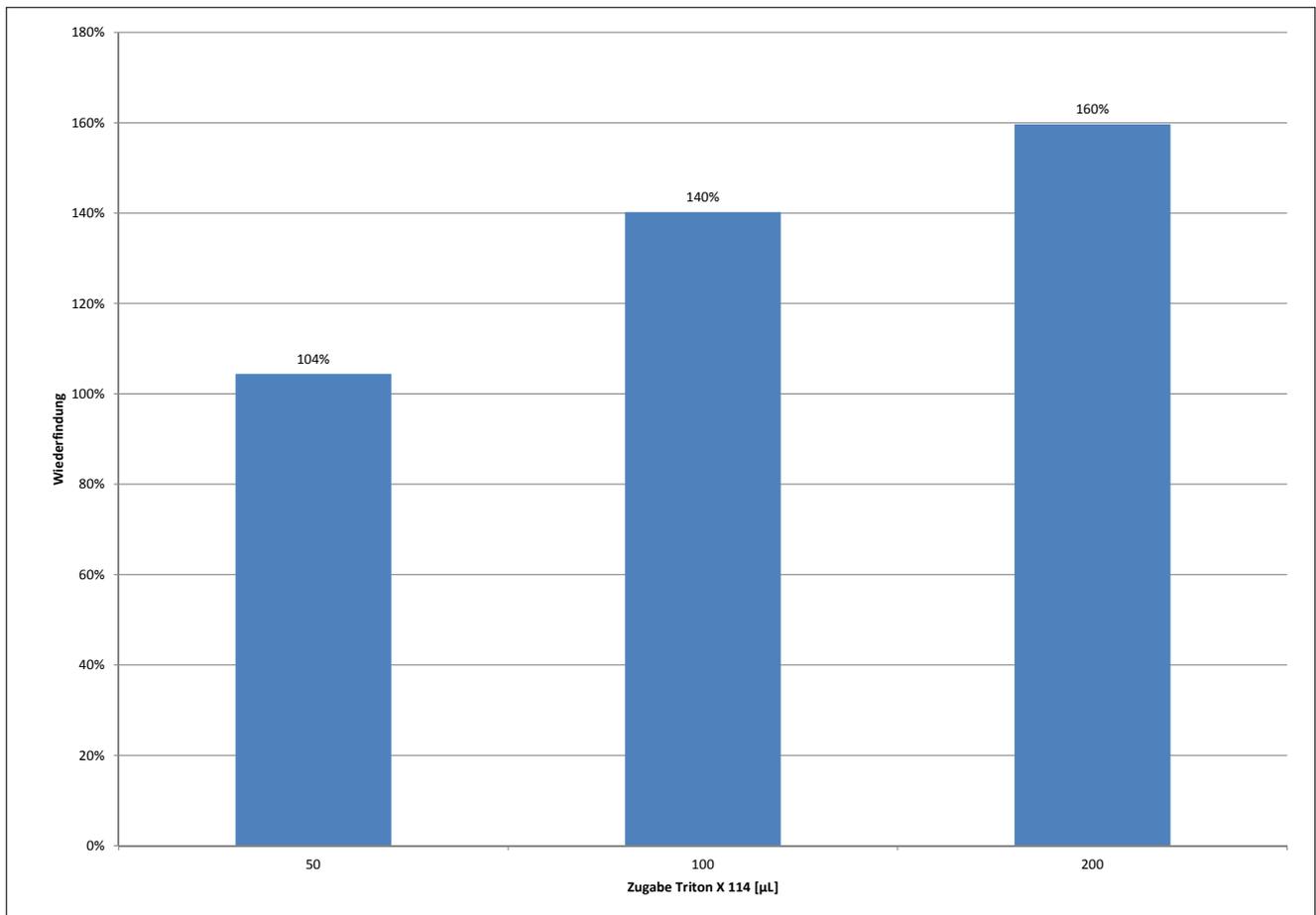


Abbildung 8.41: Geschätzte Wiederfindung der CPE Extraktion eines Limonen Standards

8.3.2 Massenspektrometer Einstellungen bei GC-MS Messungen

8.3.3 biologische Abbautests

Tabelle 8.12: Ergebnisse des OECD 301D Abbautests mit ausgewählten Duftstoffen

Duftstoff	Sauerstoffverbrauch %	
	Test 1	Test 2
Anisalkohol	77	84

Tabelle 8.12: Ergebnisse des OECD 301D Abbautests mit ausgewählten Duftstoffen

Duftstoff	Sauerstoffverbrauch %	
	Test 1	Test 2
2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd	-1	2
Citronellal	30	
(R)-Citronellol	58	
(S)-Citronellol	66	
Cumarin	70	
Ethylvanillin	26	
Hexylzimaldehyd	22	
7-Hydroxycitronellal	54	
Isoeugenol	54	
α -Isomethylionon	9	
α -Ionon	14	
(R)-Limonen	32	6
(S)-Limonen	16	1
Linalool	90	
p-Propyl-t-butylbenzol	-2	
Thymol	62	

Tabelle 8.13: Ergebnisse des OECD 301F Abbautests mit ausgewählten Duftstoffen

Duftstoff	biologischer Abbau %	Kohlenstoff Elimination %
Anisalkohol	93 \pm 10	85 \pm 7
Amylzimaldehyd	1	32
2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyd	3 \pm 28	21 \pm 25
Citronellal	41	79
(S)-Citronellol	47 \pm 0,4	77 \pm 2
Cumarin	93	86
Ethylvanillin	93	82

Tabelle 8.13: Ergebnisse des OECD 301F Abbautests mit ausgewählten Duftstoffen

Duftstoff	biologischer Abbau %	Kohlenstoff Elimination %
7-Hydroxycitronellal	52 ± 93	84 ± 2
Isoeugenol	93	81
α -Isomethylionon	15 ± 19	38 ± 5
α -Ionon	27 ± 4	46 ± 16
(R)-Limonen	21 ± 5	19 ± 23
Linalool	85	82
Thymol	84 ± 16	84 ± 8

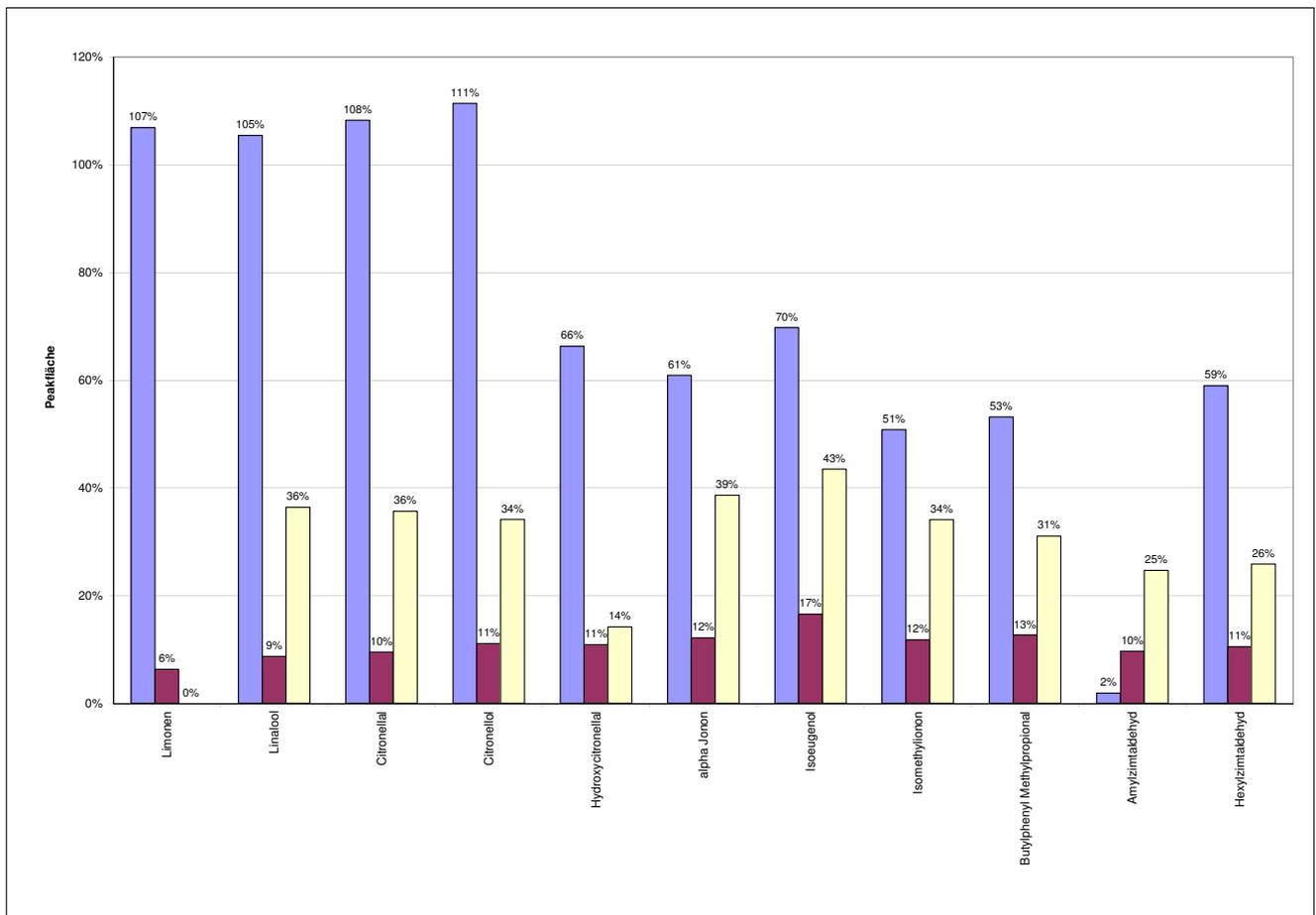


Abbildung 8.42: Wiederfindung der flüssig/flüssig Extraktion eines Mix Standards mit verschiedenen Lösungsmitteln. Blau: t-Butylmethylether, rot: Dichlormethan, gelb: Hexan

Tabelle 8.11: Zeitsegmente der GC-MS Messungen

Segment	1	2	3	4	5
Startzeit [min]	0	11	15	23	27
Scan [$\frac{m}{z}$]	50 - 300	50 - 300	50 - 300	50 - 300	50 - 300
SIM [$\frac{m}{z}$]	68,2; 93,2; 121,1	55,2; 71,1; 93,2; 95,2; 121,1; 136,2; 154,3	59; 65,2; 67; 71,1; 93,3; 94,2; 95,1; 95,2; 109,1; 121,1; 123; 136,2; 138,1; 148,8; 154,3; 164,1	91,2; 107,2; 117,2; 121,2; 135,1; 147,2; 150,2; 189,3; 206,3	91,2; 115,1; 117,1; 129,2; 145,1; 202,3; 216,3

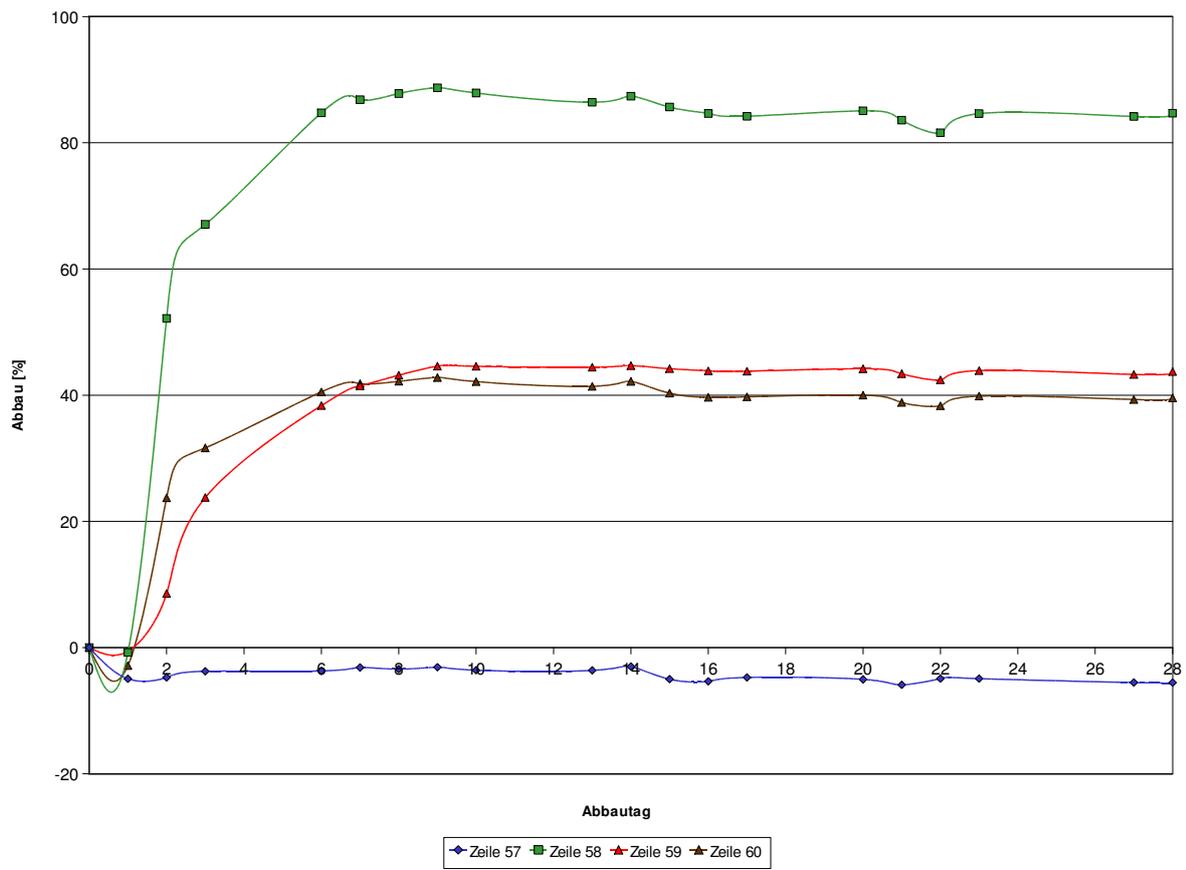


Abbildung 8.43: Verlauf des OECD 301D Testes mit Fiboxsensor von Amylzimtaldehyd

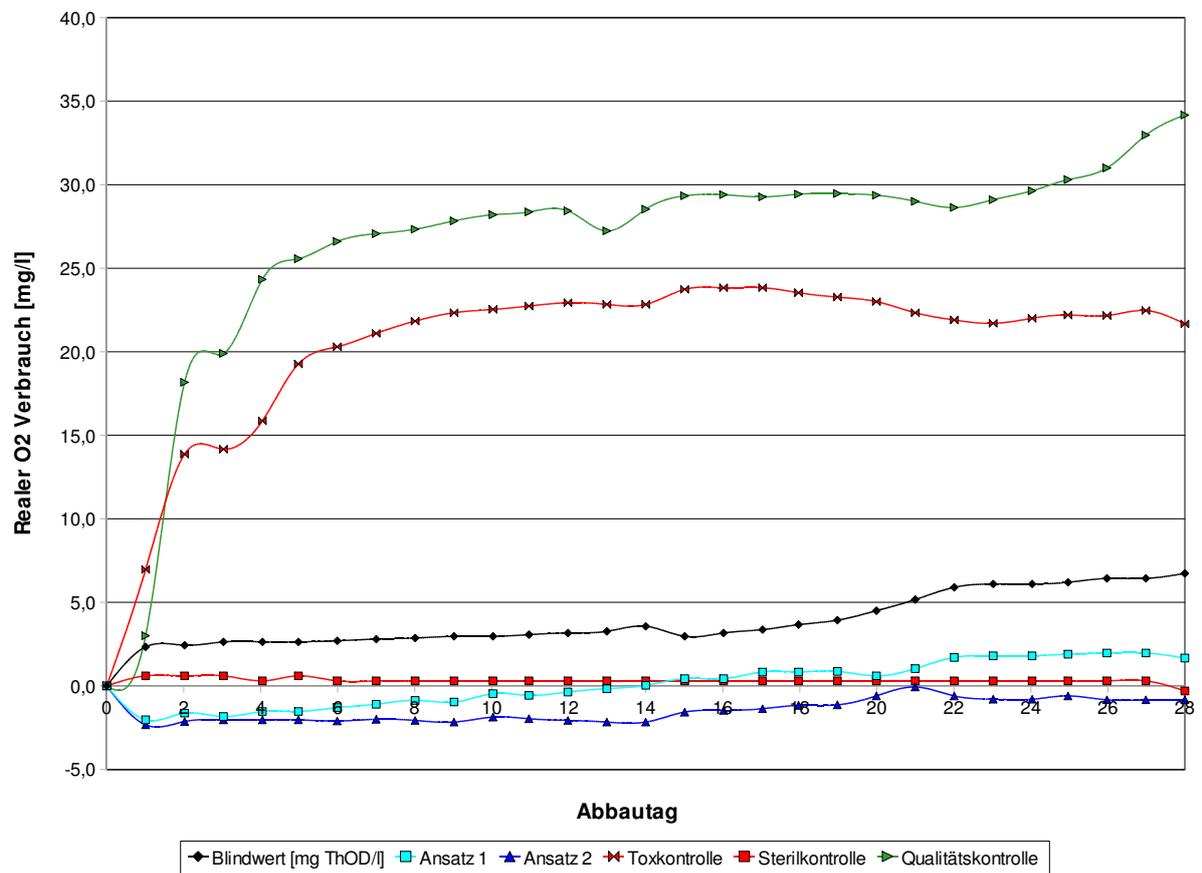
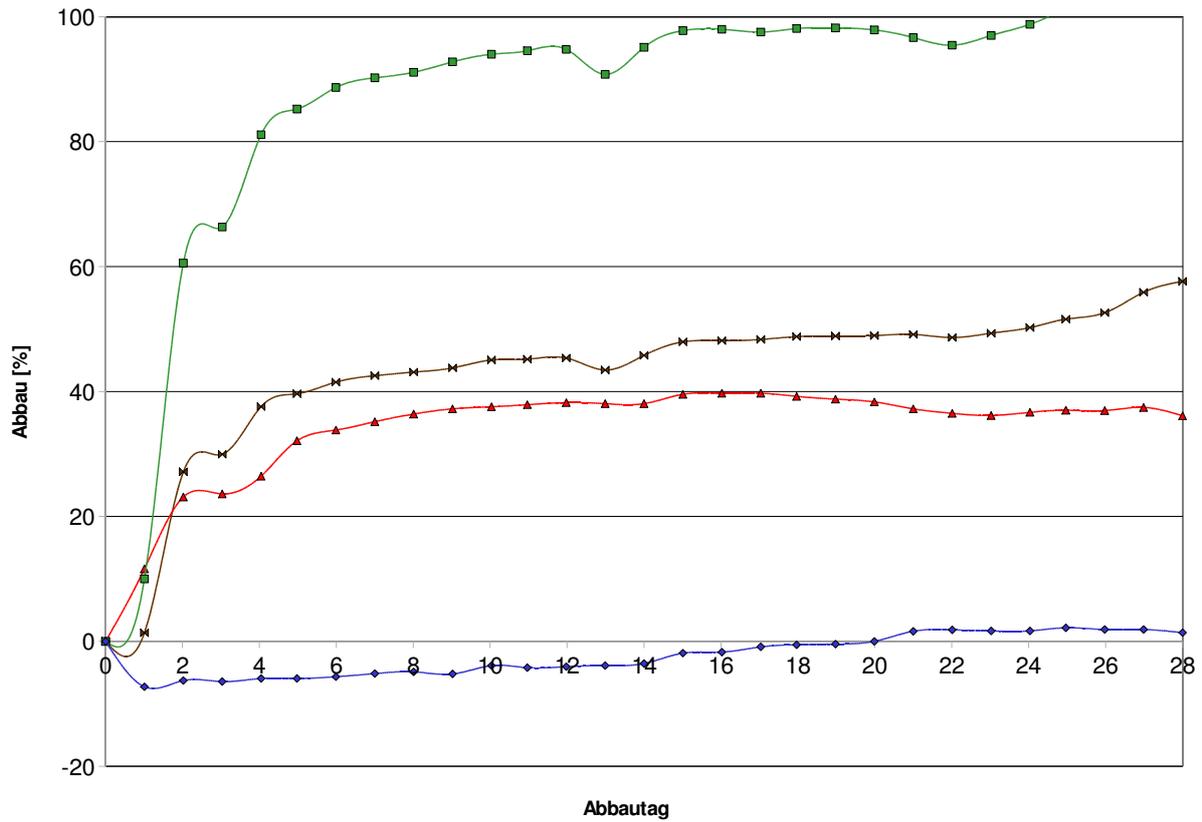


Abbildung 8.44: Verlauf des OECD 301F Testes von Amylzimtaldehyd

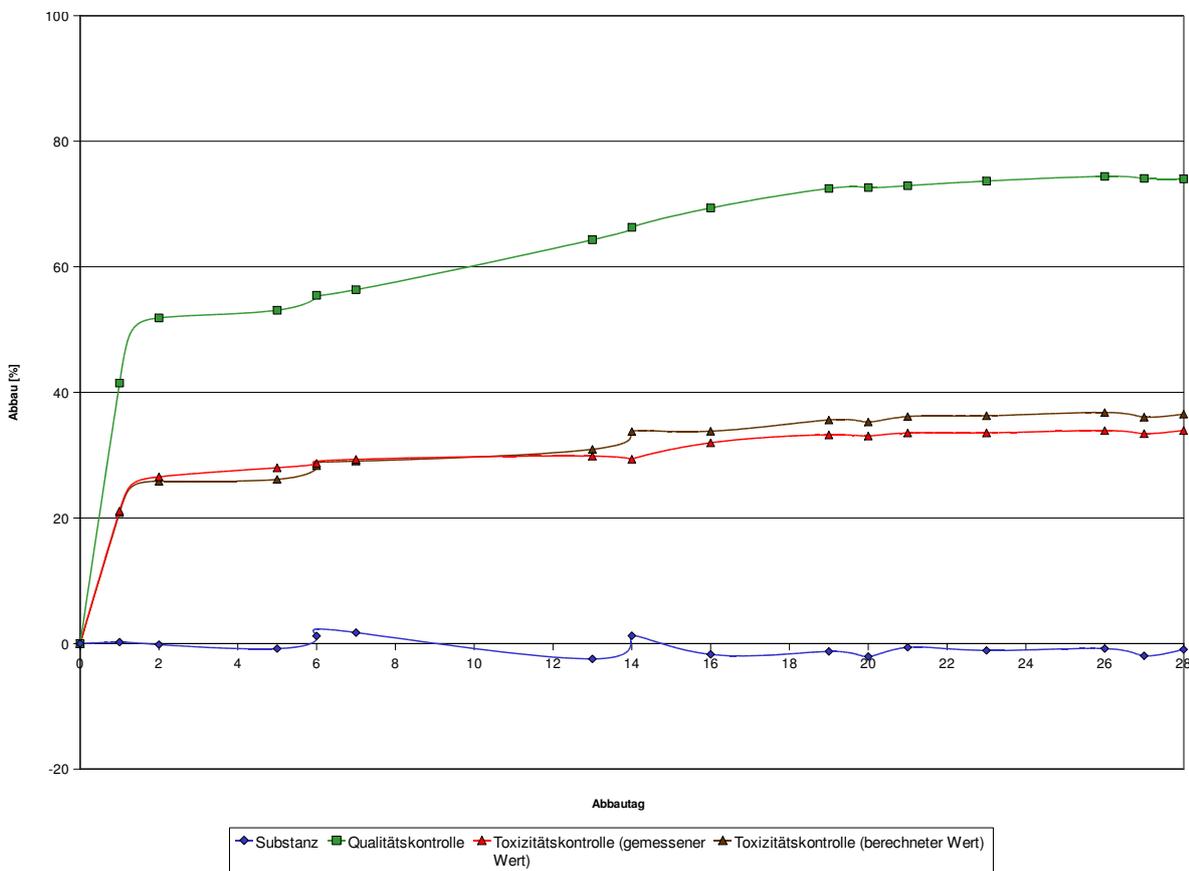
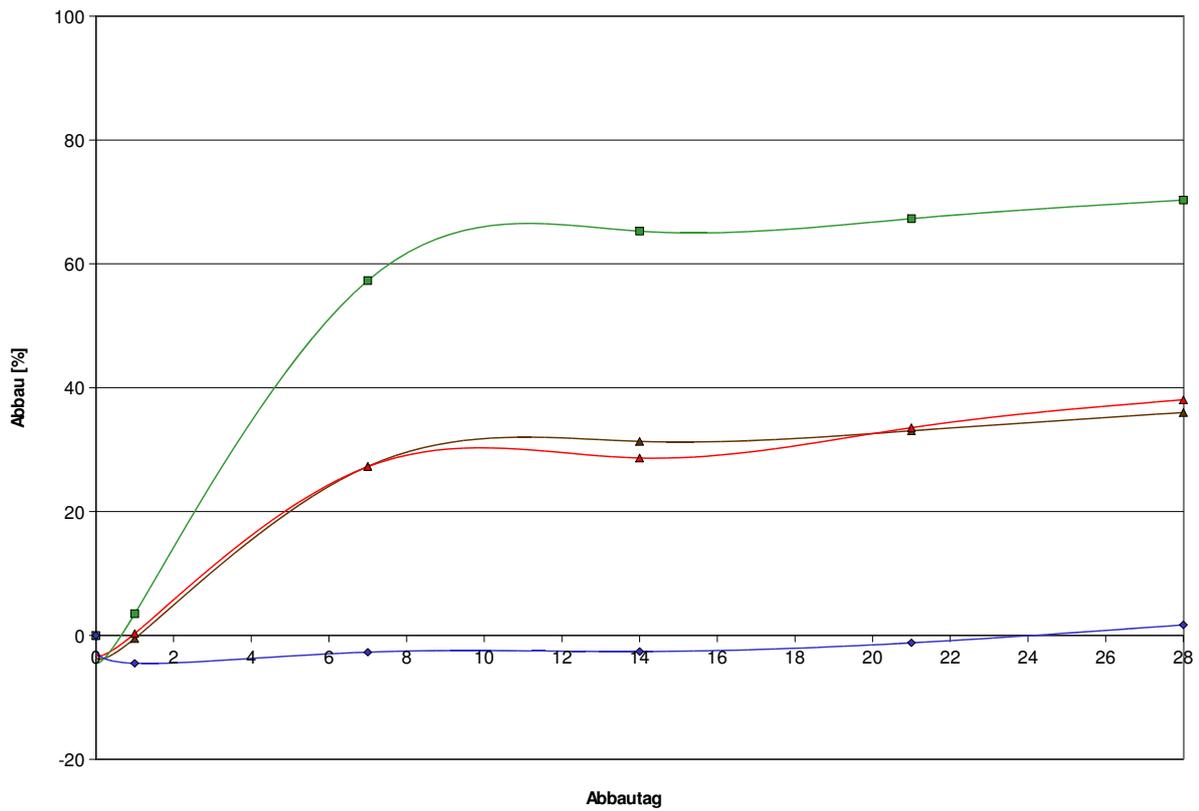


Abbildung 8.45: Verlauf des OECD 301D Testes mit Fibrosensor von Butylphenyl Methylpropional

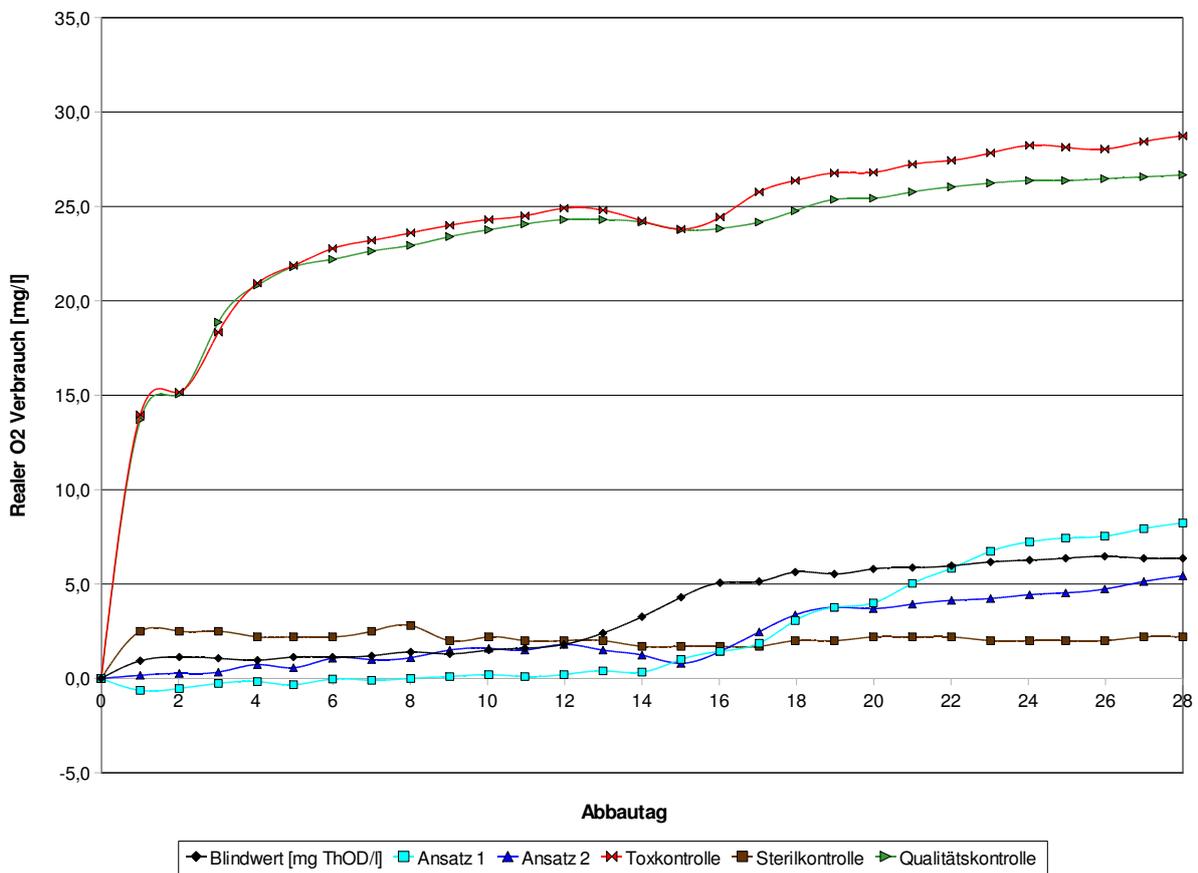
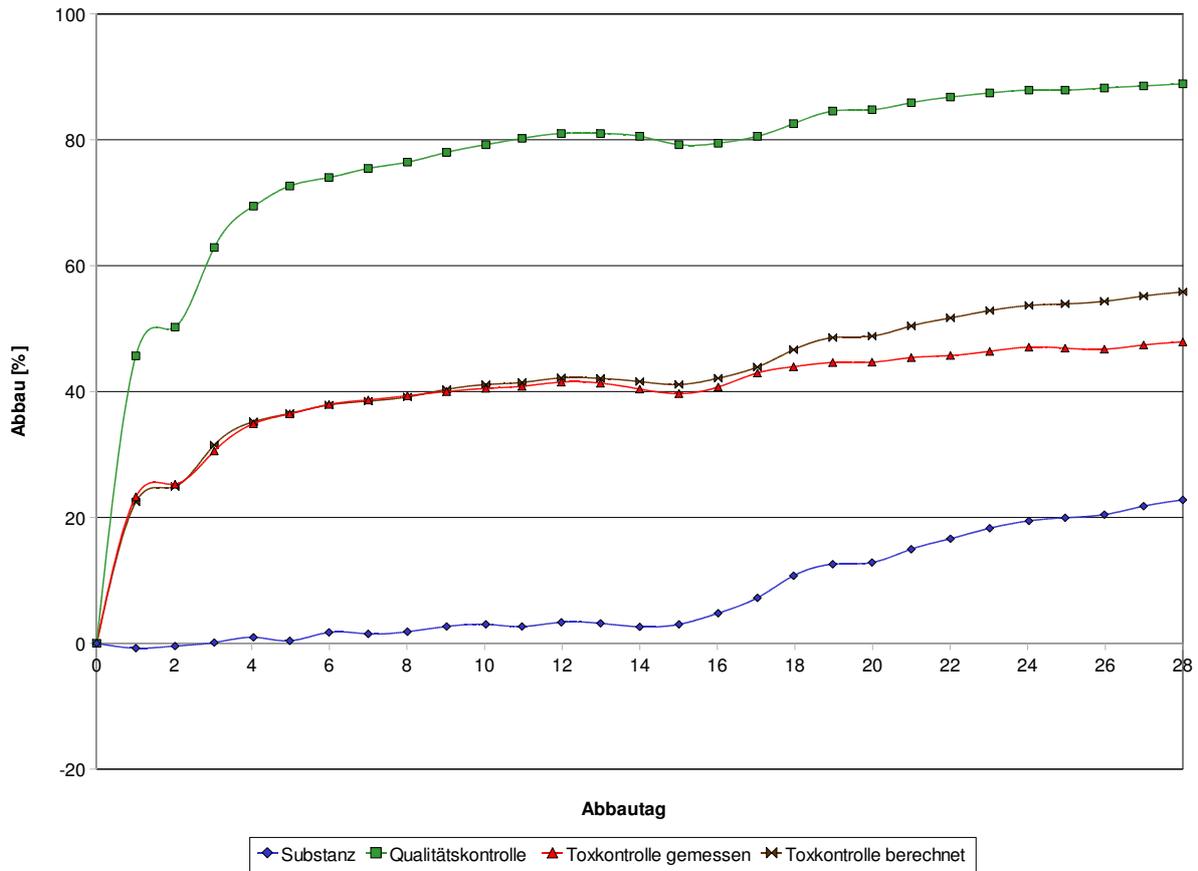


Abbildung 8.46: Verlauf des OECD 301F Testes von Butylphenyl Methylpropional

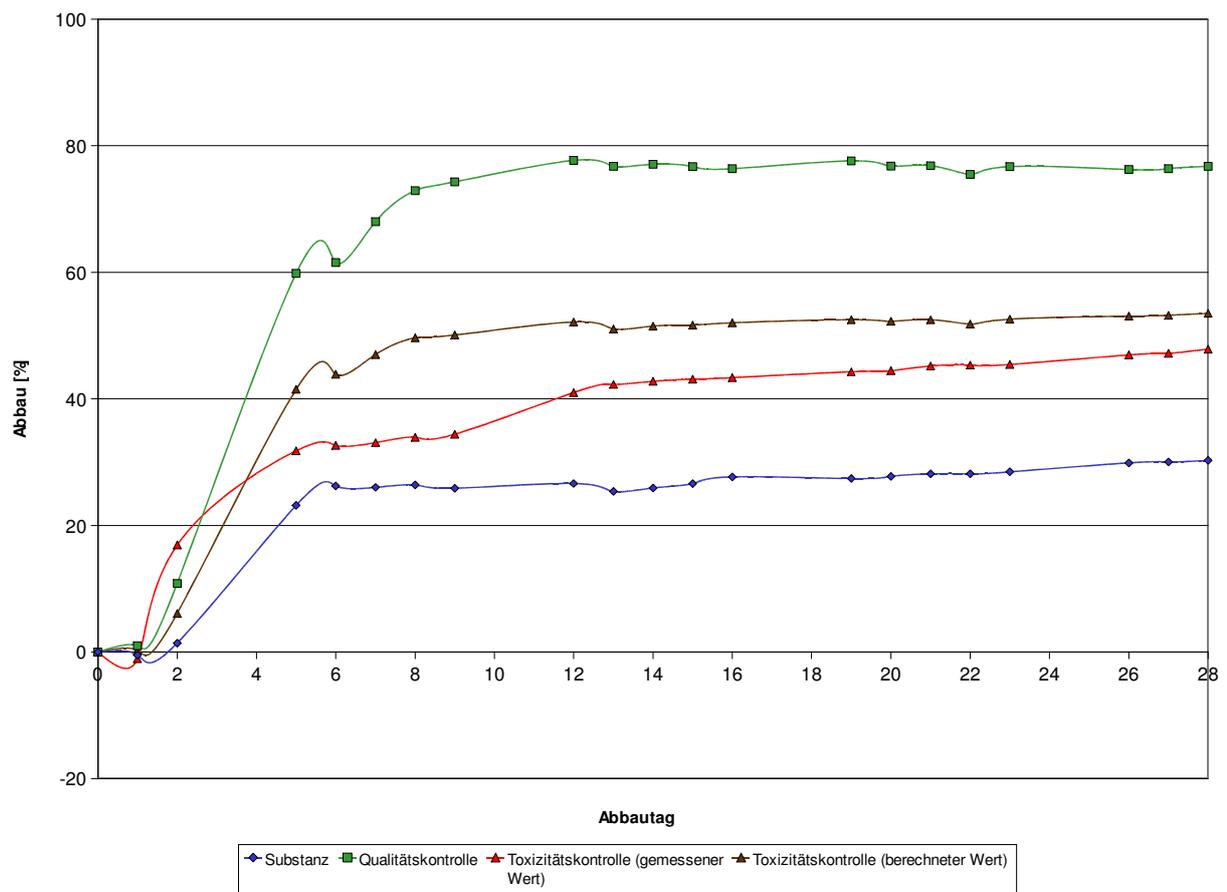


Abbildung 8.47: Verlauf des OECD 301D Testes mit Fiboxsensor von Citronellal

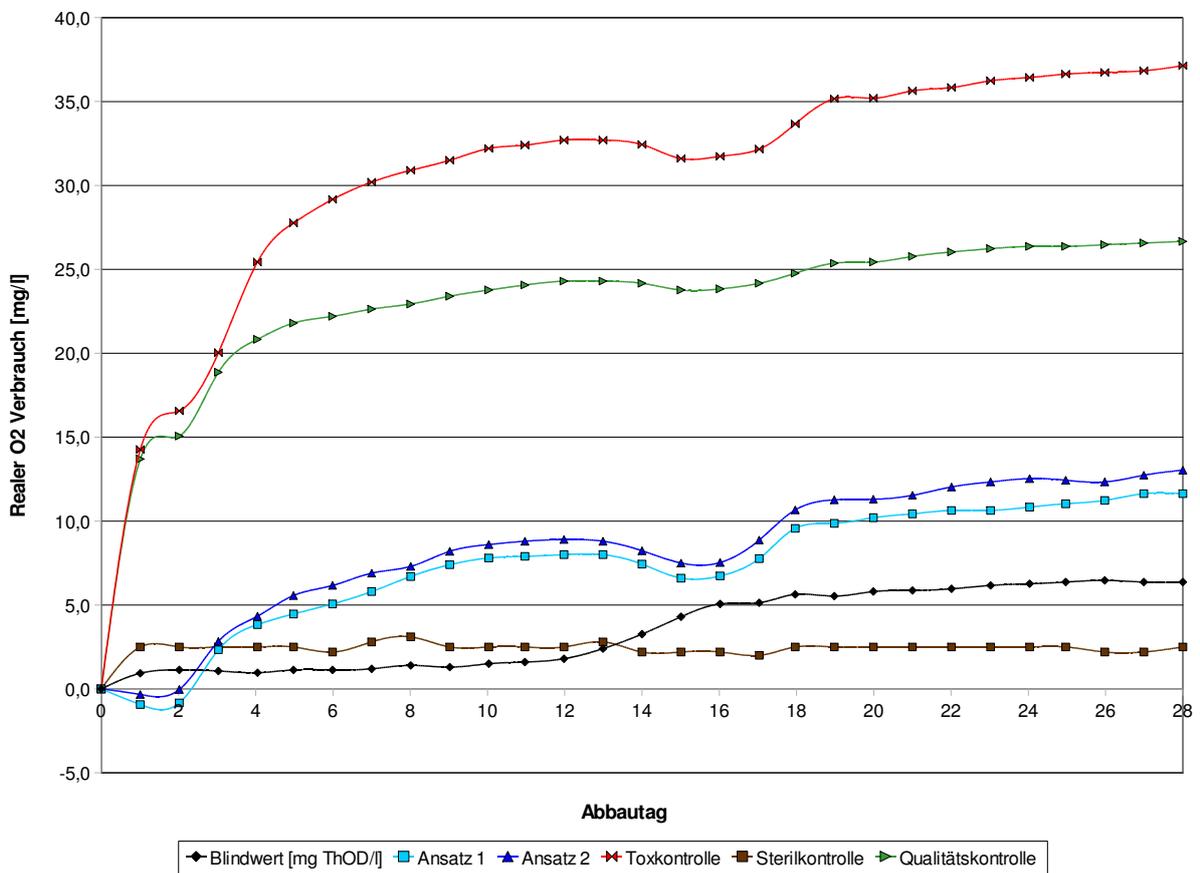
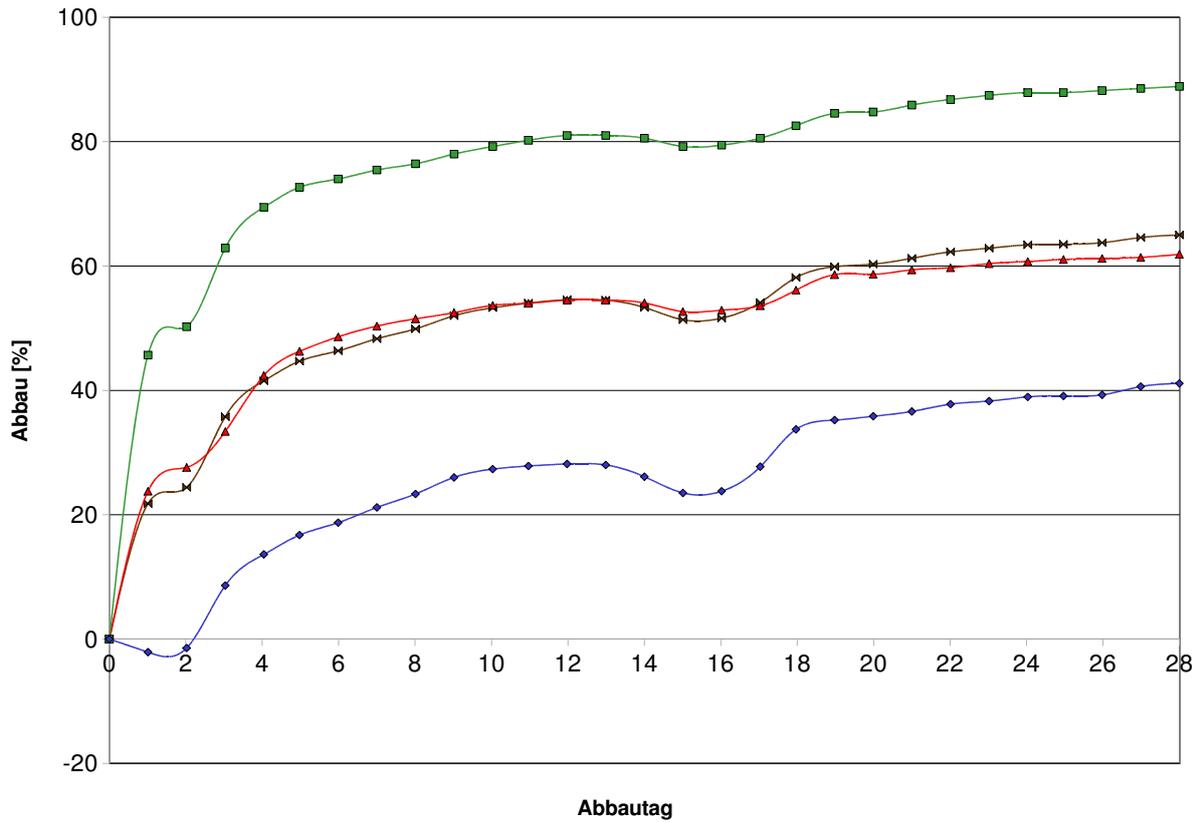


Abbildung 8.48: Verlauf des OECD 301F Testes von Citronellal

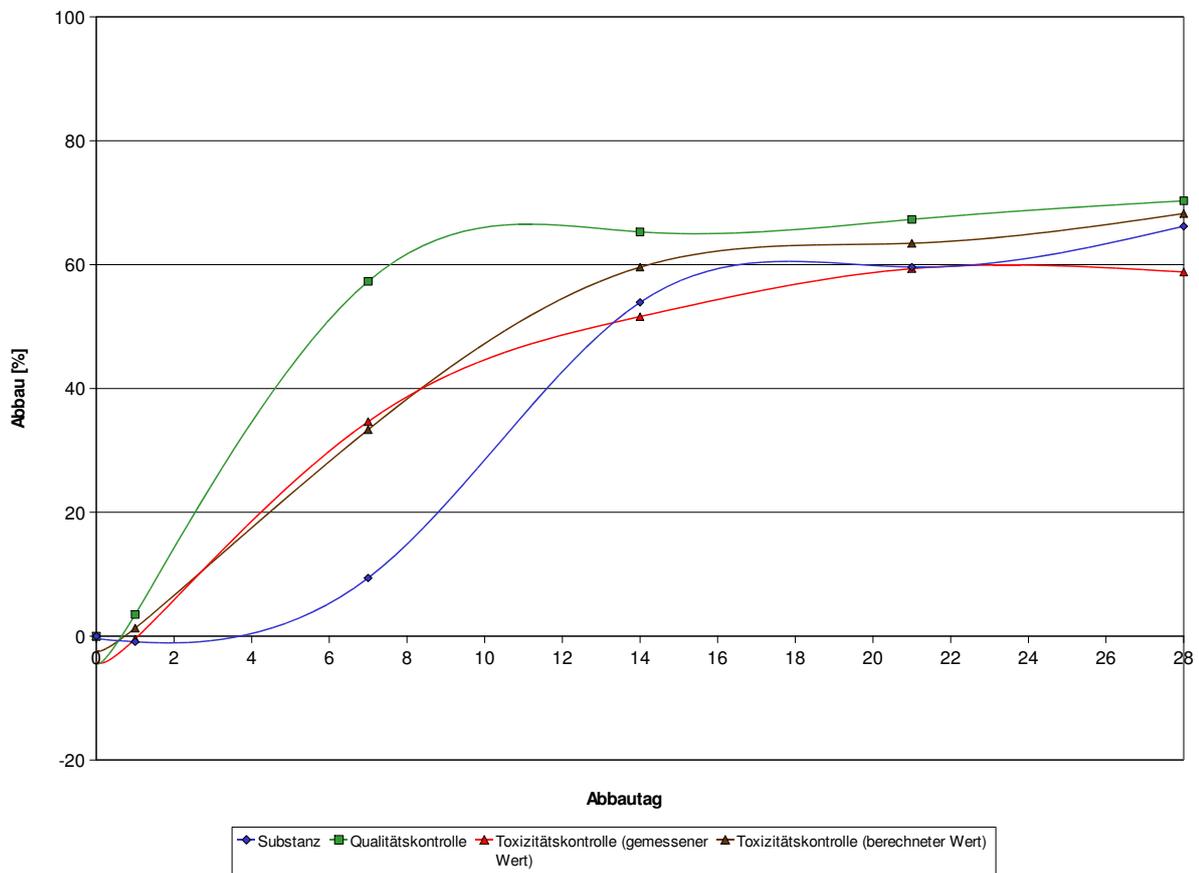
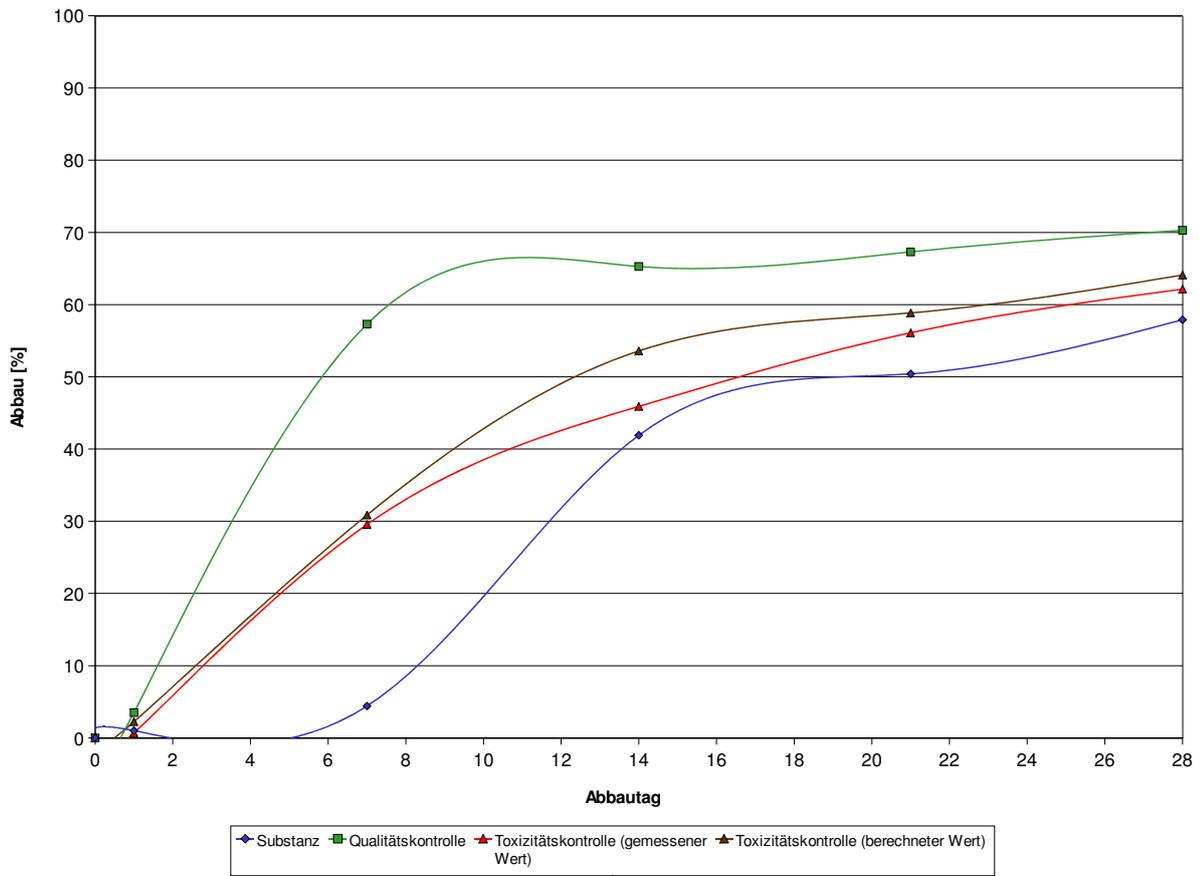


Abbildung 8.49: Verlauf des OECD 301D Testes von R-Citronellol (links) und S-Citronellol (rechts)

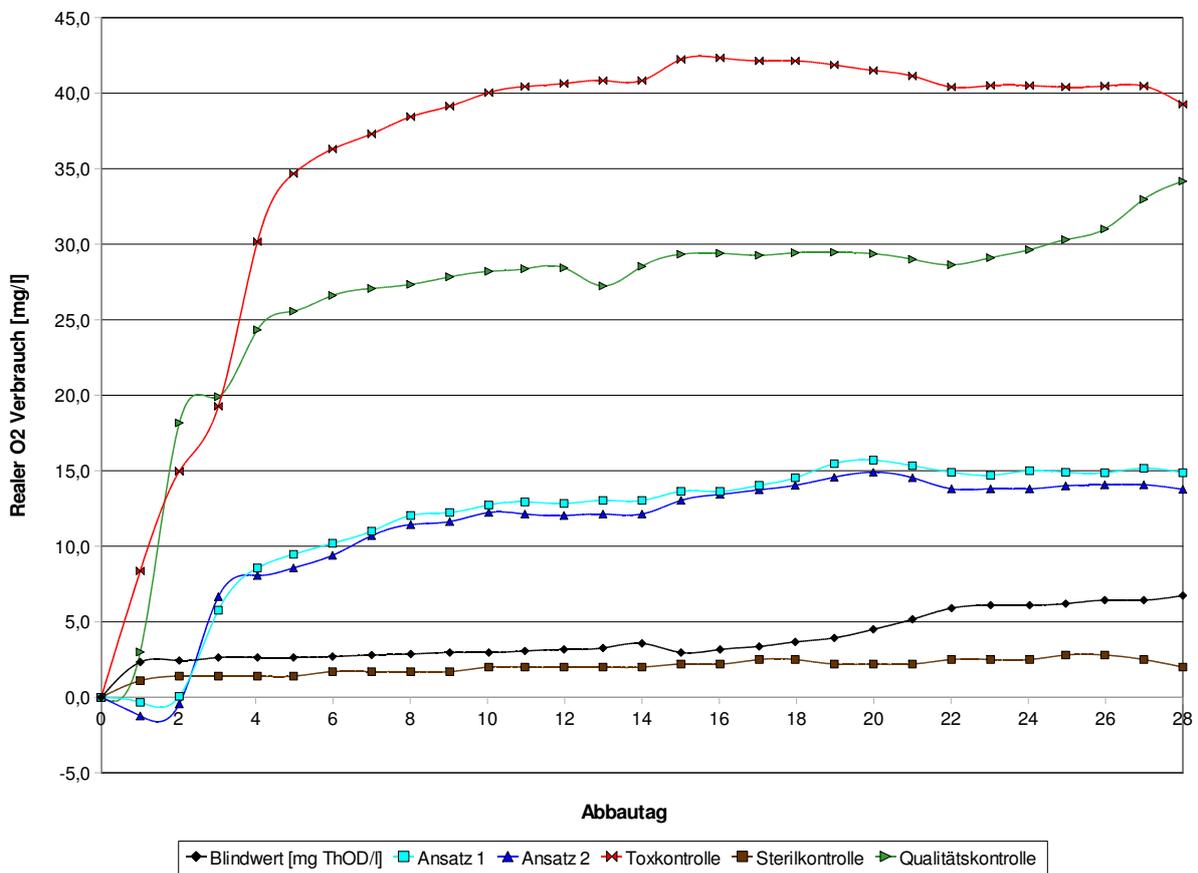
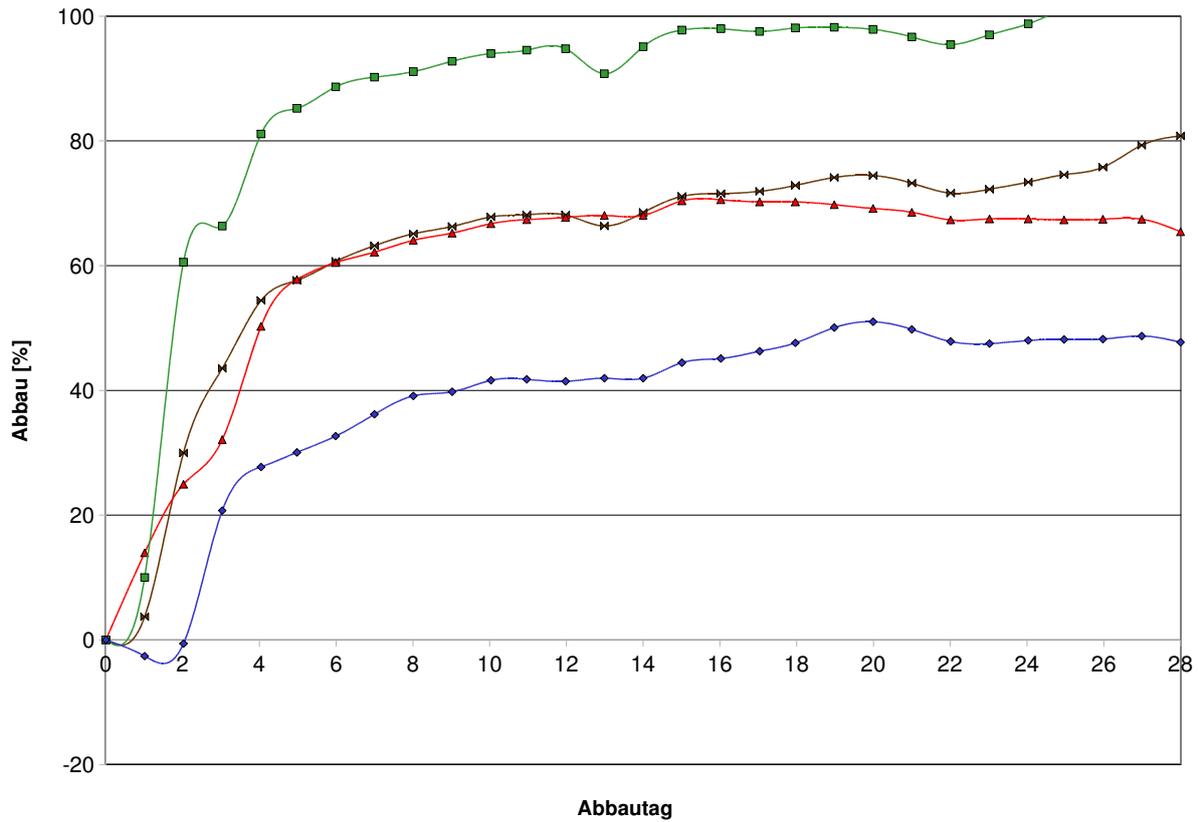


Abbildung 8.50: Verlauf des OECD 301F Testes von S-Citronellol

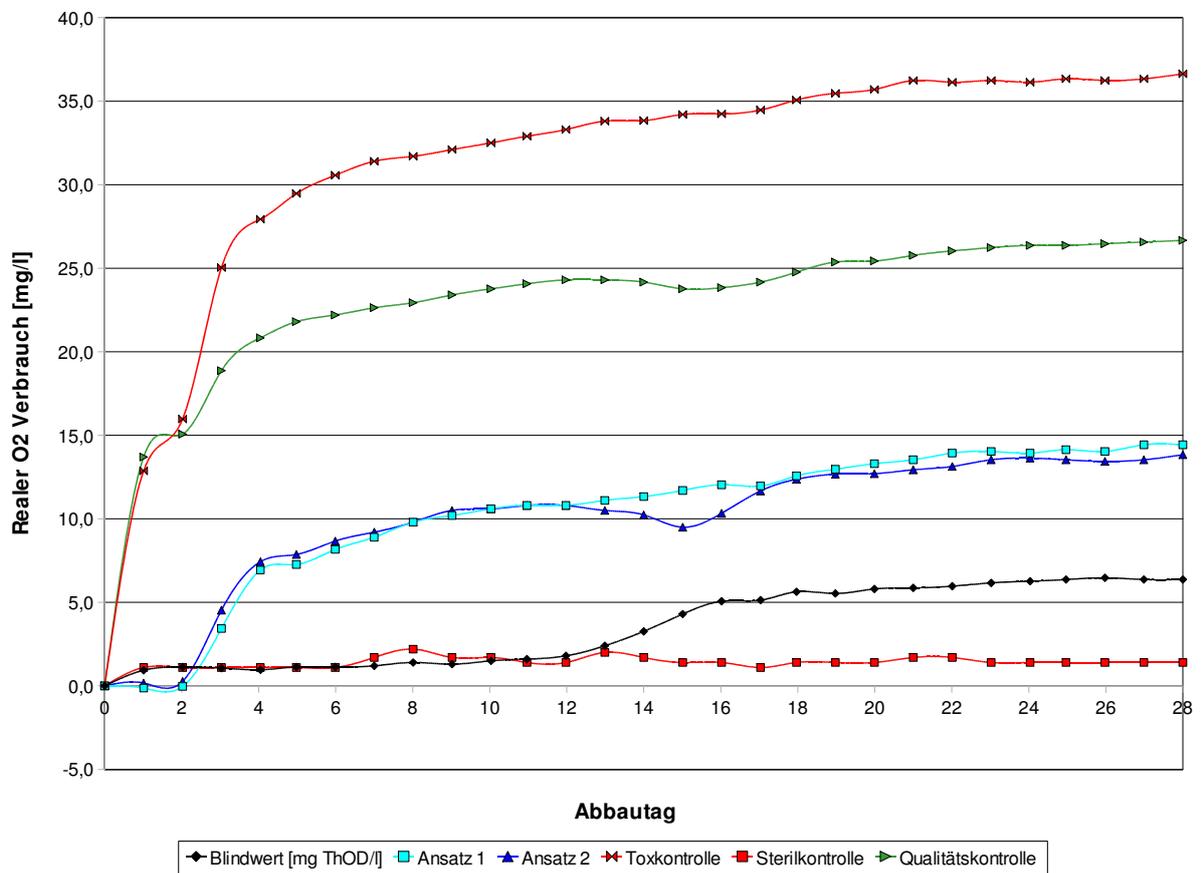
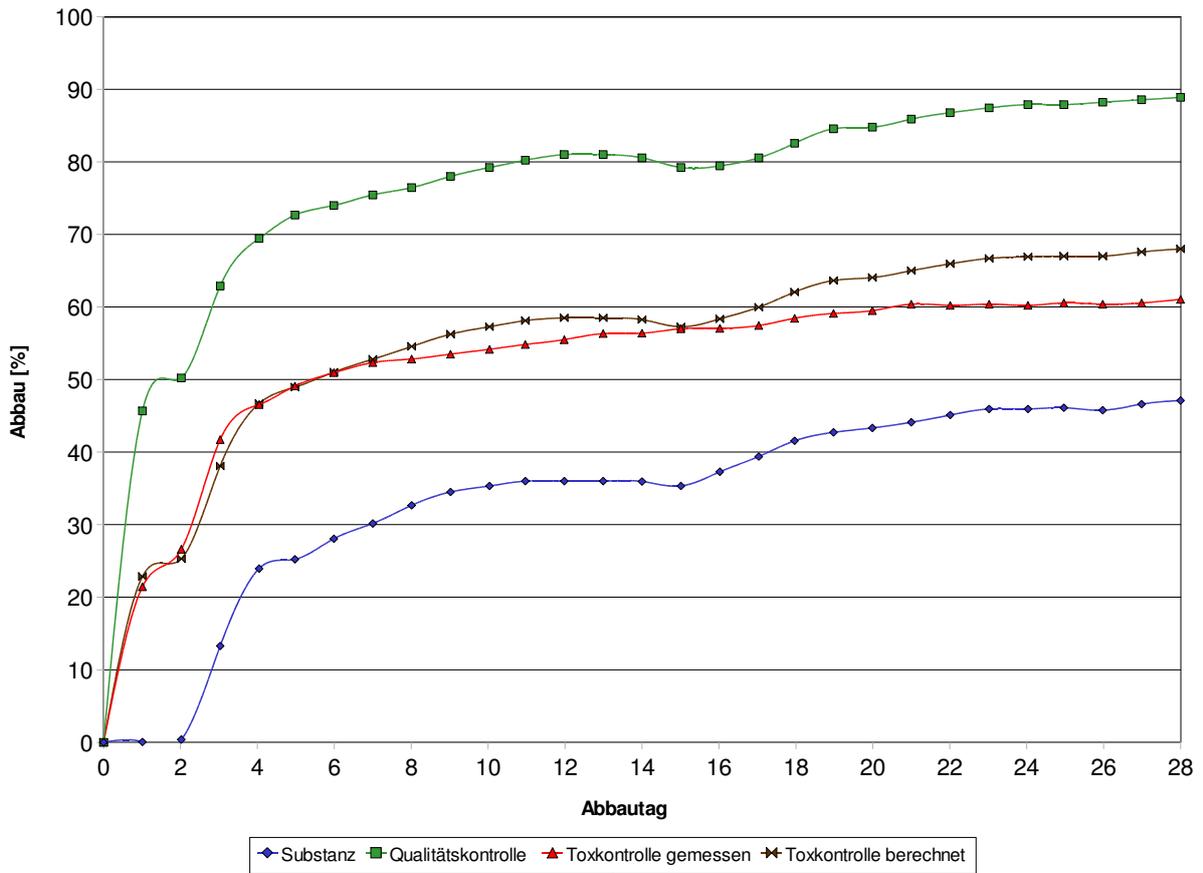


Abbildung 8.51: Verlauf des OECD 301F Testes von S-Citronellol

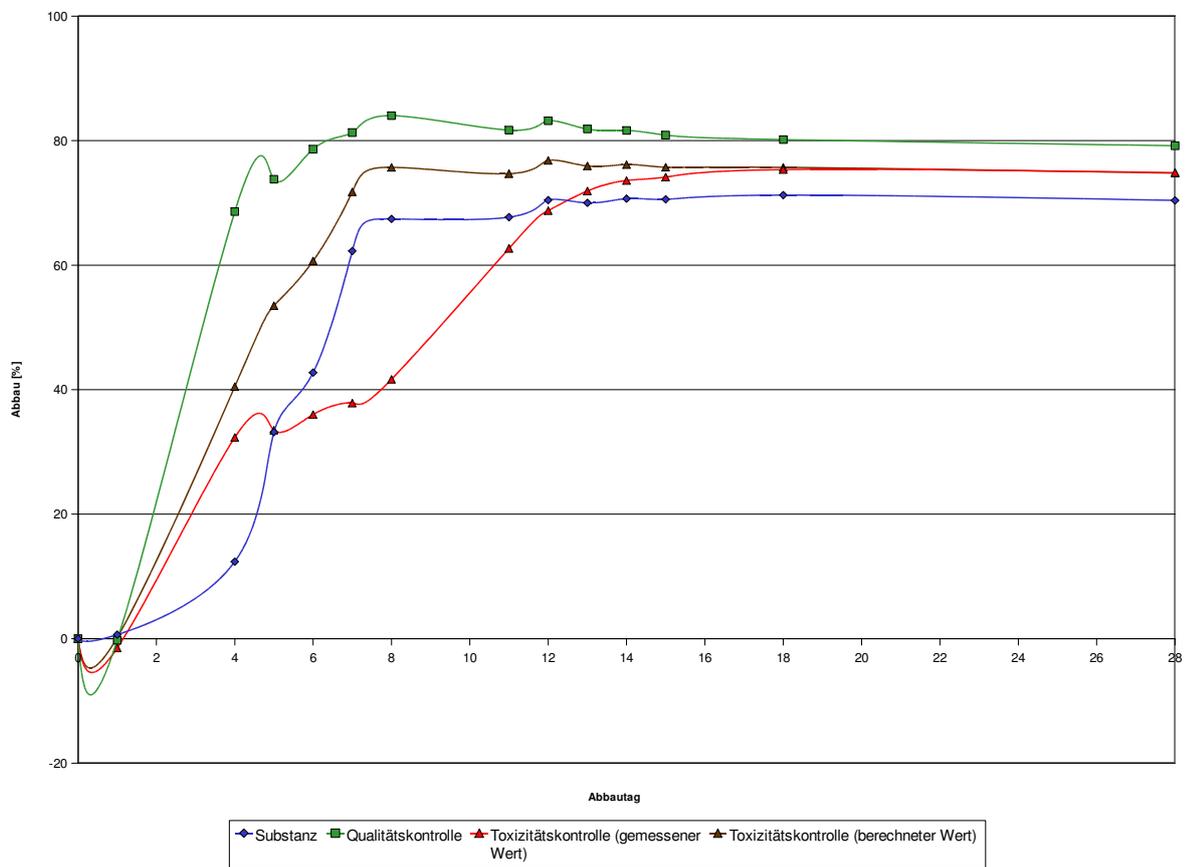
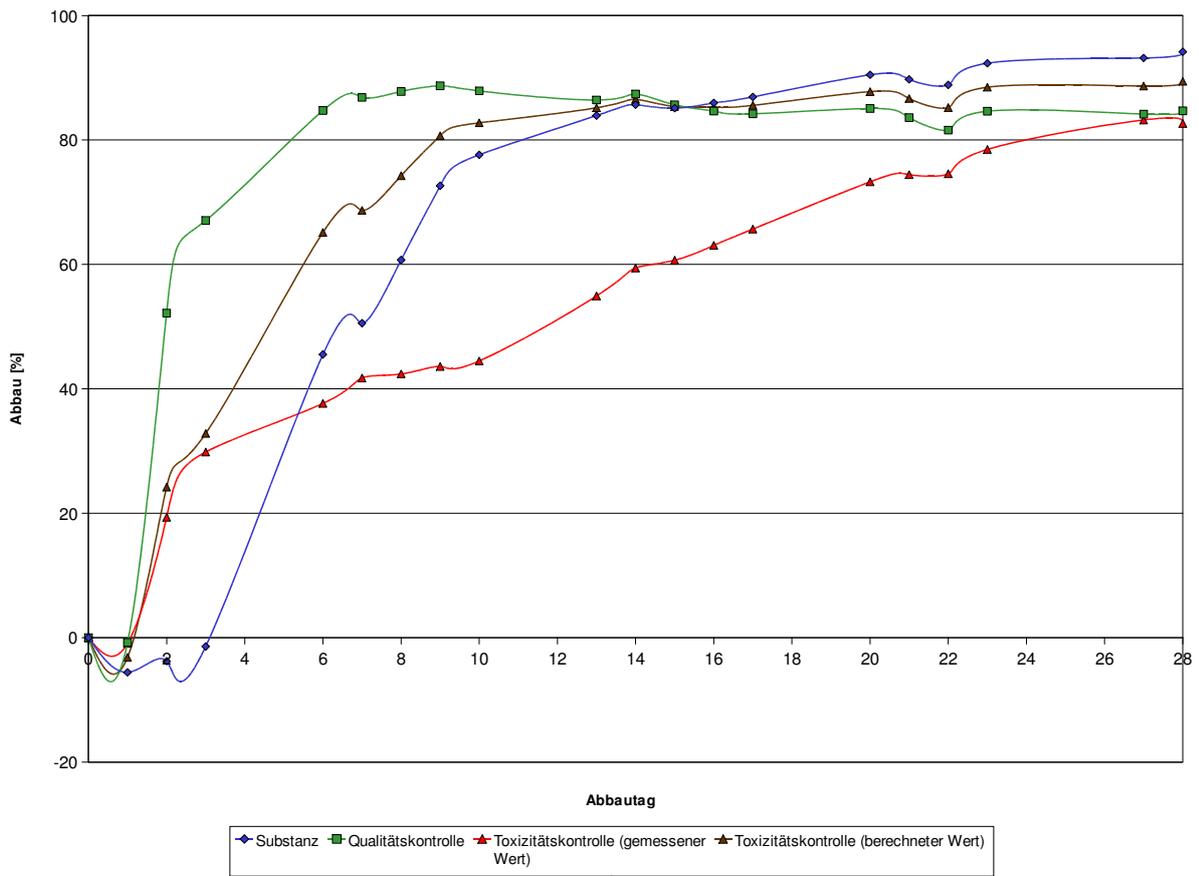


Abbildung 8.52: Verlauf des OECD 301D Testes von Cumarin

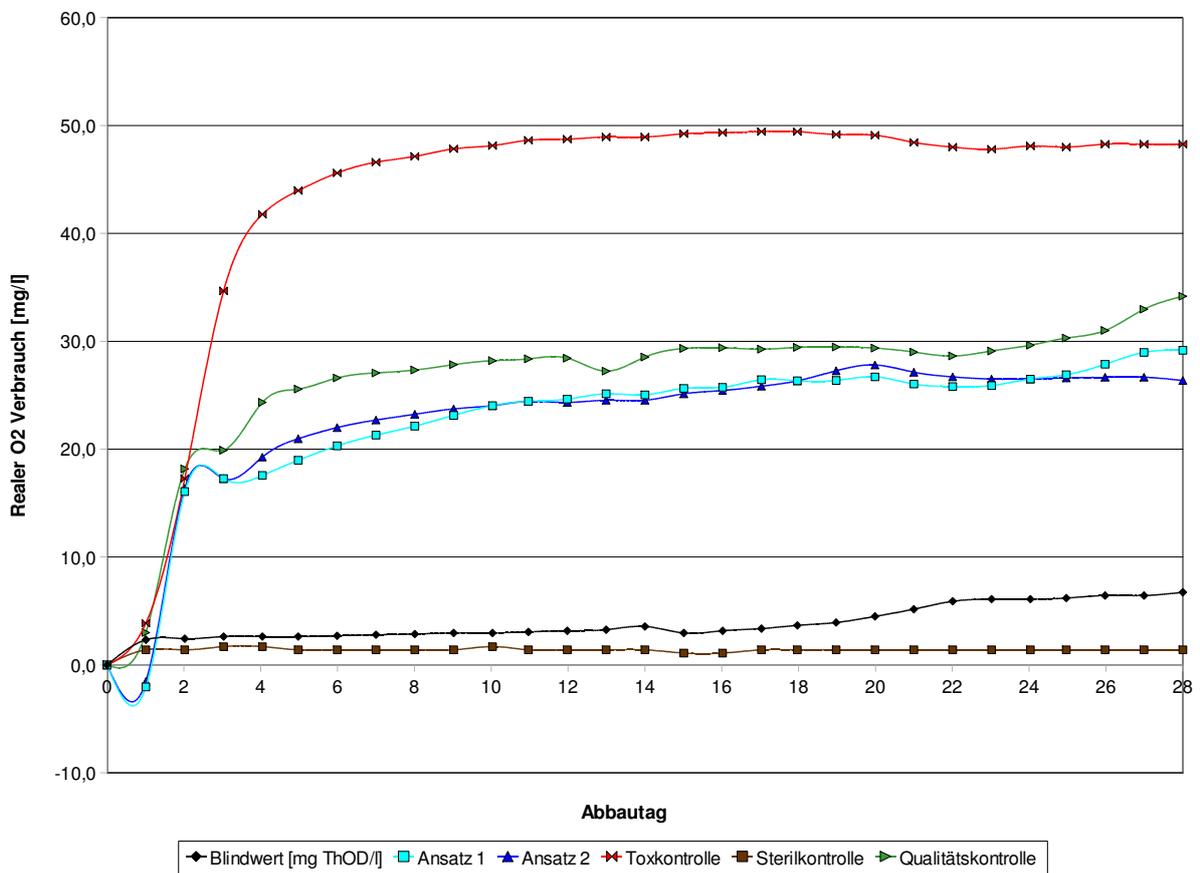
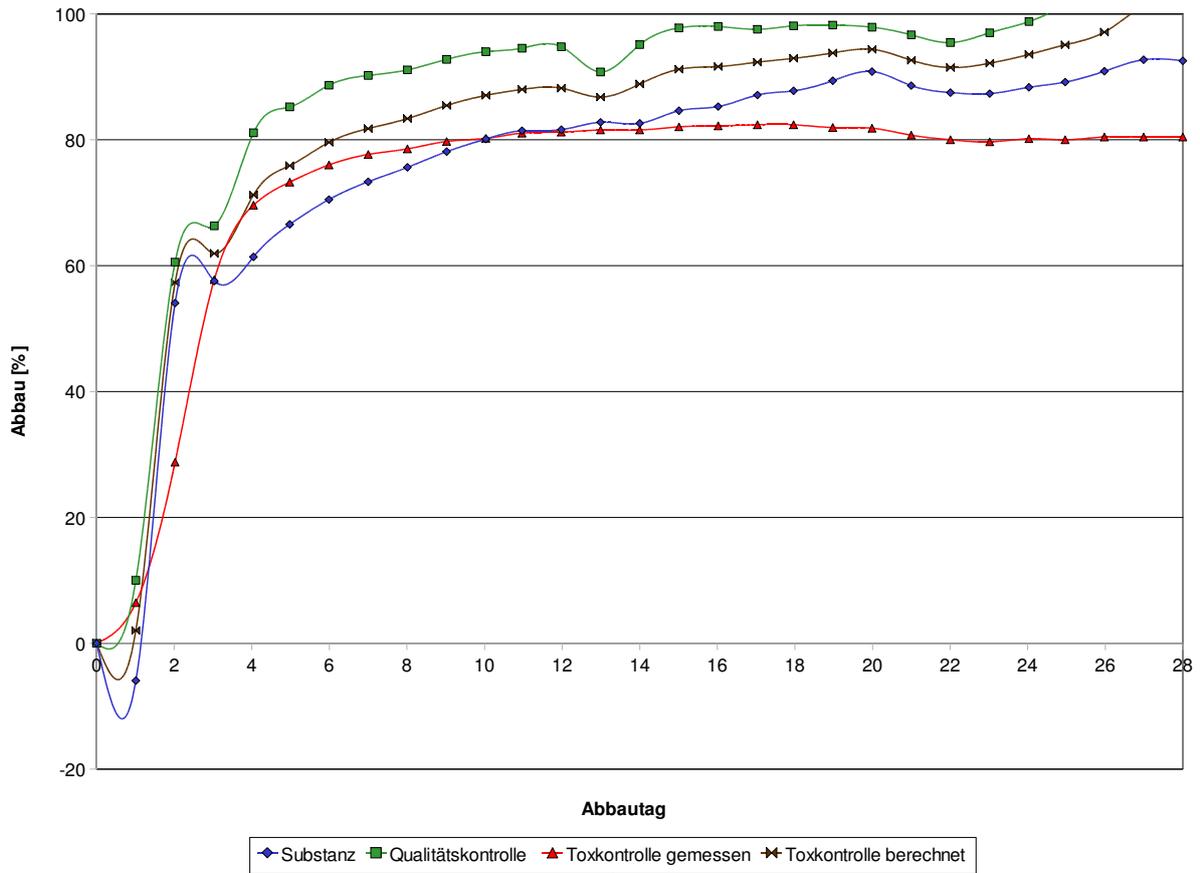


Abbildung 8.53: Verlauf des OECD 301F Testes von Cumarin

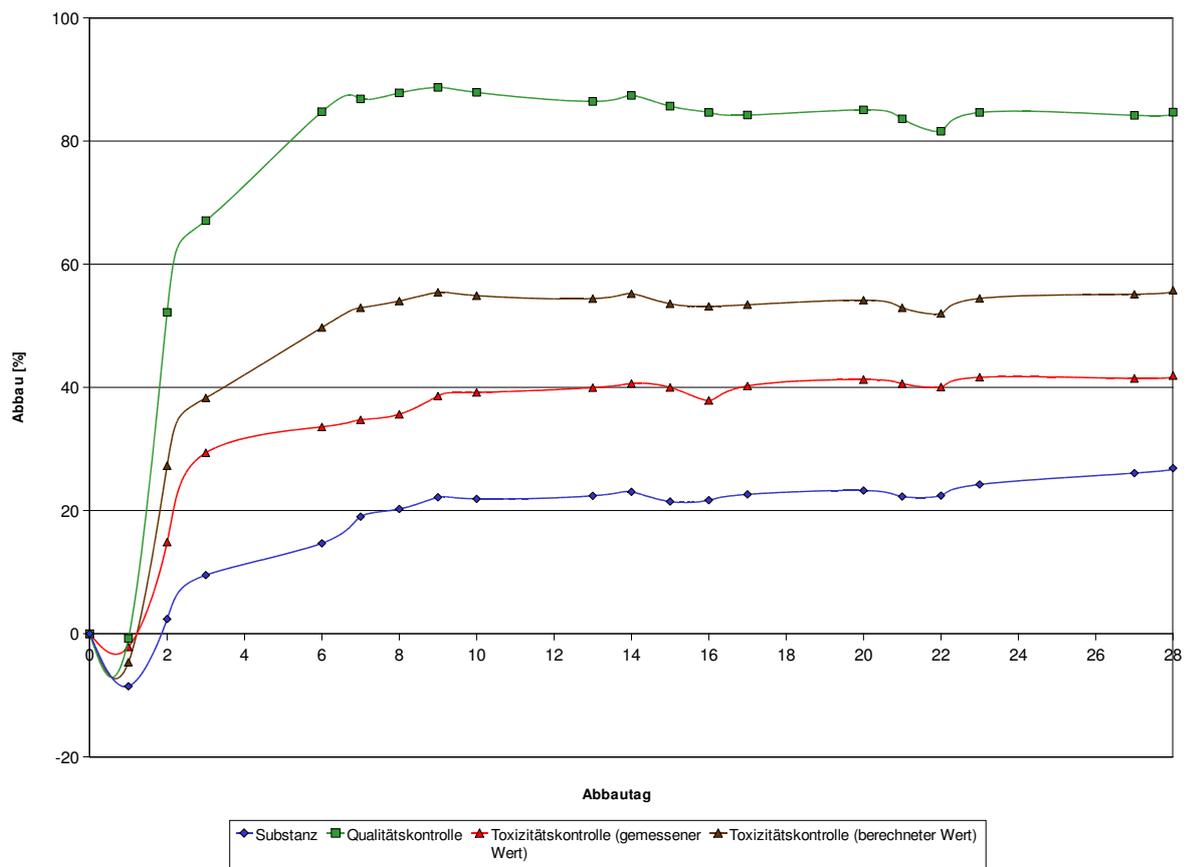


Abbildung 8.54: Verlauf des OECD 301D Testes von Hexylzimaldehyd

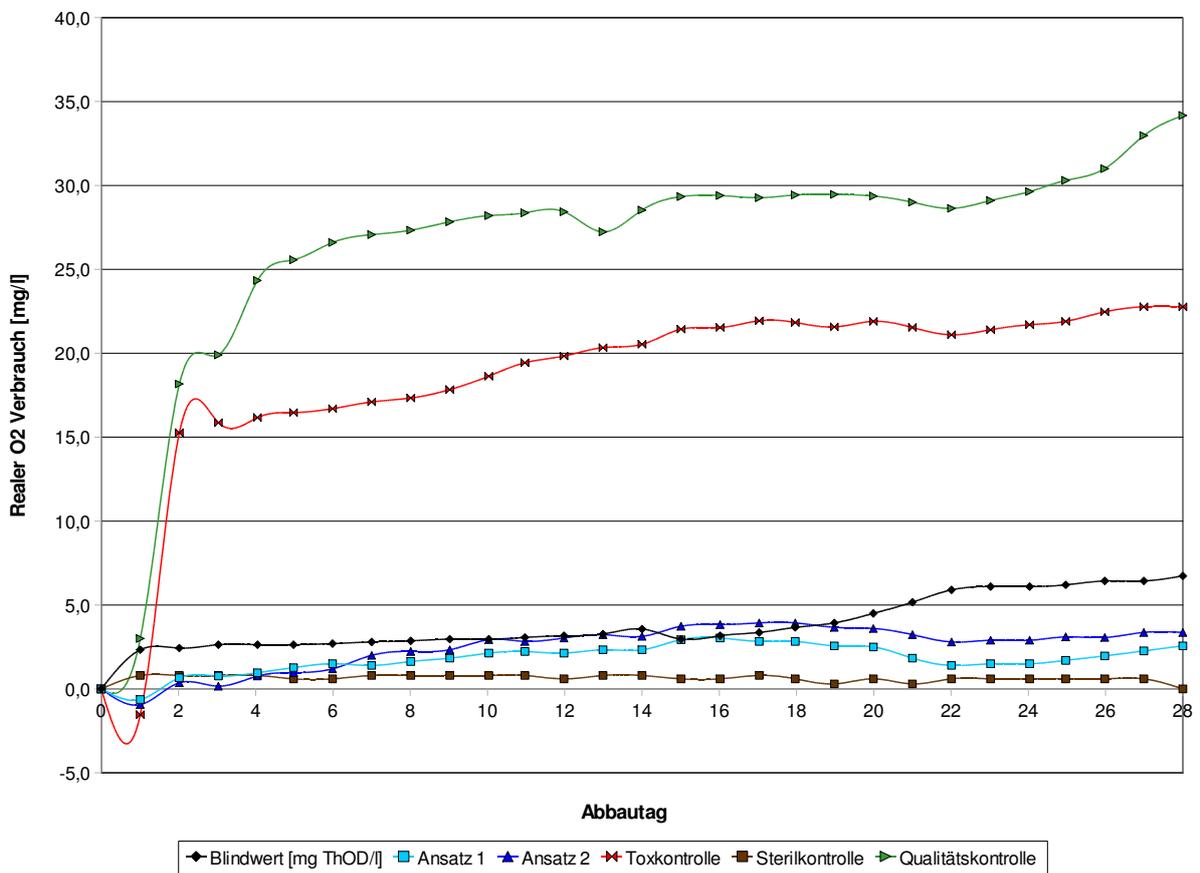
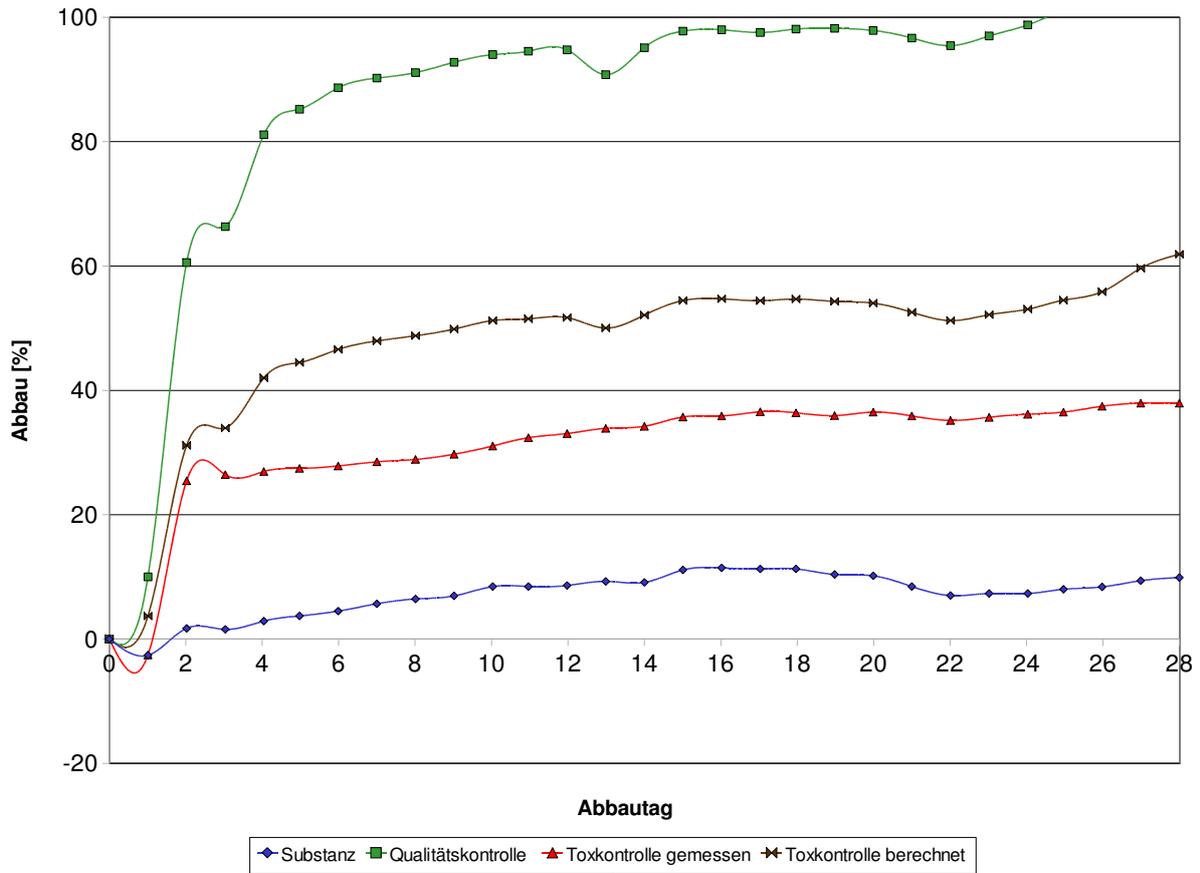


Abbildung 8.55: Verlauf des OECD 301F Testes von Hexylzimaldehyd

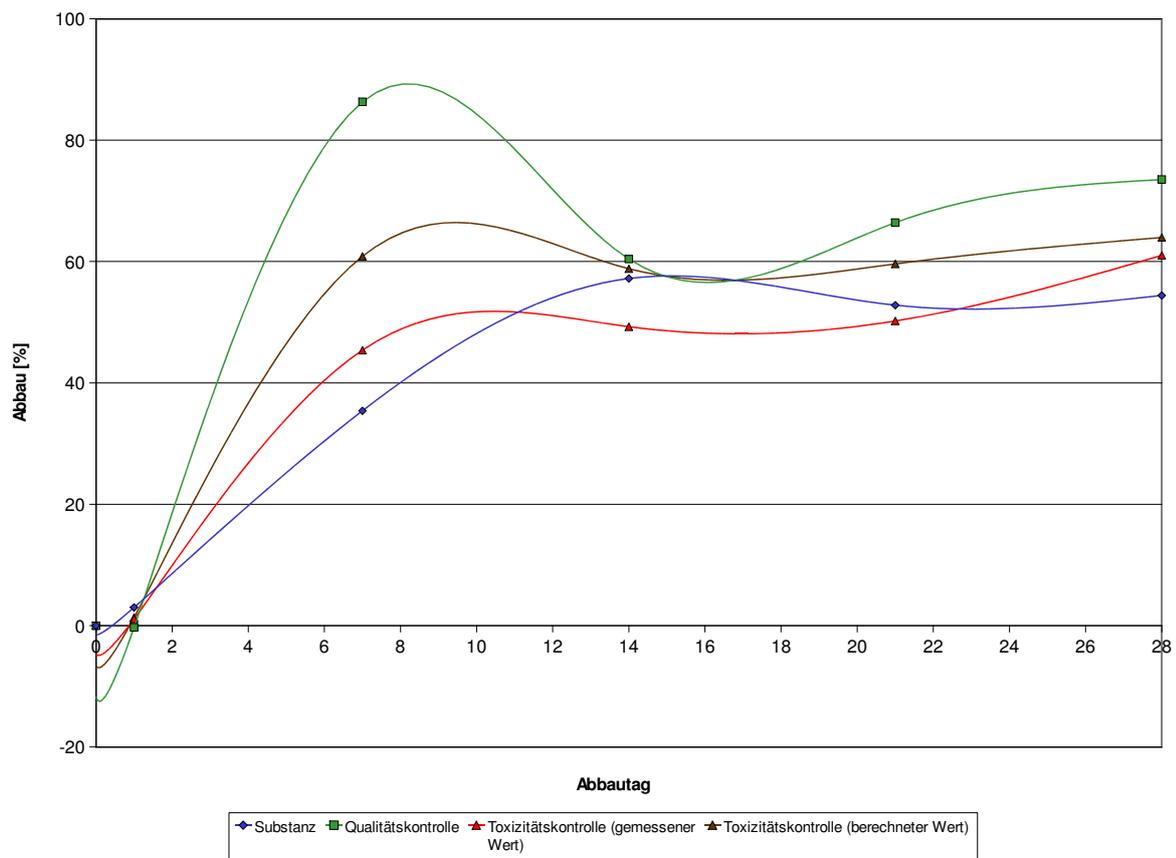


Abbildung 8.56: Verlauf des OECD 301D Testes von Hydroxycitronellal

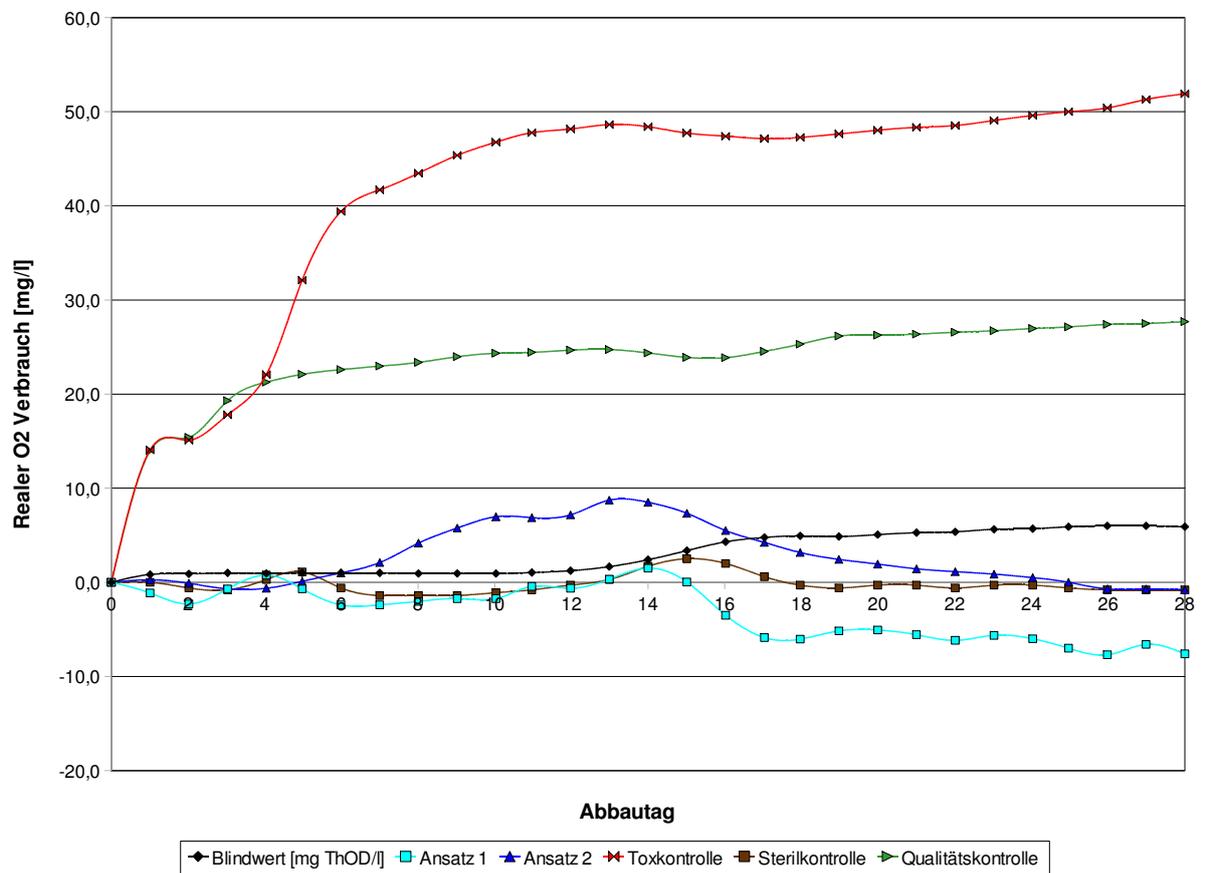
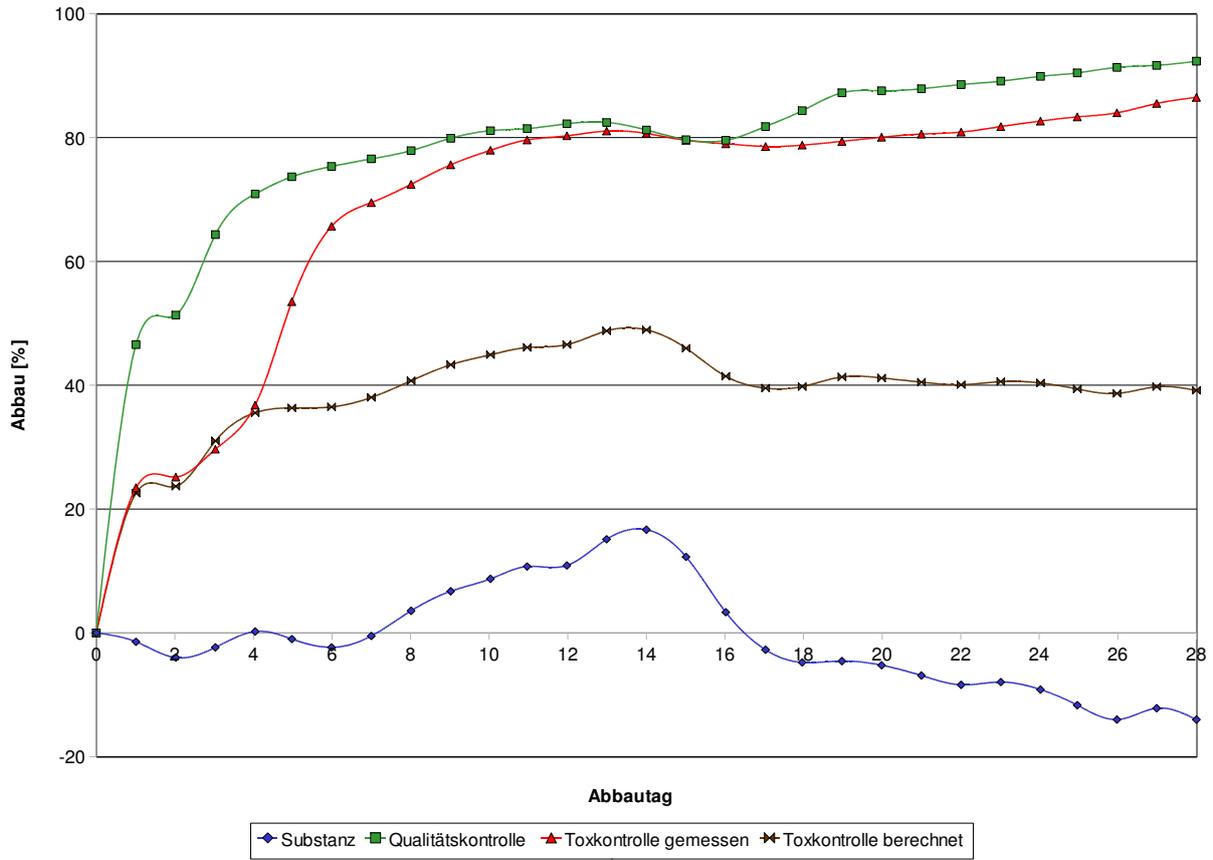


Abbildung 8.57: Verlauf des OECD 301F Testes von Hydroxycitronellal

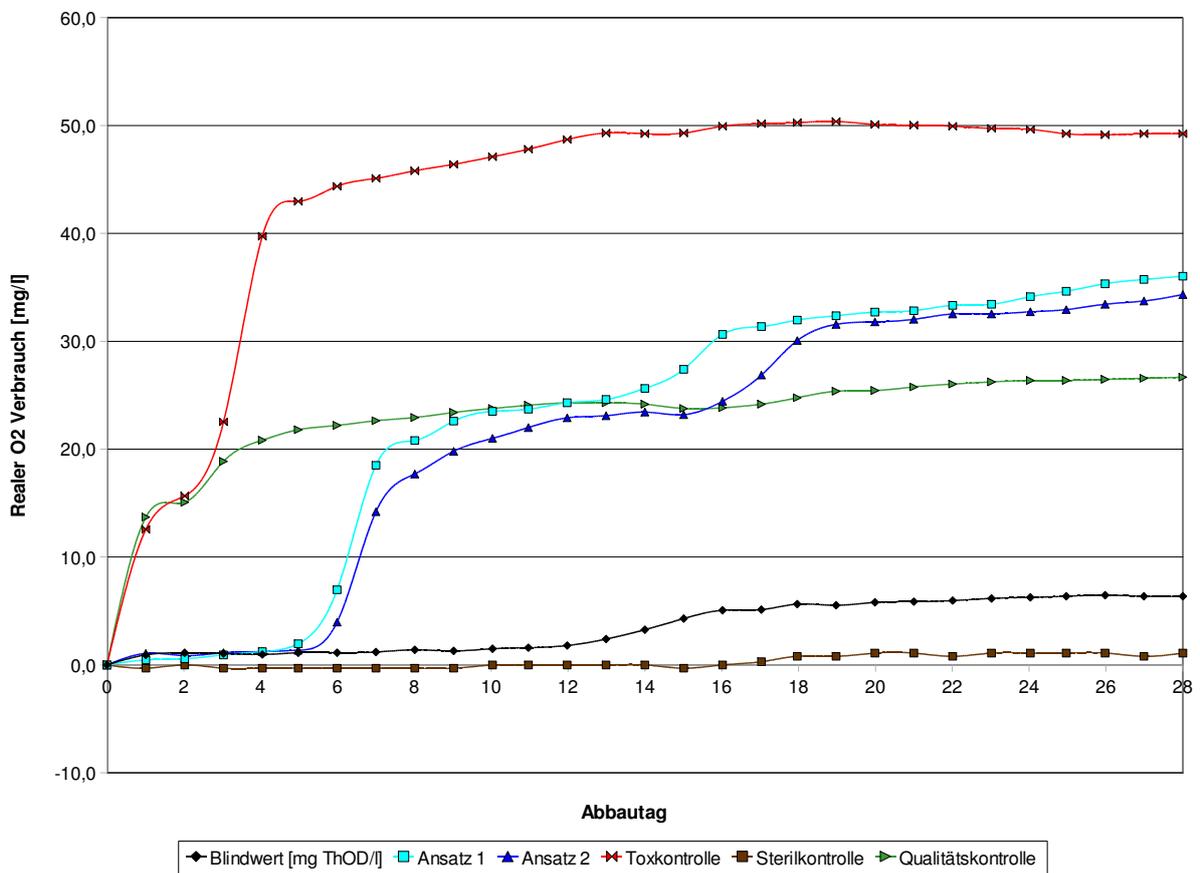
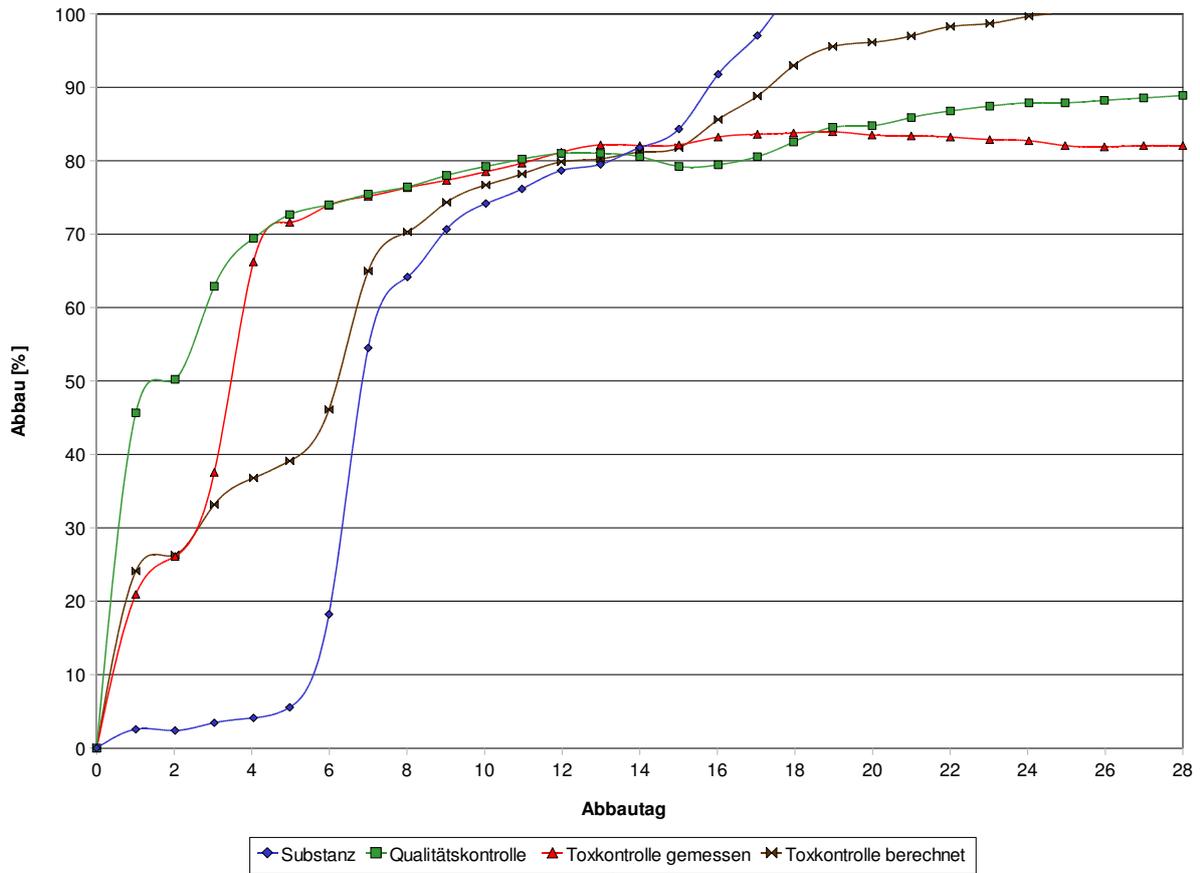
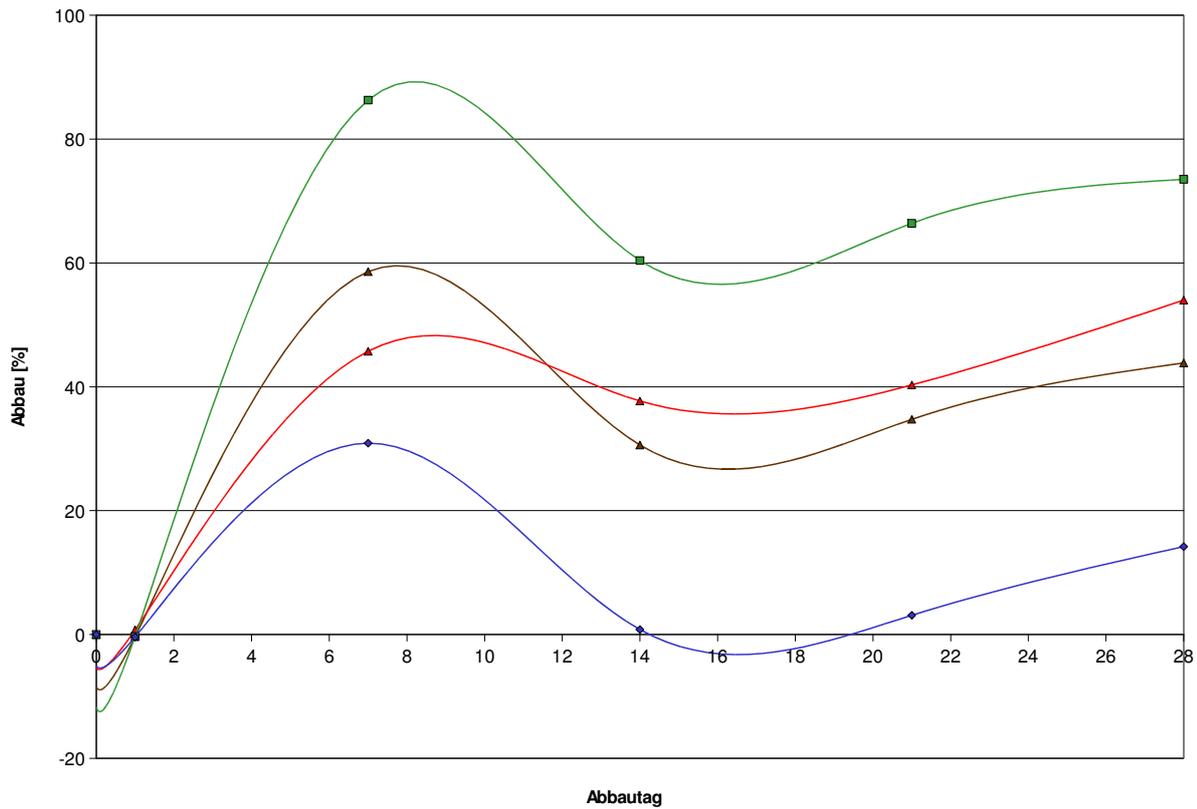
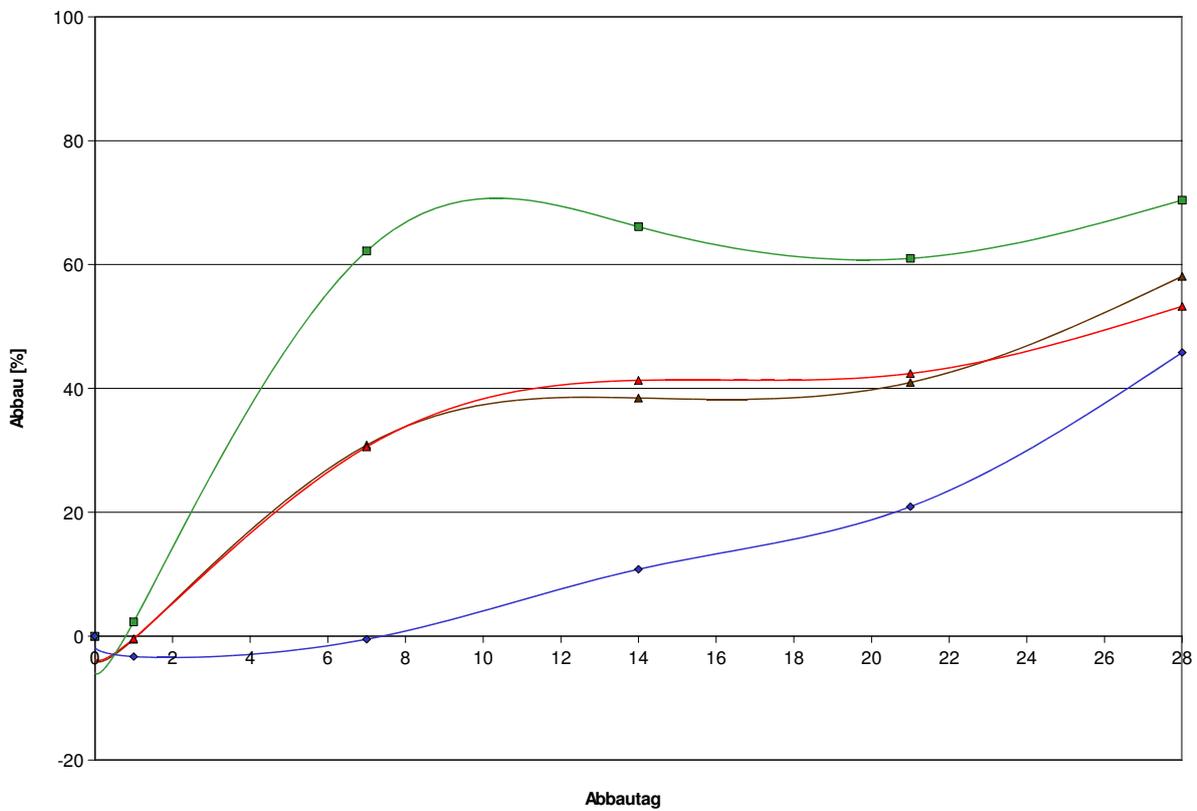


Abbildung 8.58: Verlauf des OECD 301F Testes von Hydroxycitronellal



◆ Substanz ■ Qualitätskontrolle ▲ Toxizitätskontrolle (gemessener Wert) ▲ Toxizitätskontrolle (berechneter Wert)



◆ Substanz ■ Qualitätskontrolle ▲ Toxizitätskontrolle (gemessener Wert) ▲ Toxizitätskontrolle (berechneter Wert)

Abbildung 8.59: Verlauf des OECD 301D Testes von α -Jonon

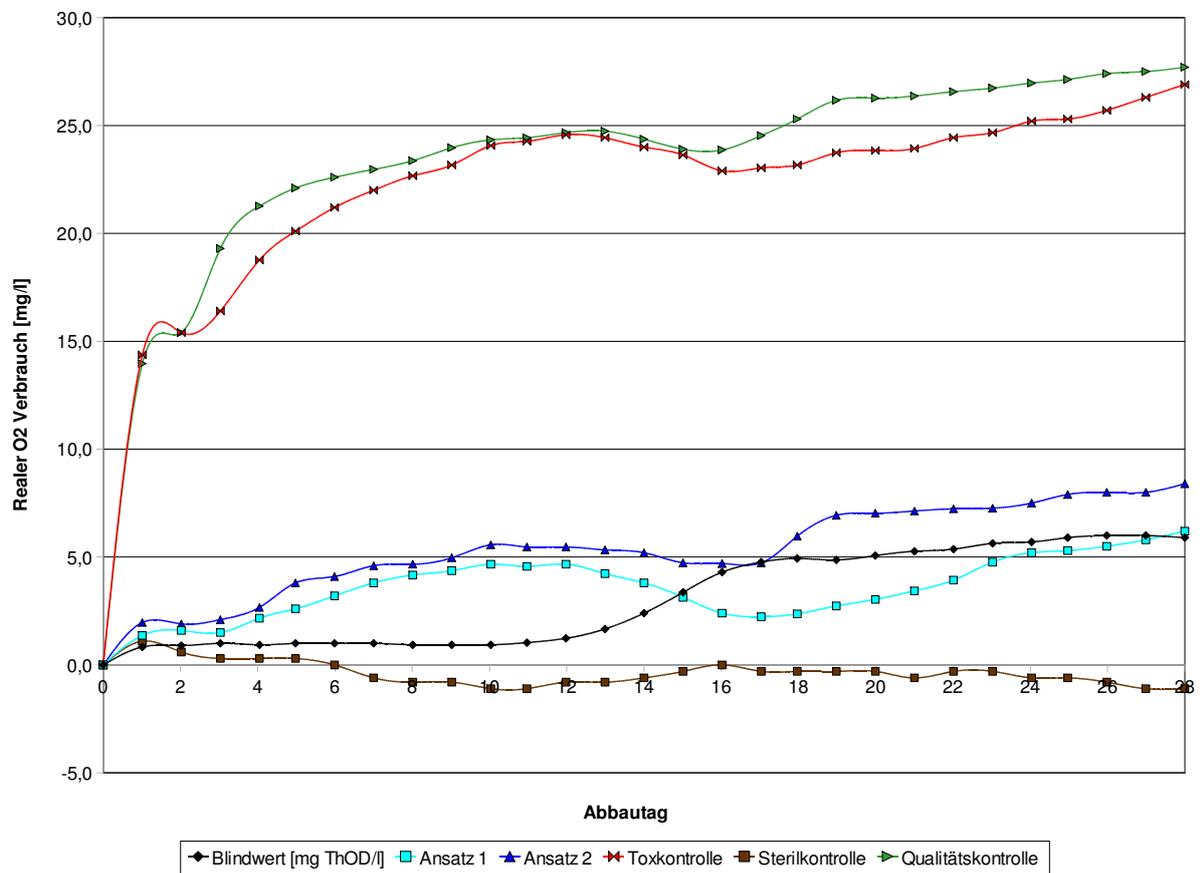
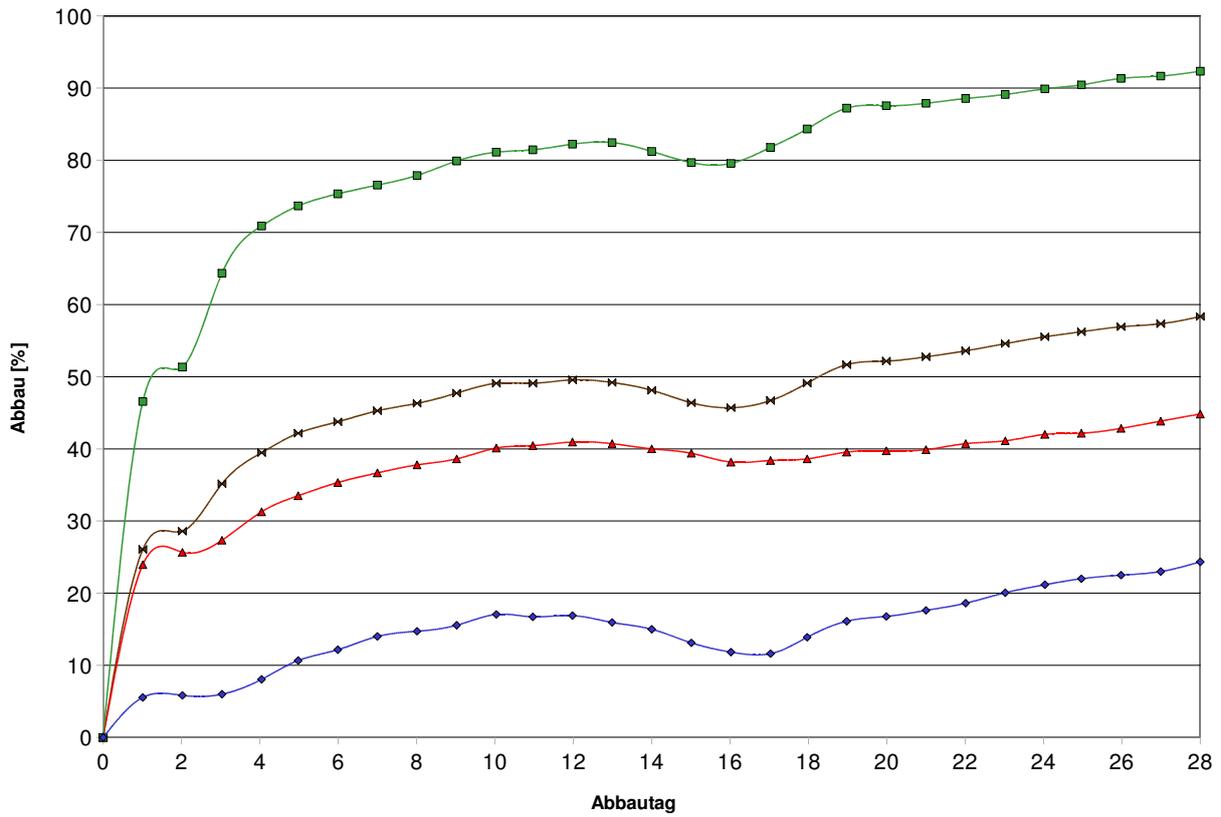


Abbildung 8.60: Verlauf des OECD 301F Testes von α -Jonon

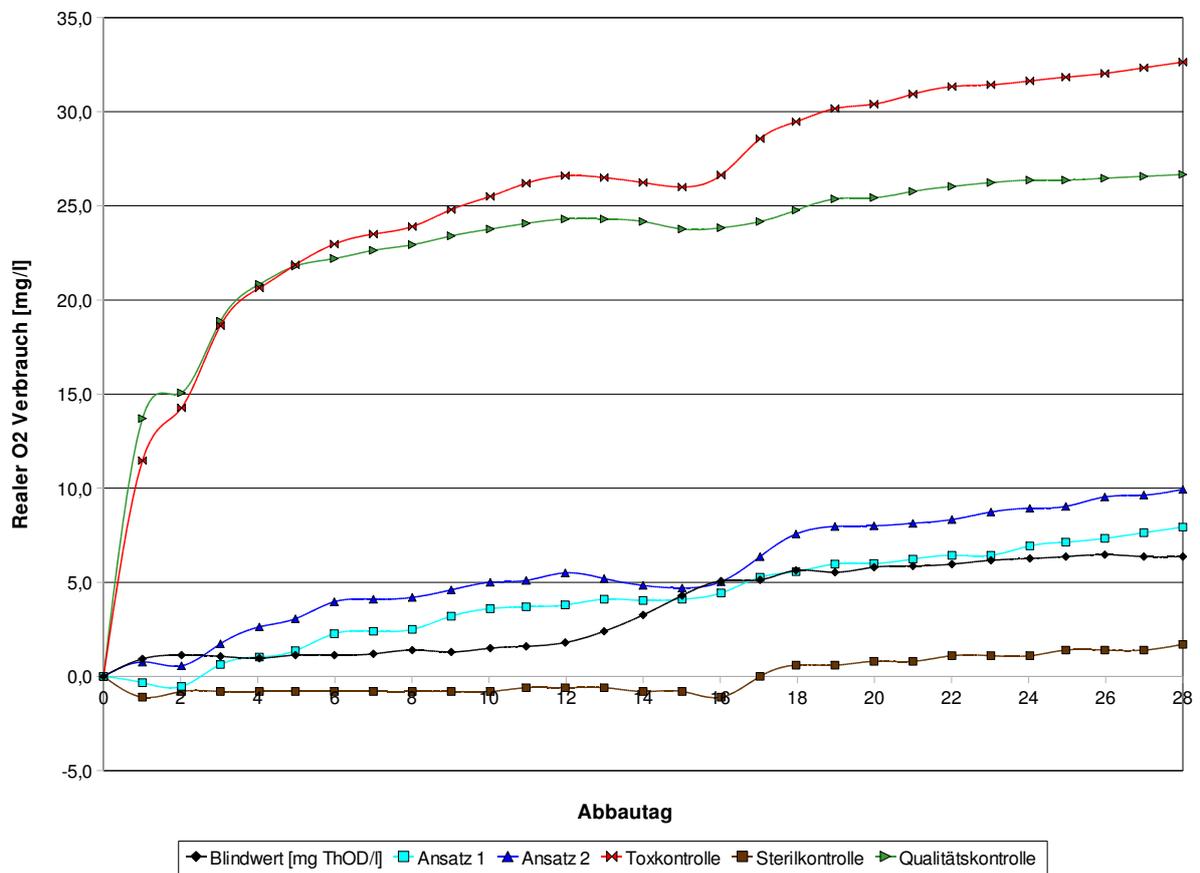
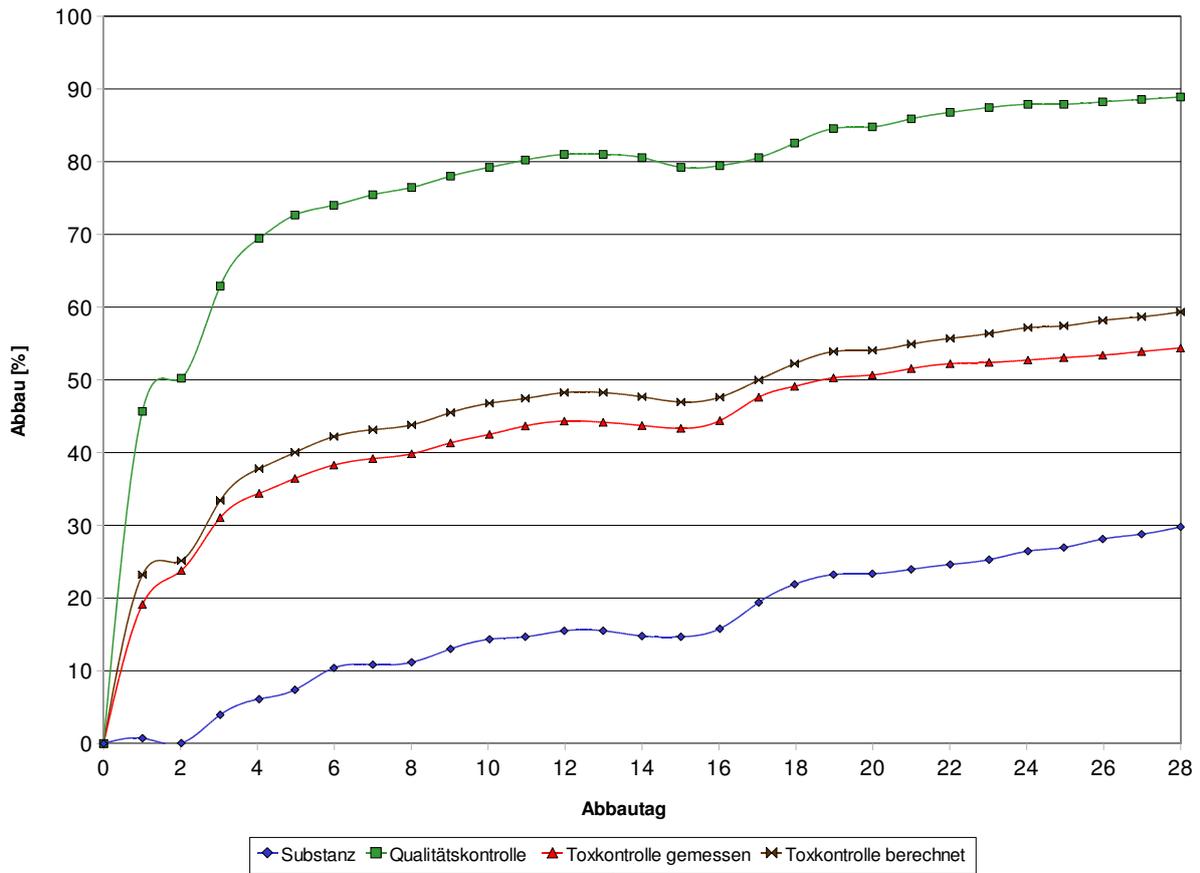


Abbildung 8.61: Verlauf des OECD 301F Testes von α -Jonon

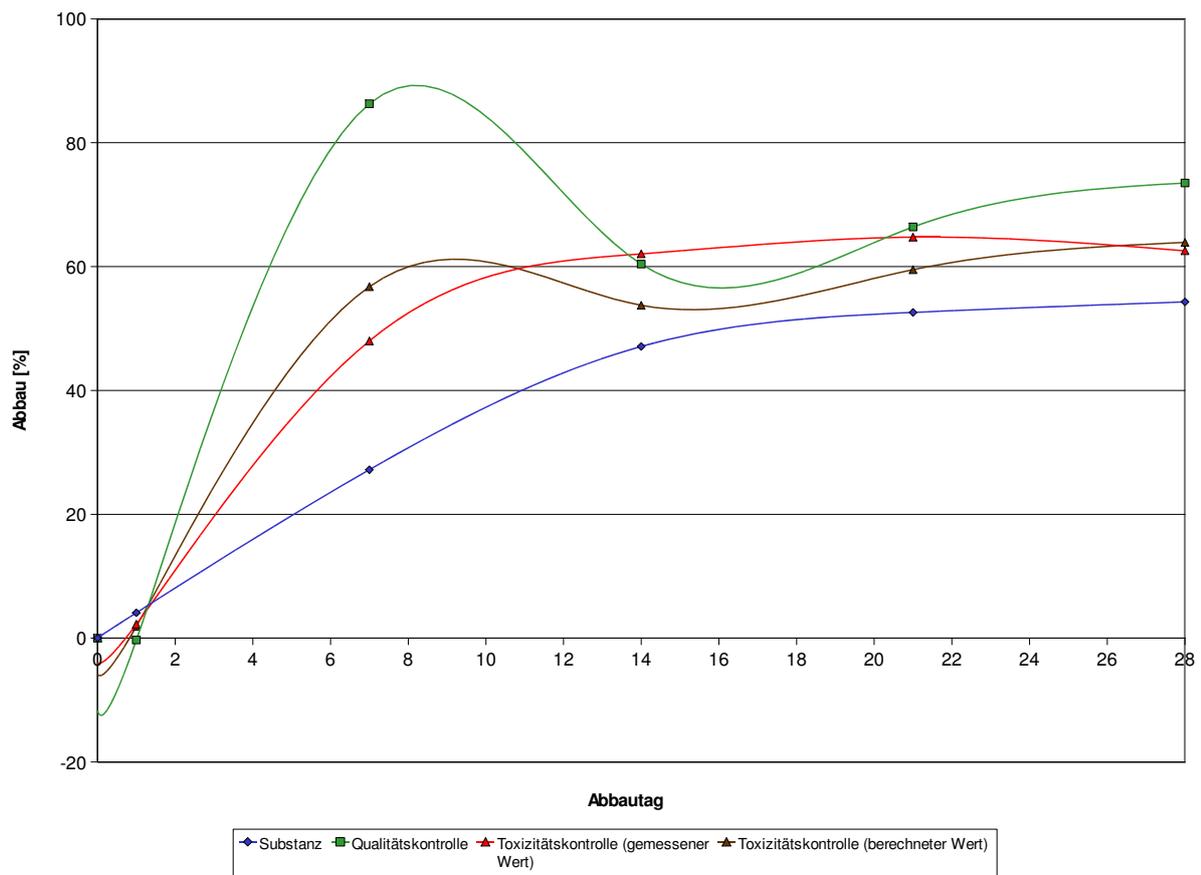


Abbildung 8.62: Verlauf des OECD 301D Testes von Isoeugenol

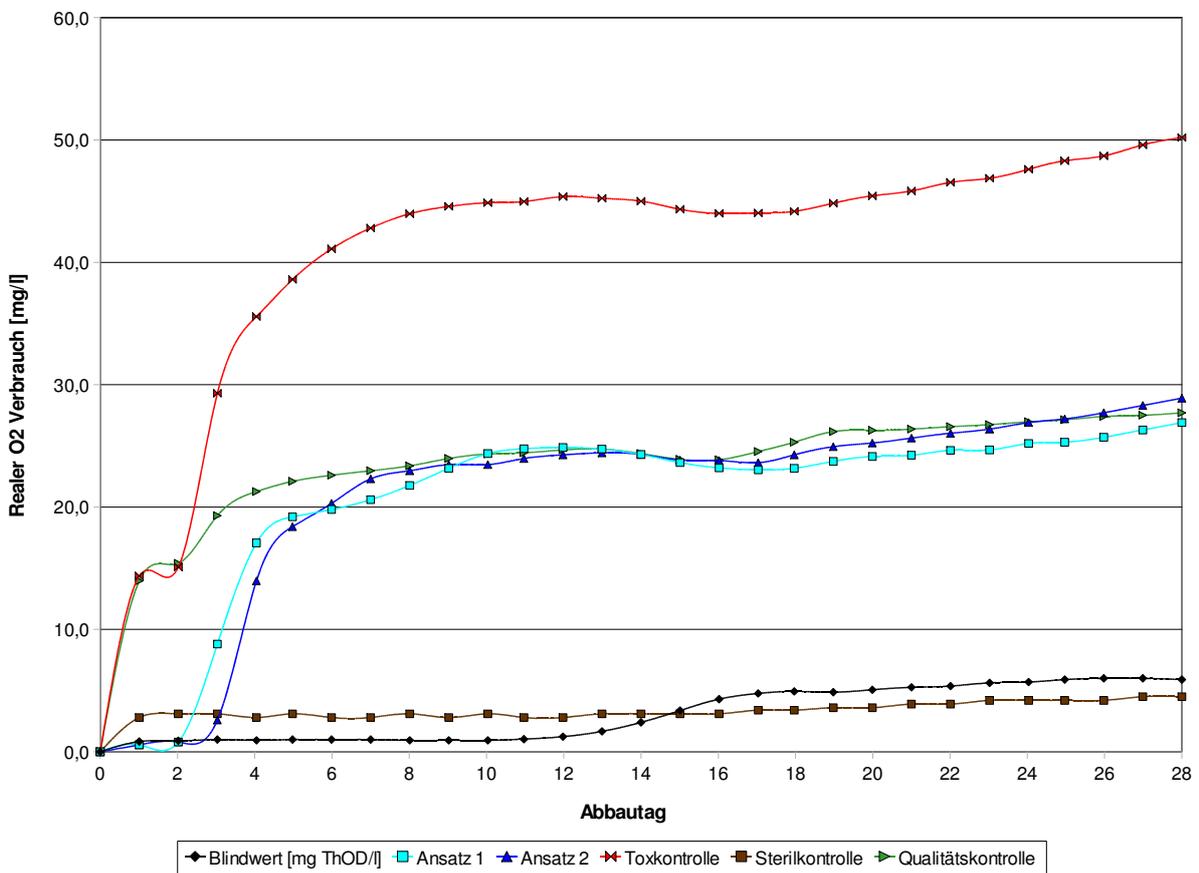
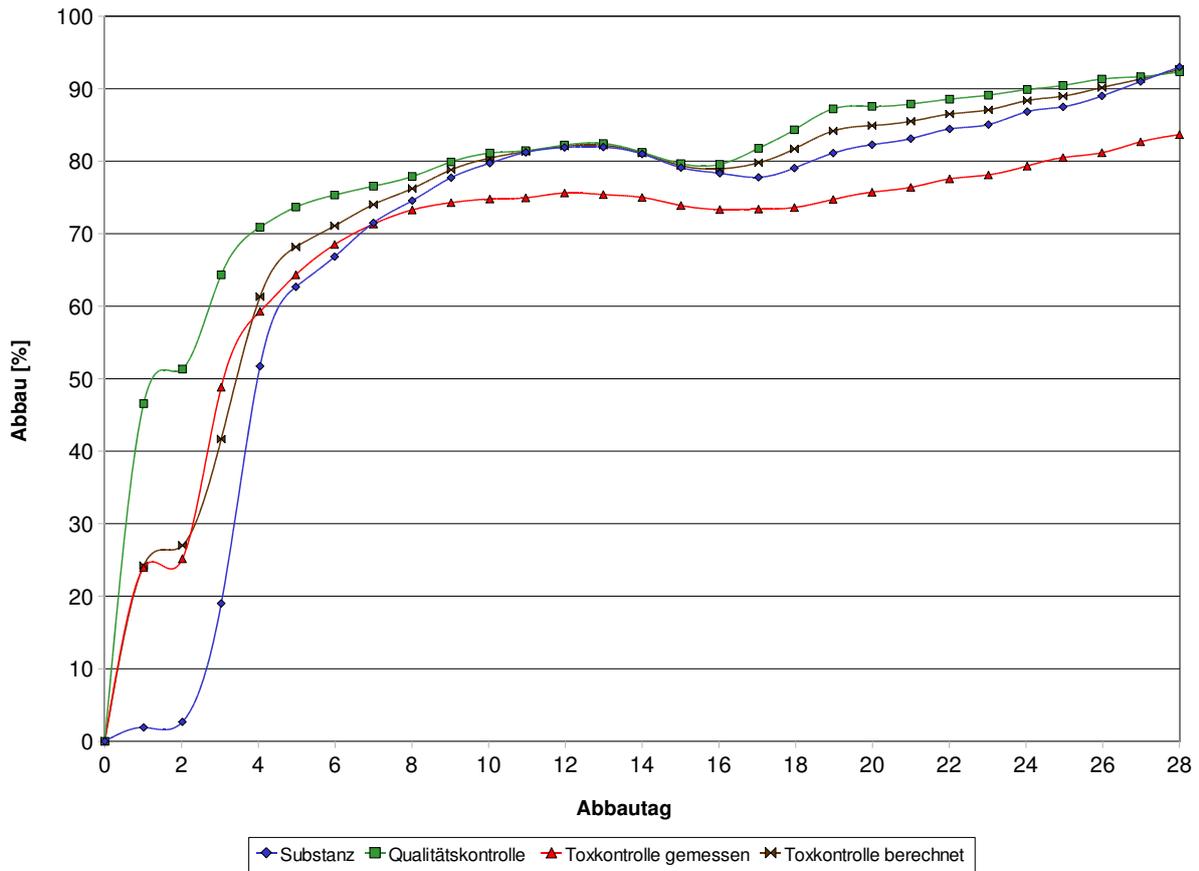


Abbildung 8.63: Verlauf des OECD 301F Testes von Isoeugenol

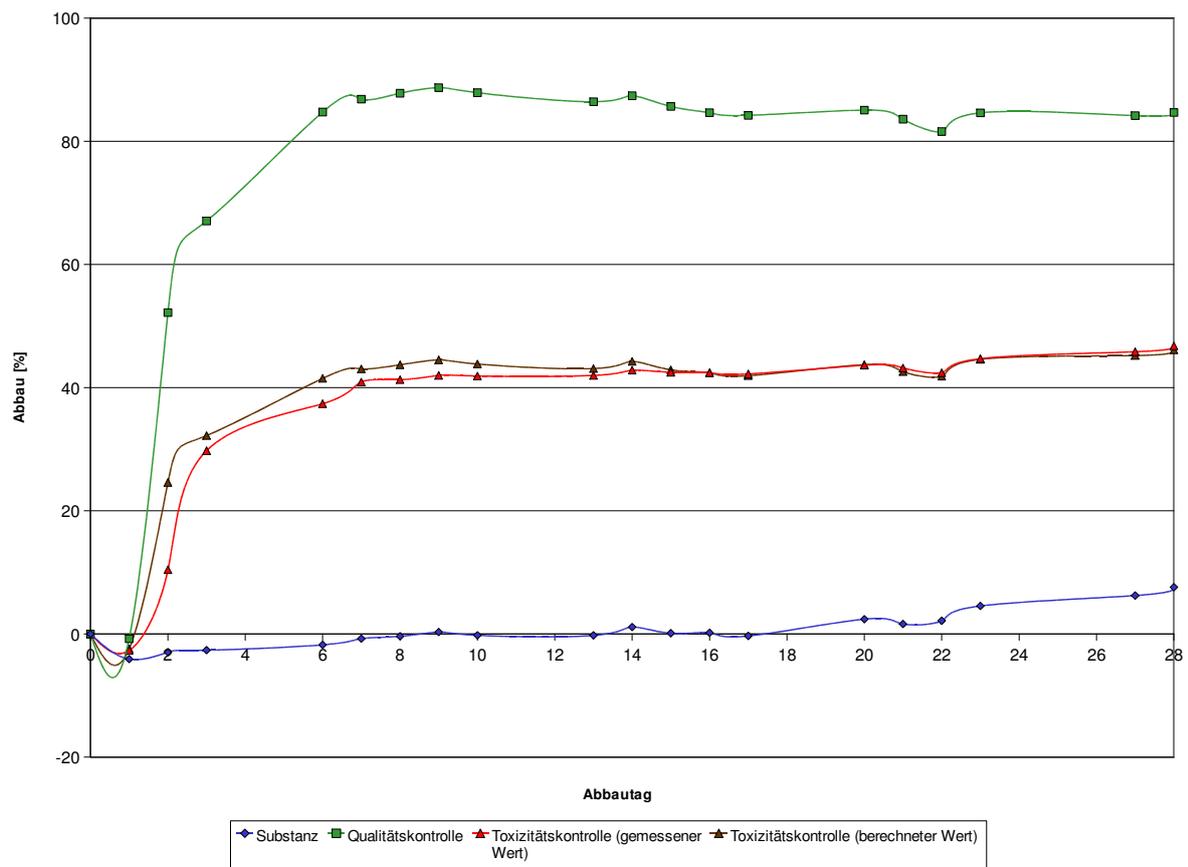


Abbildung 8.64: Verlauf des OECD 301D Testes von Isomethylionon

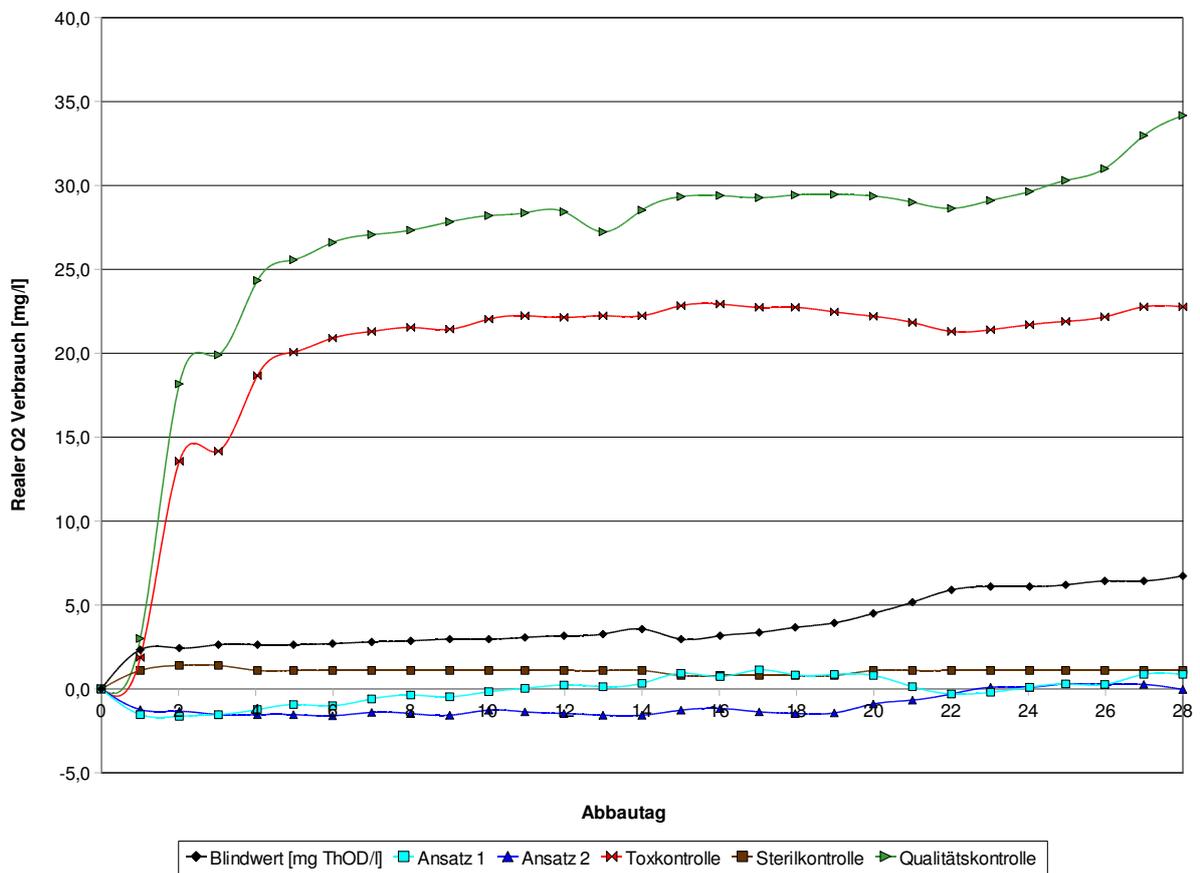
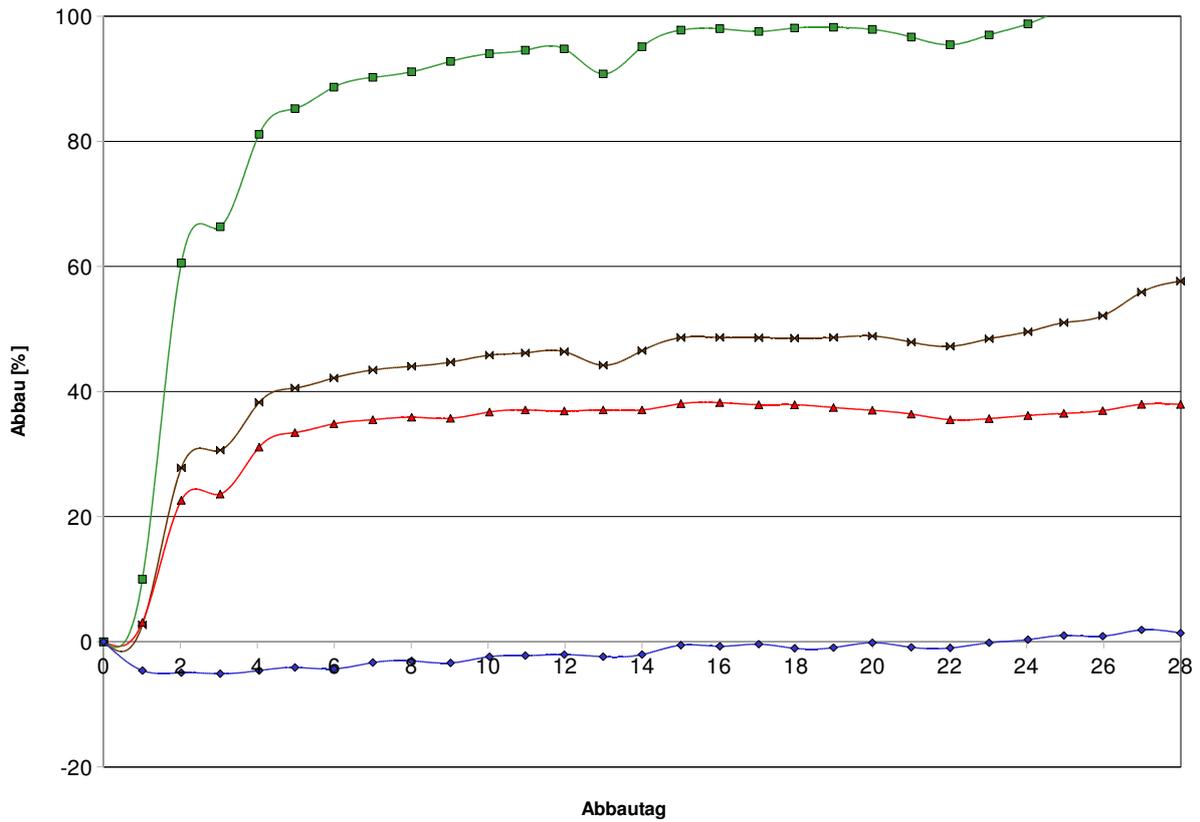


Abbildung 8.65: Verlauf des OECD 301F Testes von Isomethylionon

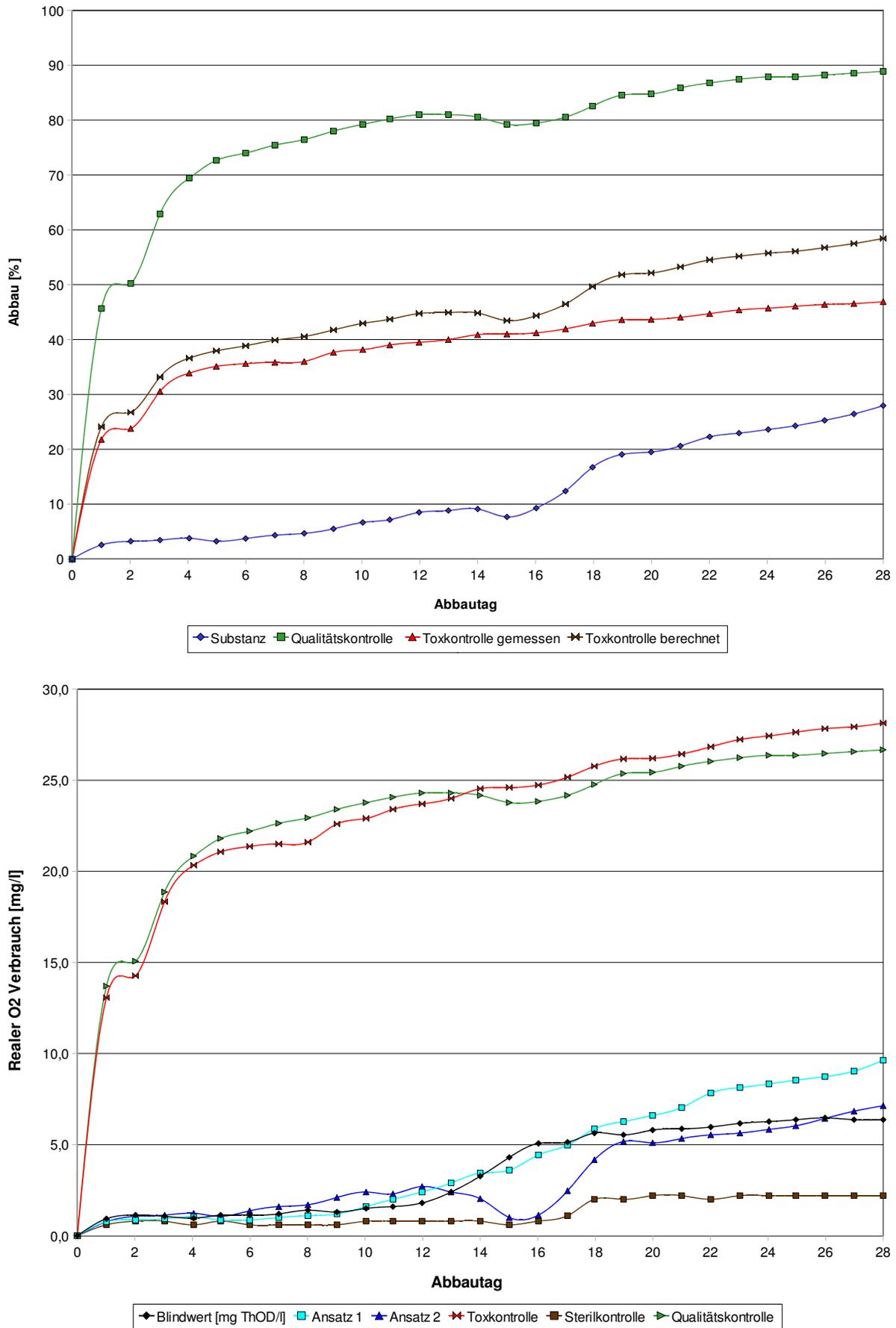


Abbildung 8.66: Verlauf des OECD 301F Testes von Isomethylionon

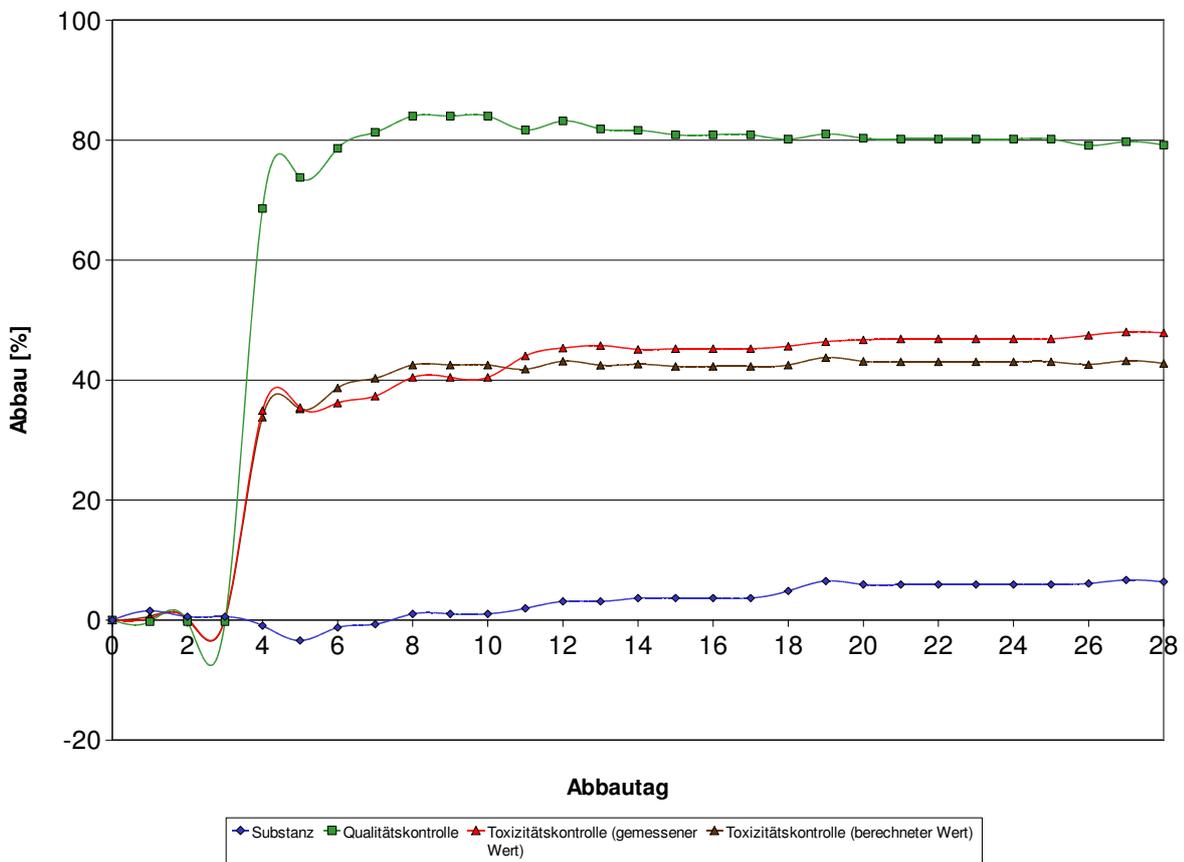
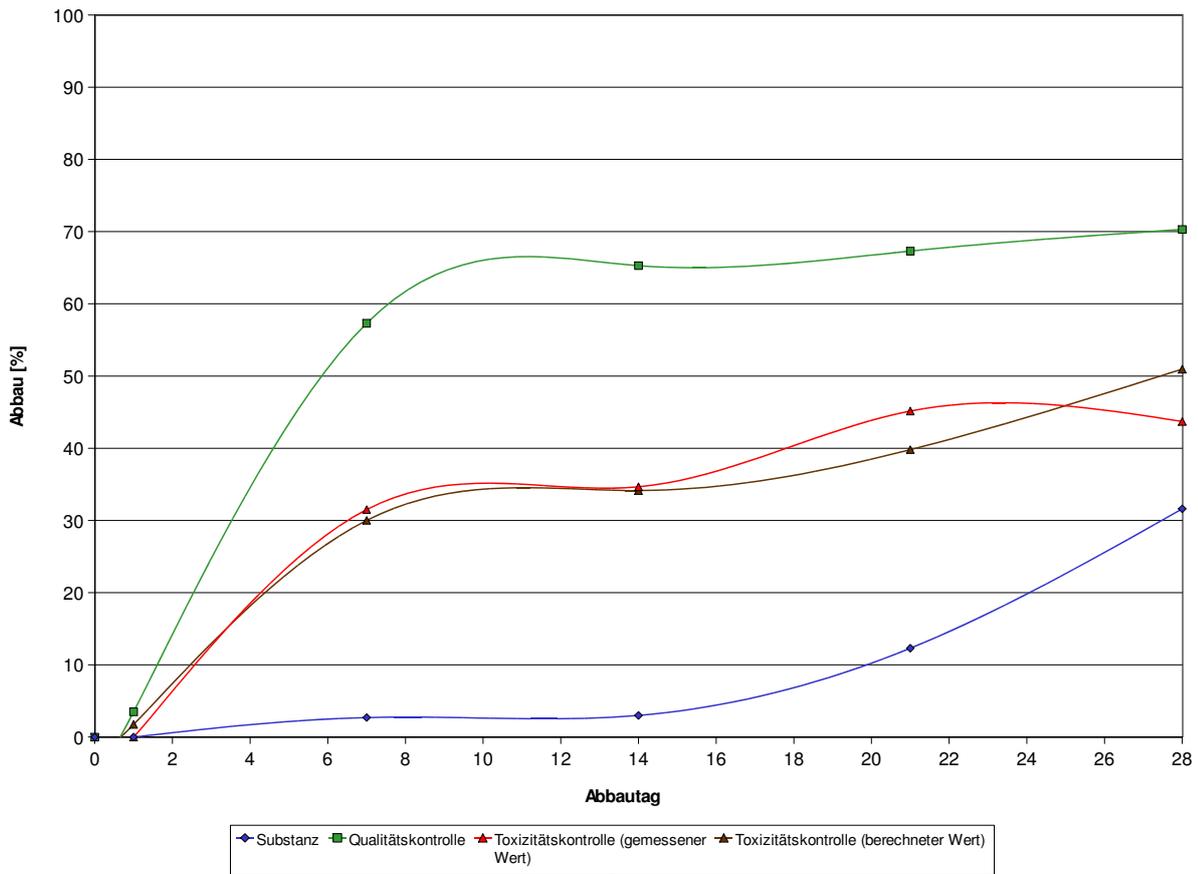


Abbildung 8.67: Verlauf des OECD 301D Testes von R-Limonen

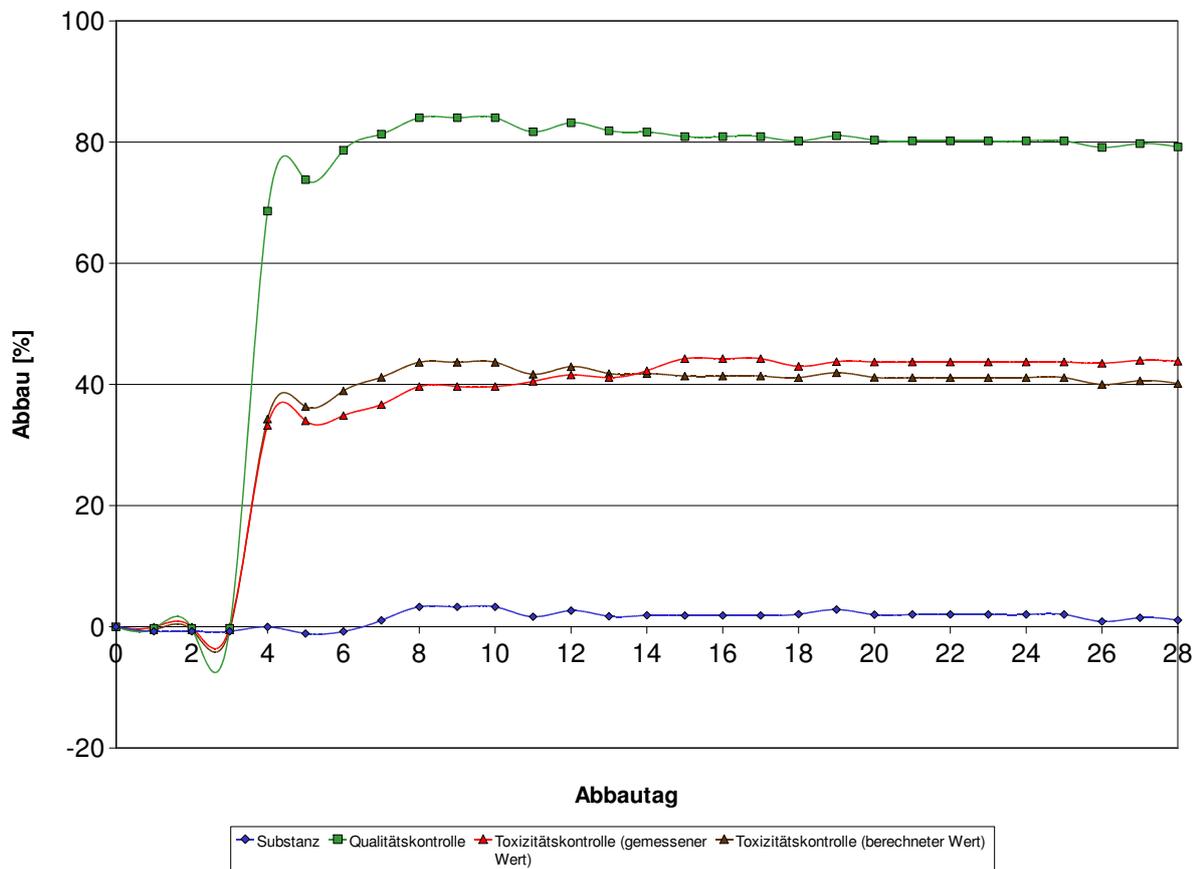
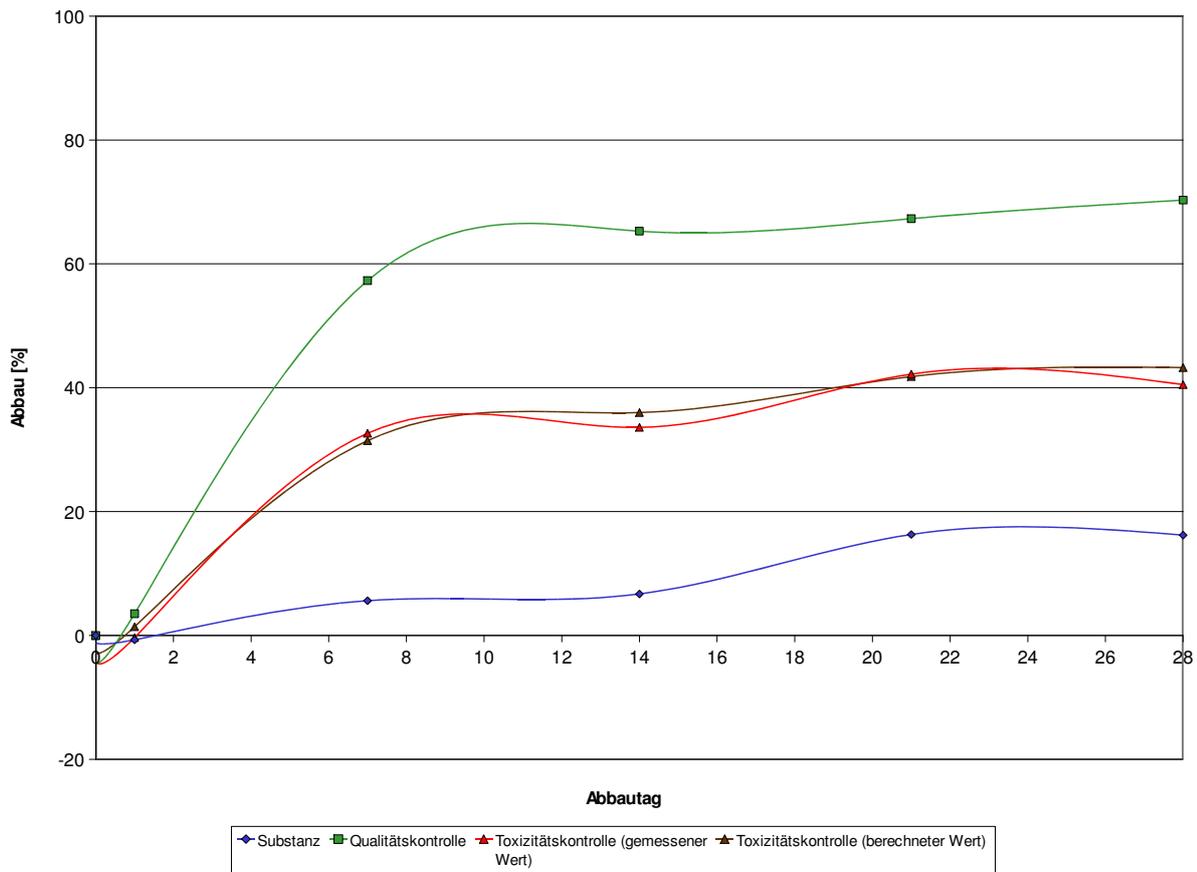


Abbildung 8.68: Verlauf des OECD 301D Testes von S-Limonen

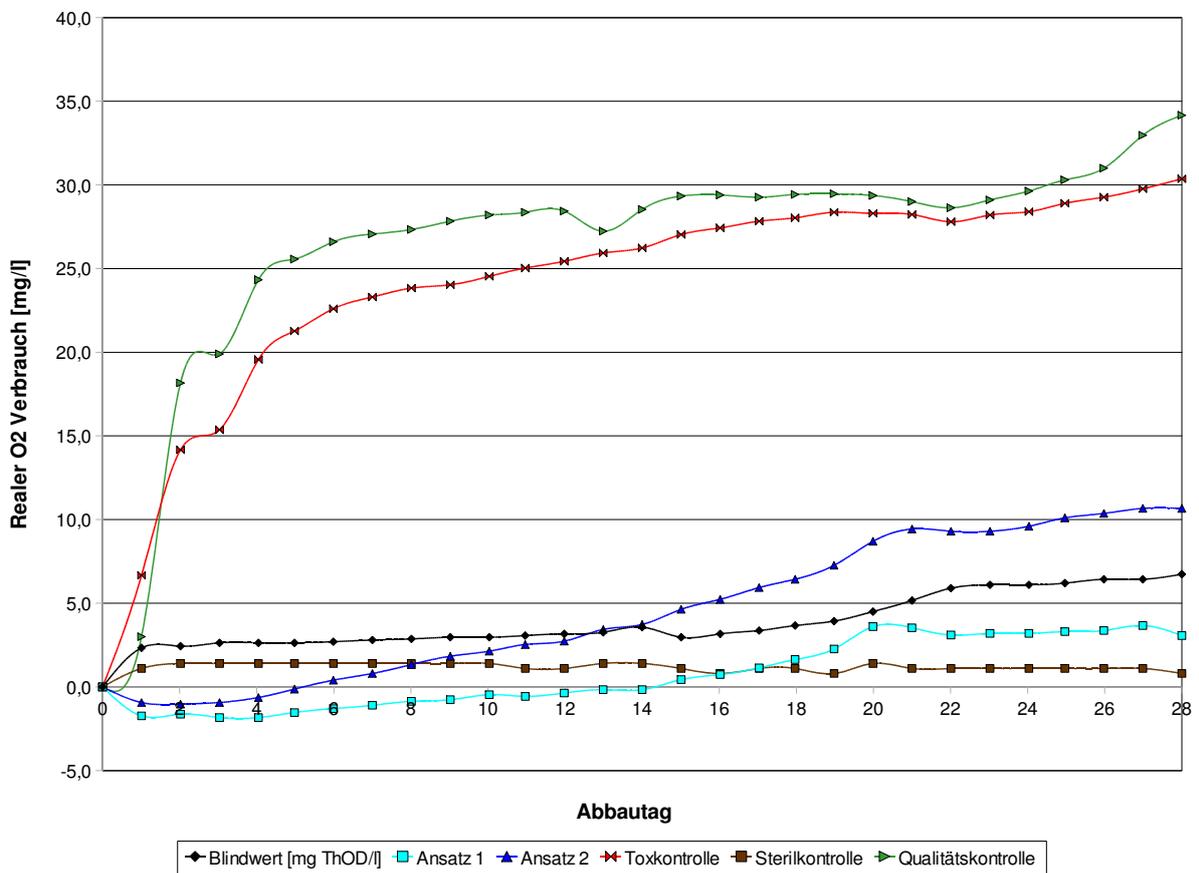
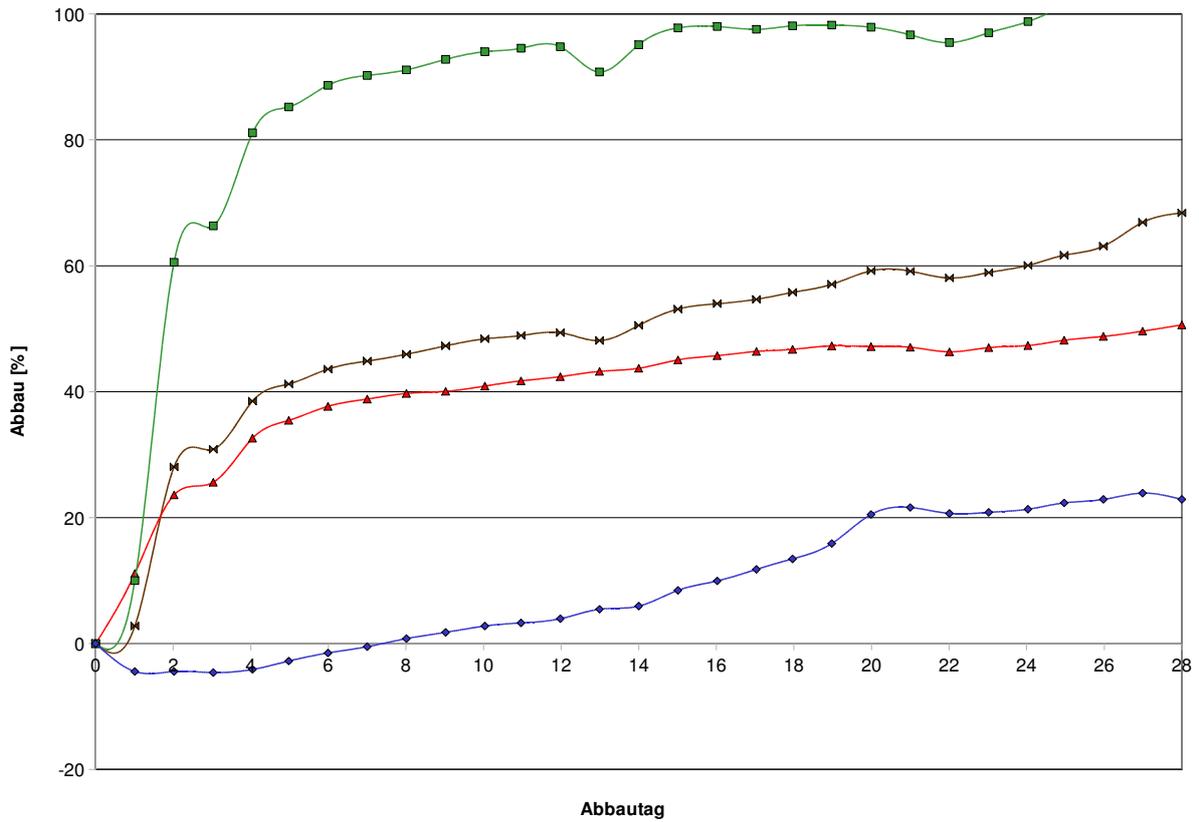


Abbildung 8.69: Verlauf des OECD 301F Testes von R-Limonen

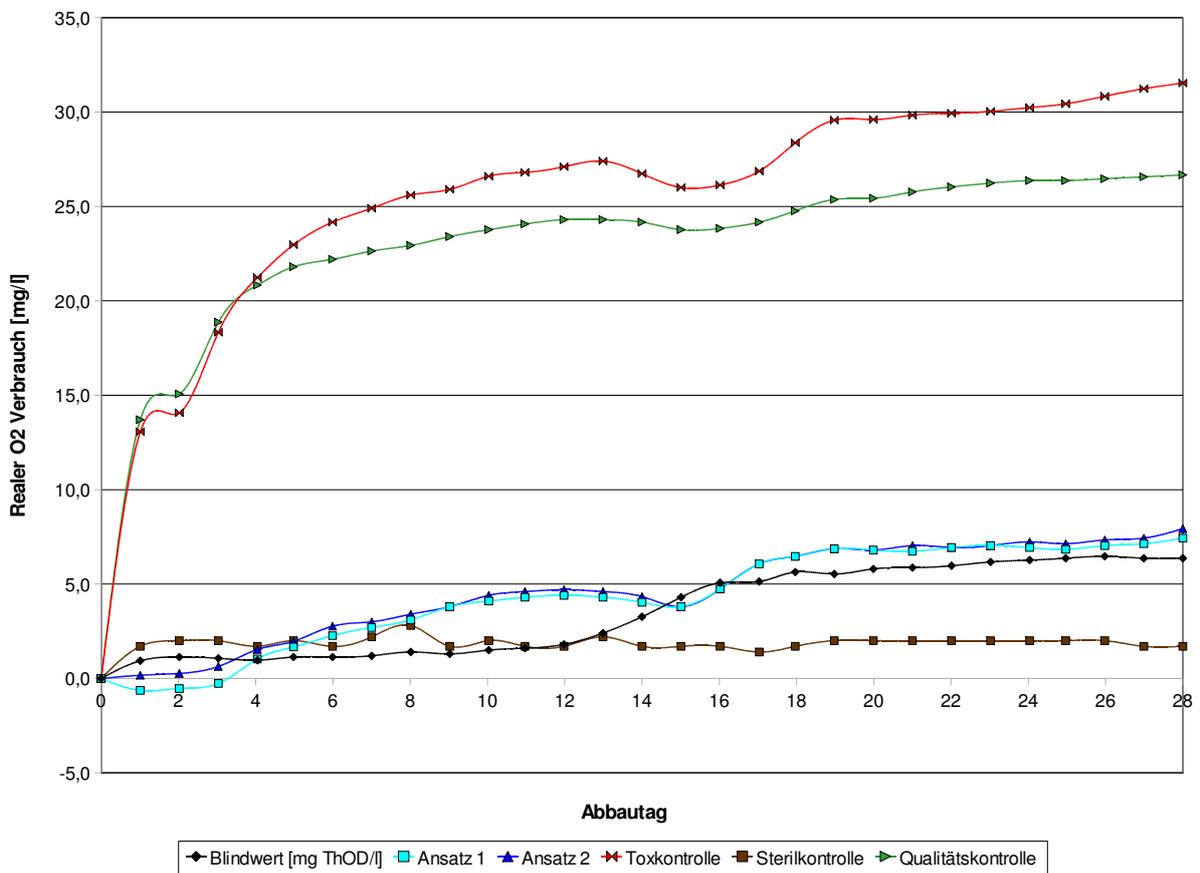
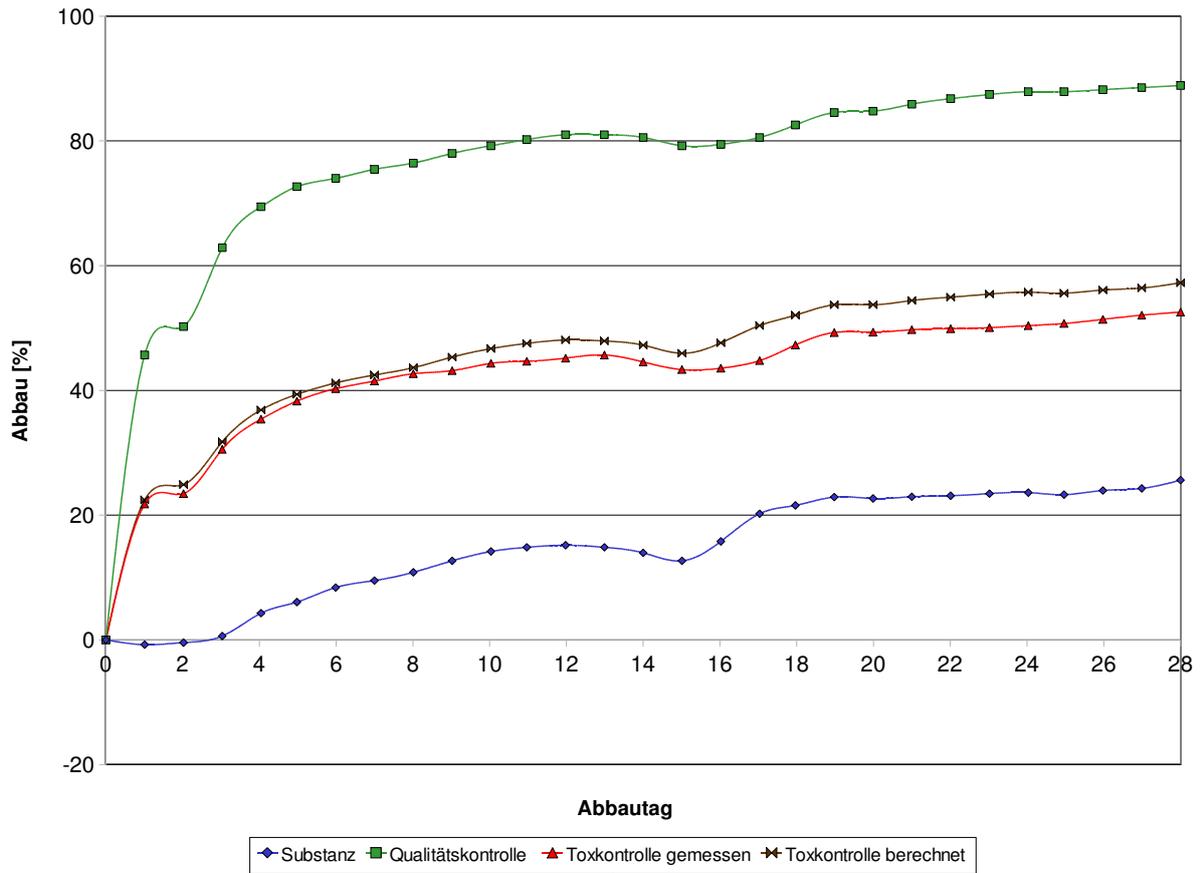


Abbildung 8.70: Verlauf des OECD 301F Testes von R-Limonen

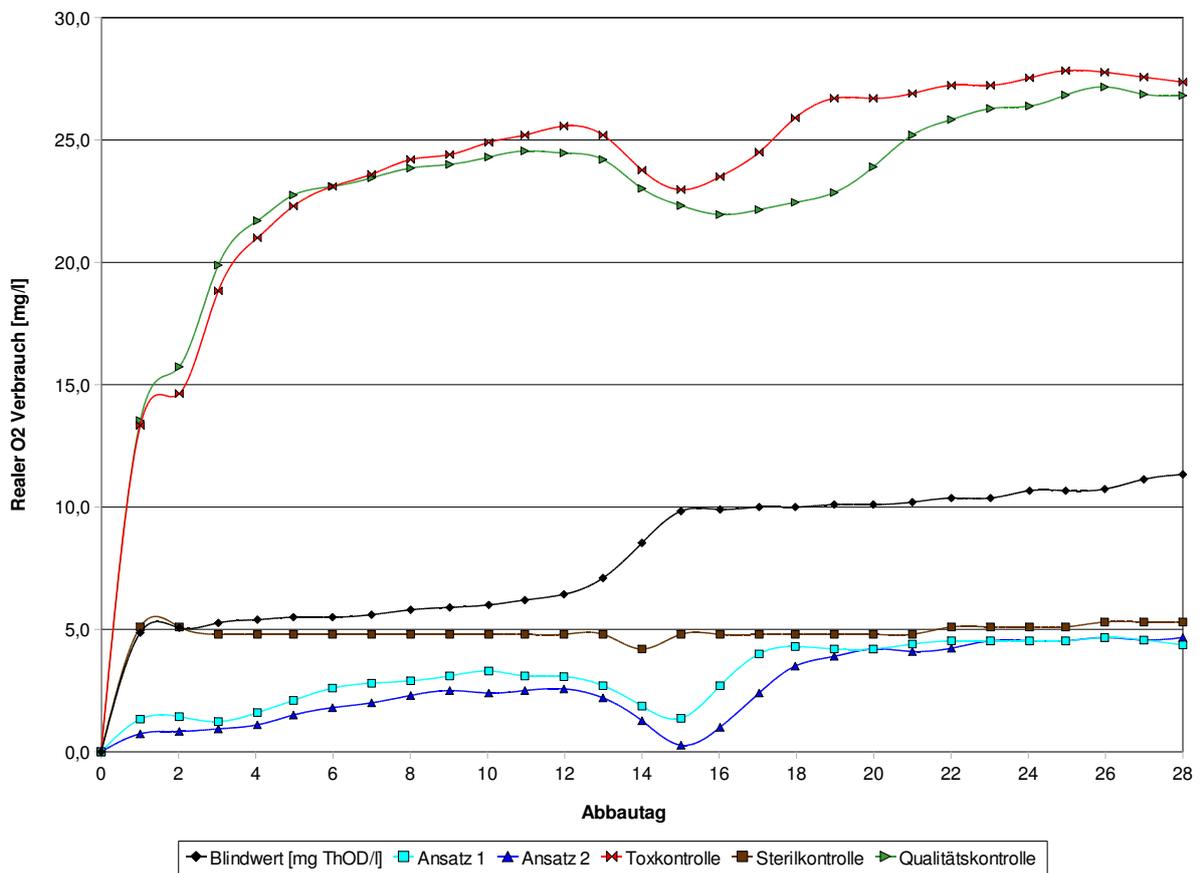
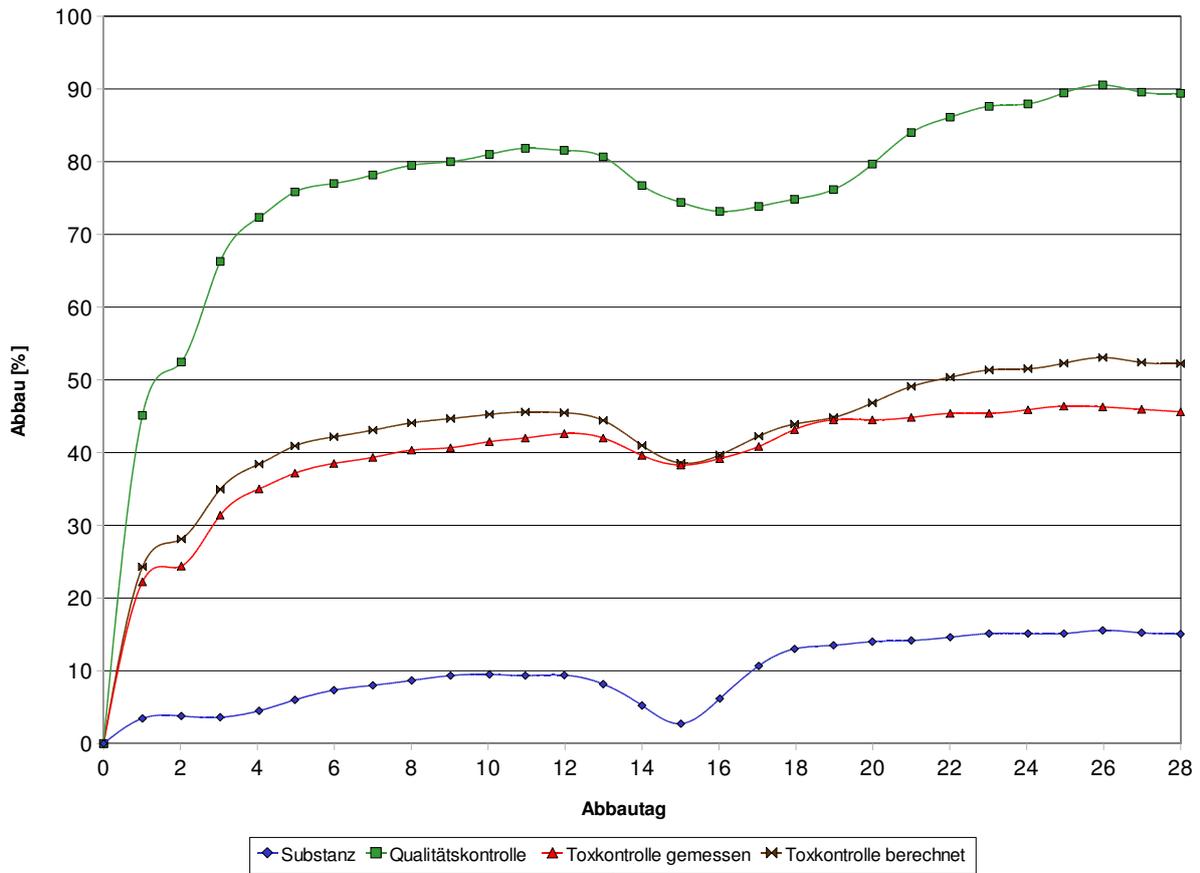


Abbildung 8.71: Verlauf des OECD 301F Testes von R-Limonen

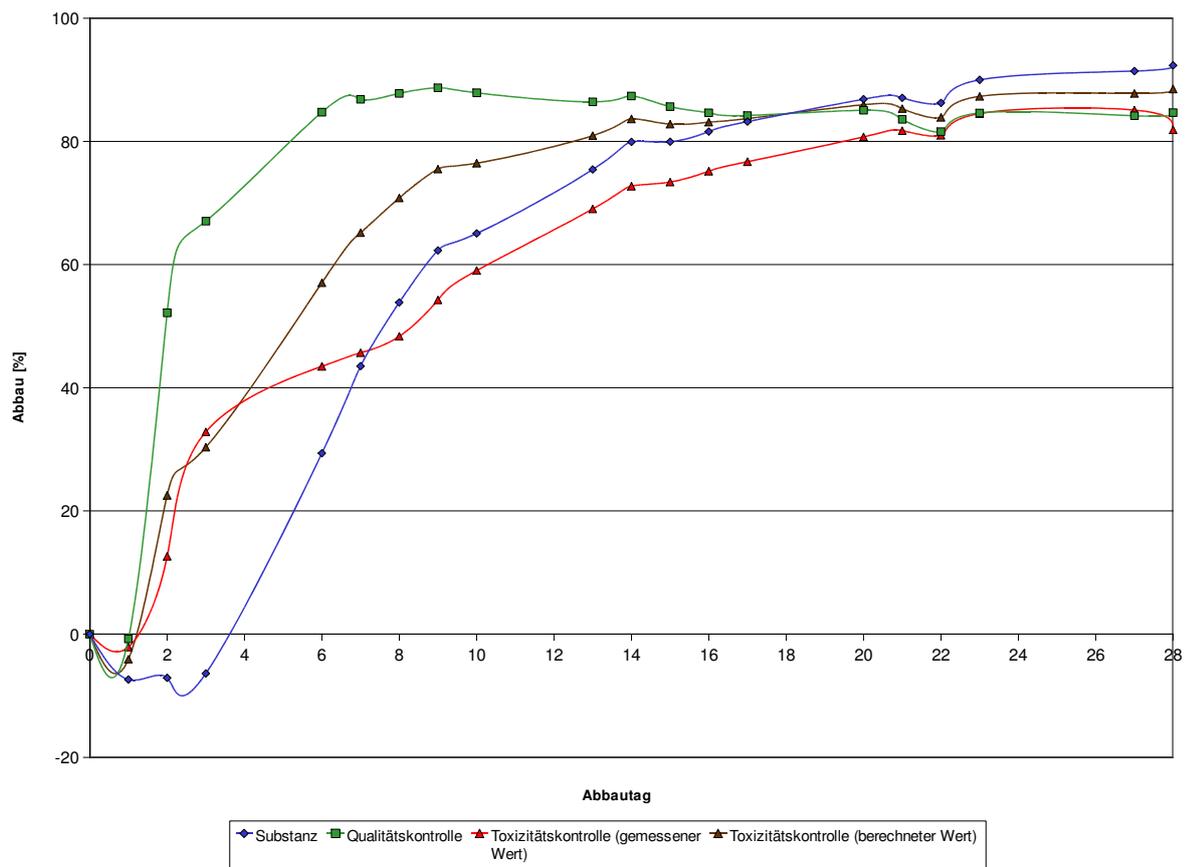


Abbildung 8.72: Verlauf des OECD 301D Testes von Linalool

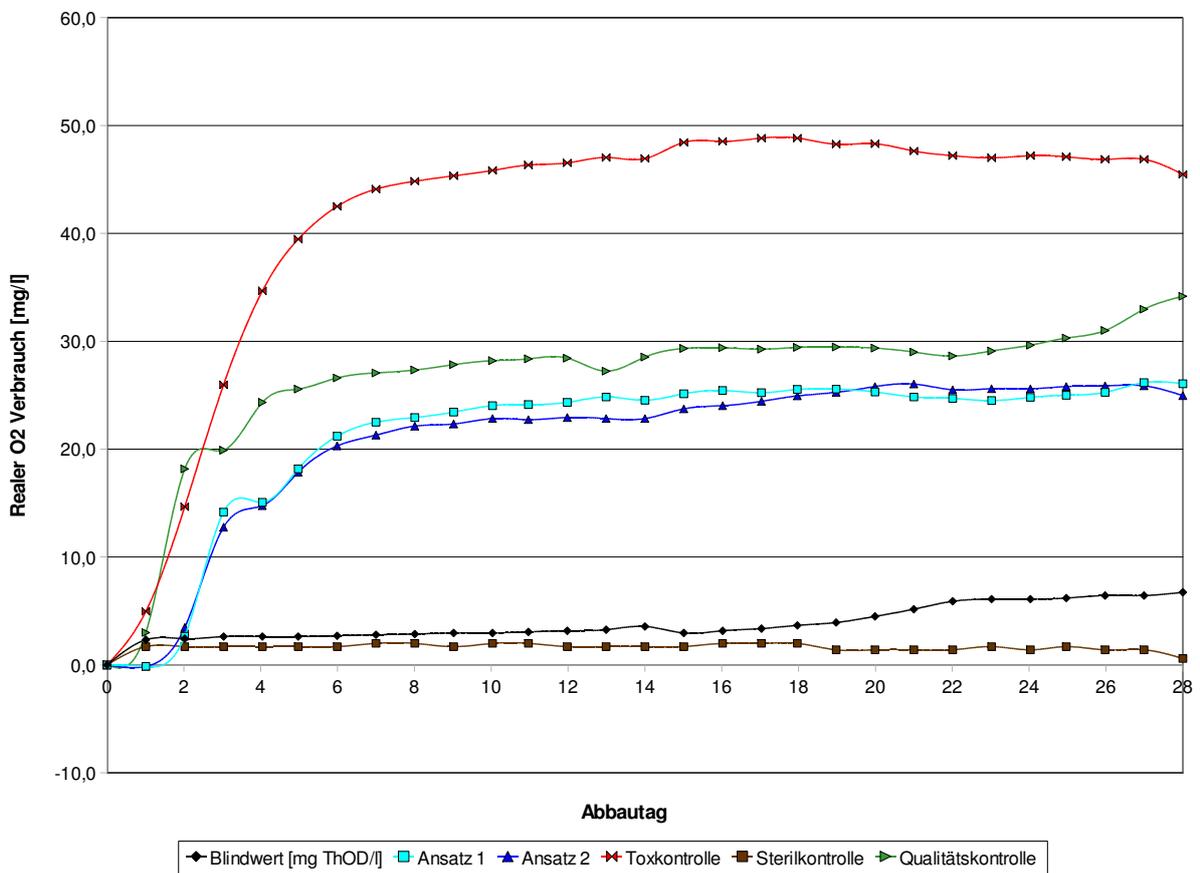
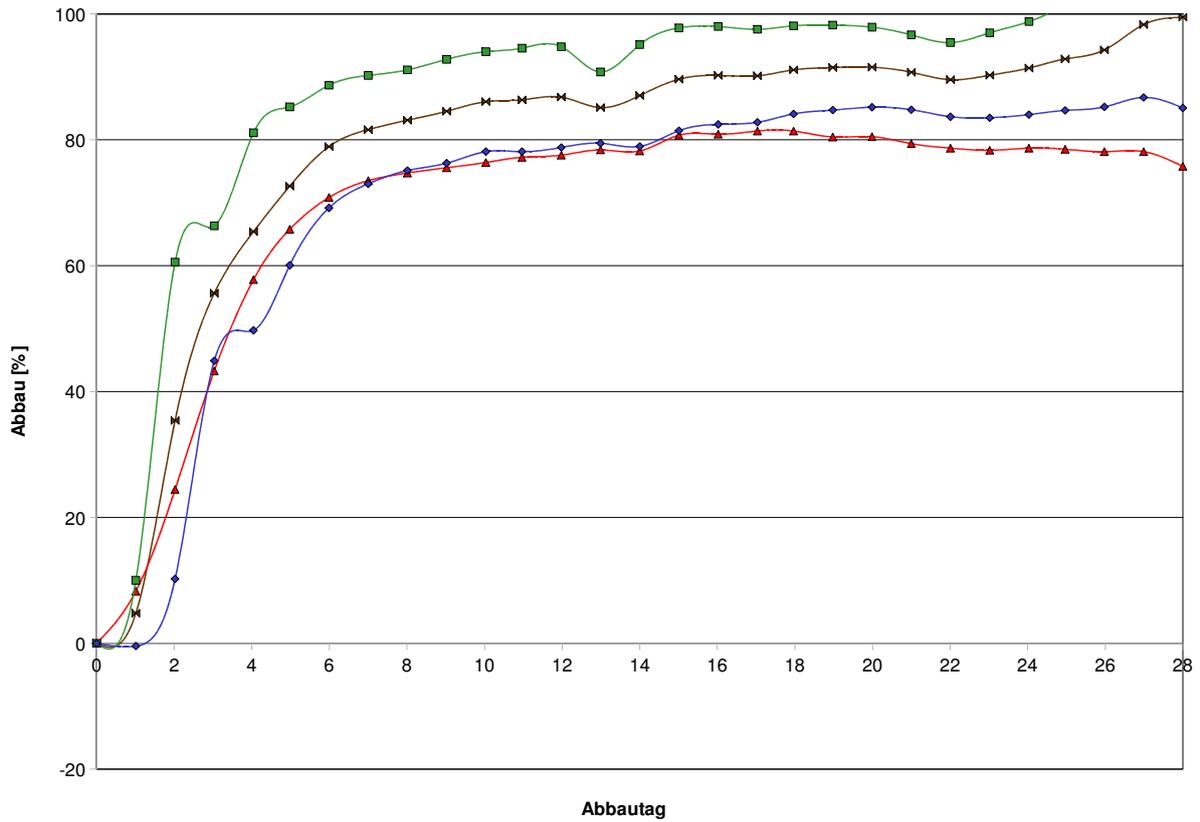


Abbildung 8.73: Verlauf des OECD 301F Testes von Linalool

8.4 Probenaufarbeitung

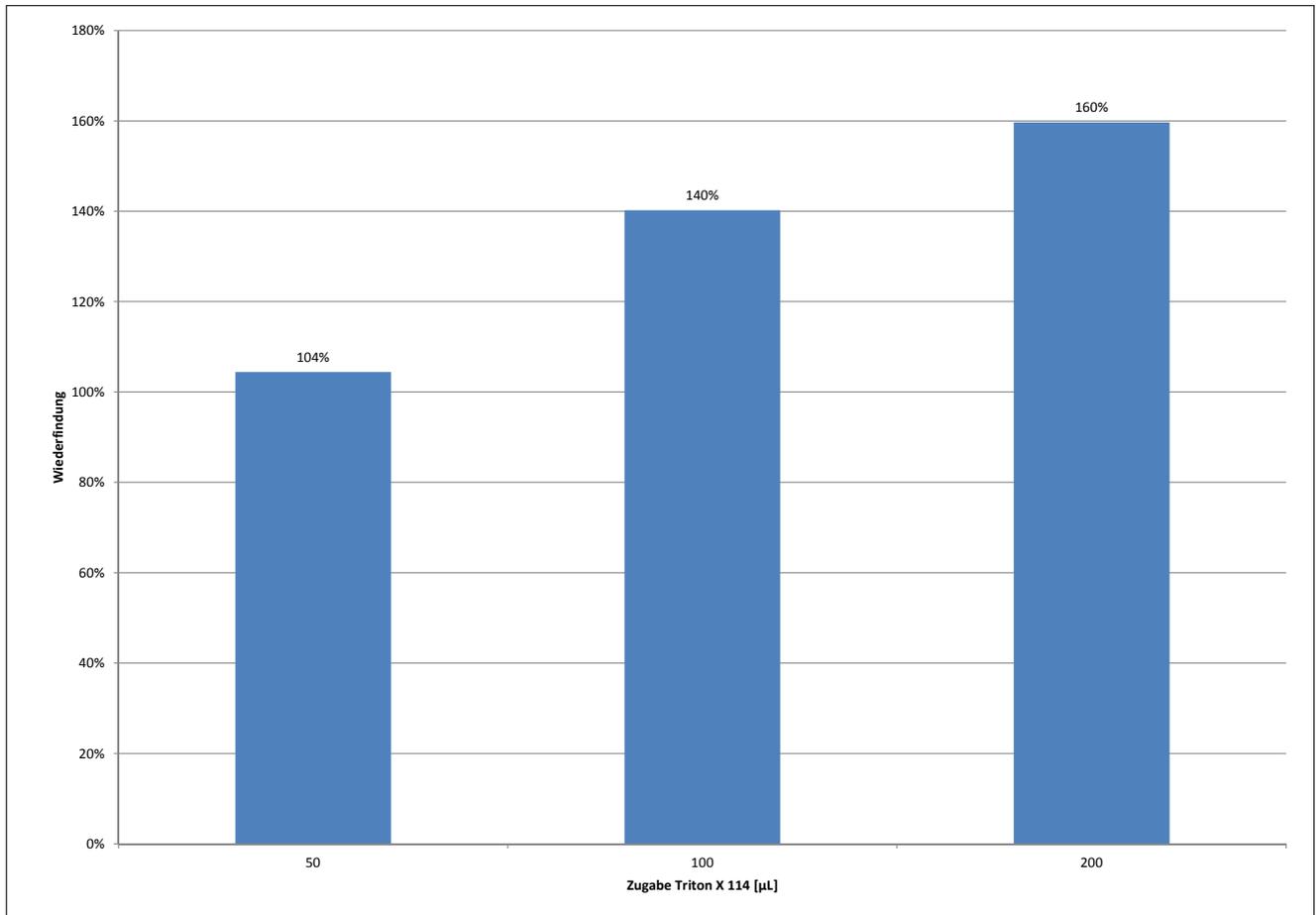


Abbildung 8.74: Geschätzte Wiederfindung der CPE Extraktion eines Limonen Standards

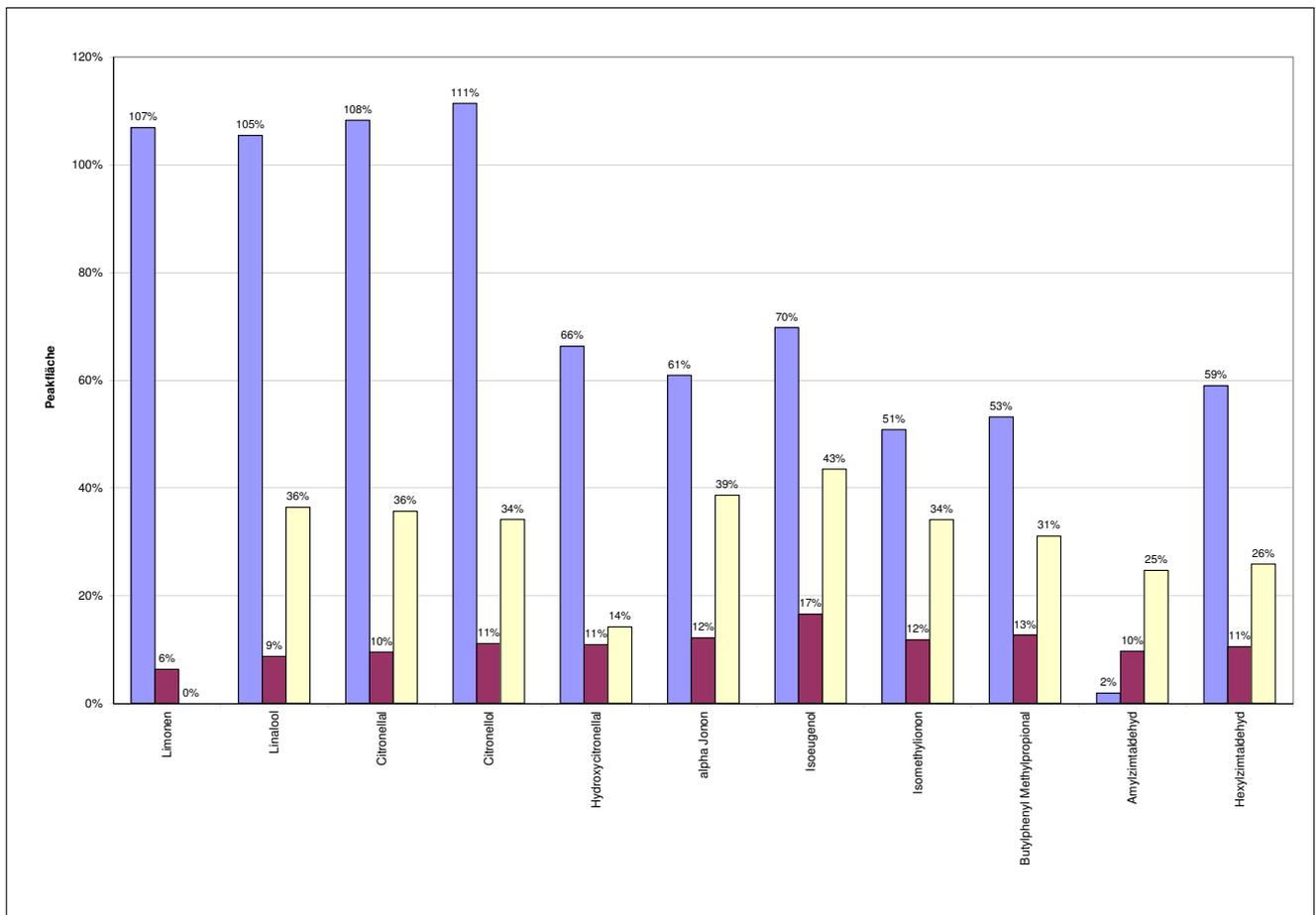


Abbildung 8.75: Wiederfindung der flüssig/flüssig Extraktion eines Mix Standards mit verschiedenen Lösungsmitteln. Blau: t-Butylmethylether, rot: Dichlormethan, gelb: Hexan

8.5 Anhang Risikobewertung

8.5.1 QSAR Ergebnisse ausführlich

Tabelle 8.14: Ergebnisse der QSAR Modellierung mit MCASE Ultra

Modell	Butylphenyl Methylpropional	para-Propyl tert-Butylbenzol	Butylphenyl Methylpropionsäure	Butylphenyl Methylpropionol
A0J IARC	I 10 CU	I 10 CU	I 10 CU	I 10 CU
A6A	AT 10 CU	I 10 CU	I 10 CU	I 10 CU
A7S	I 10 CU	I 10 CU	I 10 CU	I 10 CU
A7T	I 10 CU	I 10 CU	I 10 CU	I 10 CU
A7U	I 10 CU	I 10 CU	I 10 CU	I 10 CU
A7V	I 10 CU	I 10 CU	I 10 CU	I 10 CU
BCF	I 36,7 mmol	I 36,7 mmol	A† 15 µmol	I 36,7 mmol
AU1	AT 10 CU	I 10 CU	I 10 CU	NE 45 CU
A0D	I 10 CU	I 10 CU	I 10 CU	I 10 CU
AUG	AT 0,001 mol/l	I 0,001 mol/l	AT 0,001 mol/l	I 0,001 mol/l
AUA	NE 0,01 mg/kg	A 0,01 mg/kg	A 0,01 mg/kg	A 0,01 mg/kg
AU6	NE 8%	I 0%	I 0%	NE 70%
NTP	NE 40 CU	A 40 CU	NE 40 CU	A 40 CU
A08	AT 10 CU	I 10 CU	I 10 CU	NE 50 CU
AUE	NE† 2,59 µmol/l	NE 2,59 µmol/l	NE 2,59 µmol/l	NE 2,59 µmol/l
A2H	I 10 CU	I 10 CU	I 10 CU	I 10 CU
A64	I 0 CU	I 0 CU	I 0 CU	I 0 CU

Legende: **I**: Inaktiv; **AT**: Ausserhalb Testset; **NE**: nicht eindeutig; **A**: Aktiv; CU=Case Units
 †: Bestandteil des Testsets

9 Eidesstattliche Versicherung

Ich, Richard Bolek, versichere, dass ich die eingereichte Dissertation „Eintrag von Duftstoffen aus Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln aus Einrichtungen des Gesundheitssystems in das kommunale Abwasser und deren Verbleib“ selbstständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel verfasst habe. Anderer als der von mir angegebenen Hilfsmittel und Schriften habe ich mich nicht bedient. Alle wörtlich oder sinngemäß anderen Schriften entnommenen Stellen habe ich kenntlich gemacht.

Richard Bolek, Lüneburg den