

# Bewertung von Kunststoffen im Kontakt mit Trinkwasser

Entwicklung und Validierung von analytischen und mathematischen Methoden zur Gefährdungsabschätzung bei der Migration von organischen Spurenstoffen aus Kunststoffmaterialien in Trinkwasser

von: Dr. Robertino Turković (TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser), Dr. Andreas Koch (Hygiene-Institut des Ruhrgebiets), Dr. Alexander Kalisch (FABES Forschungs-GmbH) & Dr. Josef Klinger (TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser)

Mit Veröffentlichung der Leitlinie zur hygienischen Beurteilung von organischen Materialien im Kontakt mit Trinkwasser (KTW-Leitlinie) im Jahr 2008 fand ein grundsätzlicher Wandel hinsichtlich der Bewertung von Kunststoffen im Kontakt mit Trinkwasser statt. So waren bis dahin die maximalen Einsatzmengen von Einzelsubstanzen in Kunststoffmaterialien über Positivlisten begrenzt. Die Prüfung der Eignung für den Einsatz in Trinkwasser erfolgte mittels Migrationsexperimenten und der Bestimmung von Summenparametern wie beispielsweise des TOC. Nach Vorgaben gemäß der KTW-Leitlinie (Stand: 2008) des Umweltbundesamtes (UBA) müssen zwar die zur Kunststoffproduktion eingesetzten Substanzen auf Positivlisten gelistet sein, die Begrenzung der maximalen Einsatzmenge besteht jedoch nicht mehr. Vielmehr wird für toxikologisch relevante Stoffe ein Maximalwert DWPLL (Drinking Water Positive List Limit) angegeben, der in der Migrationsprüfung von Materialien und Werkstoffen mit Trinkwasser eingehalten werden muss.

Somit wurde der Untersuchungsumfang deutlich erweitert, da nun neben den Grundanforderungen wie z. B. der Prüfung des Geruchsschwellenwertes und der TOC-Abgabe auch die Migration von spezifischen Einzelverbindungen aus dem Kunststoff in das Trinkwasser untersucht werden muss. Diese Vorgehensweise erhöht insgesamt den Prüfaufwand. Die Migrati-

onsprüfung erfolgt nach dem in DIN EN 12873-1 beschriebenen Verfahren. In den dabei enthaltenen Migrationswässern sind die Konzentrationen der organischen Einzelstoffe analytisch zu bestimmen und mit dem DWPLL-Wert zu vergleichen. Die Überprüfung des Migrationsverhaltens setzt damit voraus, dass die Konzentrationen der organischen Einzelstoffe in dem Prüfwasser durch geeignete und praktikable analytische Verfahren zumindest bis zu den jeweiligen Maximalwerten sicher bestimmt werden können. Für viele der in den Rezepturen der Kunststoffprodukte genannten Einzelstoffe ist dies allerdings nicht immer der Fall, sodass die Entwicklung und Validierung robuster analytischer Verfahren für die Anwendung der KTW-Leitlinie von entscheidender Bedeutung ist.

Die Ziele in dem vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF-Fördernummer 02WT1001-3) geförderten und vom DVGW (Fördernummer W 10/03/05) und Plastics-Europe mit finanzierten Verbundprojekt waren daher die (Weiter-)Entwicklung und Validierung der für die Durchführung der Migrations-tests erforderlichen spurenanalytischen Verfahren und deren Anwendung im Rahmen von Produktuntersuchungen. Ergänzend sollten Versuche zur Stabilität der Analyten in wässrigen Lösungen durchgeführt werden, um zu prüfen, inwieweit die Lagerung der Migrante die Konzentration des Analyten im Prüfwasser be-

einflusst. Die Ergebnisse des Projekts sollen in eine praxisnahe Standardisierung der Abläufe einfließen. Gleichzeitig sollte die mathematische Modellierung und Berechnung der Migrationsvorgänge weiterentwickelt werden. Hierzu war ein computergestütztes Rechenmodell zu etablieren und zu validieren.

Aufgrund der Vielzahl an Teilaspekten, die Fachkenntnisse auf verschiedenen Gebieten erfordern, wurde das Forschungsprojekt im Verbund durchgeführt. Die Projektpartner waren das TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe, als Koordinator, das Hygieneinstitut des Ruhrgebiets, Gelsenkirchen (HY), sowie die FABES Forschungs-GmbH, München.

## Entwicklung und Validierung von Analysemethoden

Am TZW wurden für 40 relevante Einzelstoffe, die bei Materialien für den Kontakt mit Trinkwasser häufig verwendet werden, Analysemethoden für die Bestimmung der Stoffe in den Wasserproben aus der Migrationsprüfung entwickelt. Die Anforderungen an das Nachweisvermögen der Bestimmungsmethoden orientierten sich dabei zunächst an den toxikologisch abgeleiteten Migrationsgrenzwerten (DWPLL). Im Projektverlauf zeigte sich allerdings, dass für die Validierung der mathematischen Modellierungen deutlich niedrigere Bestimmungsgrenzen erforderlich waren. Aus diesem Grund lagen die im

Projekt erreichten Bestimmungsgrenzen für viele Substanzen deutlich niedriger, als es für die Überprüfung der Einhaltung der Migrationsgrenzwerte erforderlich wäre.

Bei der Methodenentwicklung war das Ziel, möglichst viele Einzelstoffe mit einem gemeinsamen Analyseverfahren zu erfassen. Durch Methodenoptimierung gelang es, einen großen Teil der Zielsubstanzen ohne weitere Probenvorbereitung mittels schneller Chromatographie an einem HPLC-System und anschließender Detektion mit einem Tandem-Massenspektrometer neuester Generation zu bestimmen. So lassen sich die als Antioxidantien, Stabilisatoren und UV-Absorber eingesetzten Substanzen Irganox 1076®, Irganox 245®, Irganox 1520®, Irganox PS 802®, Irganox MD 1024®, Irgafos P-EPQ® und Chimassorb 81® in einer gemeinsamen Methode zusammenfassen.

Mit einer zweiten flüssigchromatographischen Methode sind Bisphenol A, Bisphenol F, ihre Diglycidylether und deren Hydrolyseprodukte bestimmbar. Die vergleichsweise leichtflüchtigen Substanzen Acrylnitril, 1,3-Butadien, 2,6-Dimethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol, 1,3-Dioxolan, 1,3,5-Trioxan, 1-Hexen und 1-Okten lassen sich ebenfalls gemeinsam mittels Headspace-Trap-GC/MS-Verfahren erfassen. Für die weiteren ausgewählten Zielsubstanzen war die zuverlässige analytische Bestimmung mit den drei Multi-Methoden nicht möglich. Daher wurden für Maleinsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, 3-Aminomethylbenzylamin, Isophorondiamin, Hexamethylendiamin, 2,6-Dimethylphenol und 2-Methylimidazol jeweils separate gas- oder flüssigchromatographische Bestimmungsmethoden etabliert. Für die zunächst ausgewählten Substanzen Chimassorb 944®, Chimassorb 2020® und Tinuvin 622® war es im Rahmen des Projekts nicht möglich, mit vertretbarem Aufwand ein quantitatives Analyseverfahren zu entwickeln. Gleiches zeigte sich im Verlaufe des Forschungsvorhabens auch für das Irgafos P-EPQ®.

**Tab. 1: Übersicht der Zielsubstanzen mit Bestimmungsgrenzen und DWPLL-Werten**

Substanz	Bestimmungsgrenze nach DIN 32645 [µg/l]	DWPLL-Wert [µg/l]
Irganox 1076	1,0	300
Irganox MD 1024	0,01	750
Irganox 245	0,01	450
Irganox 1520	0,5	250
Irganox PS 802	1,0	250
Chimassorb 81	1,0	300
Tinuvin 326	750	1.500
Irgafos P-EPQ	1,0	900
Acrylnitril	0,02	N. N.
1,3-Butadien	0,02	N. N.
1,3-Dioxolan	1,0	250
1,3,5-Trioxan	10	250
1-Hexen	1,0	150
1-Okten	1,0	750
Epichlorhydrin	0,1	N. N.
3-Chlor-1,2-propandiol	1,0	6
2-Methylimidazol	1,0	2,5
Butylacrylat	300	300
Ethylacrylat	300	300
2-Ethylhexylacrylat	1,0	2,5
Maleinsäure	1,0	1.500
3-Aminomethylbenzylamin	1,0	2,5
Hexamethylendiamin	0,1	120
Isophorondiamin	0,15	300
Isophthalsäure	1,0	250
Terephthalsäure	1,0	375
2,6-Dimethylphenol	0,05	2,5
2,6-Di-tert-butyl-p-kresol (BHT)	0,5	150
Bisphenol A	0,1	30
BADGE	0,1	450
BADGE*H <sub>2</sub> O	0,1	450
BADGE*2H <sub>2</sub> O	0,1	450
BADGE*HCl	0,1	450
BADGE*2HCl	0,1	450
BADGE*H <sub>2</sub> O*HCl	0,1	450
Bisphenol F	0,1	450
BFDGE	0,1	N. N.
BFDGE*2H <sub>2</sub> O	0,1	2,5
BFDGE*2HCl	0,1	N. N. /2,5

**N. N. = nicht nachweisbar**

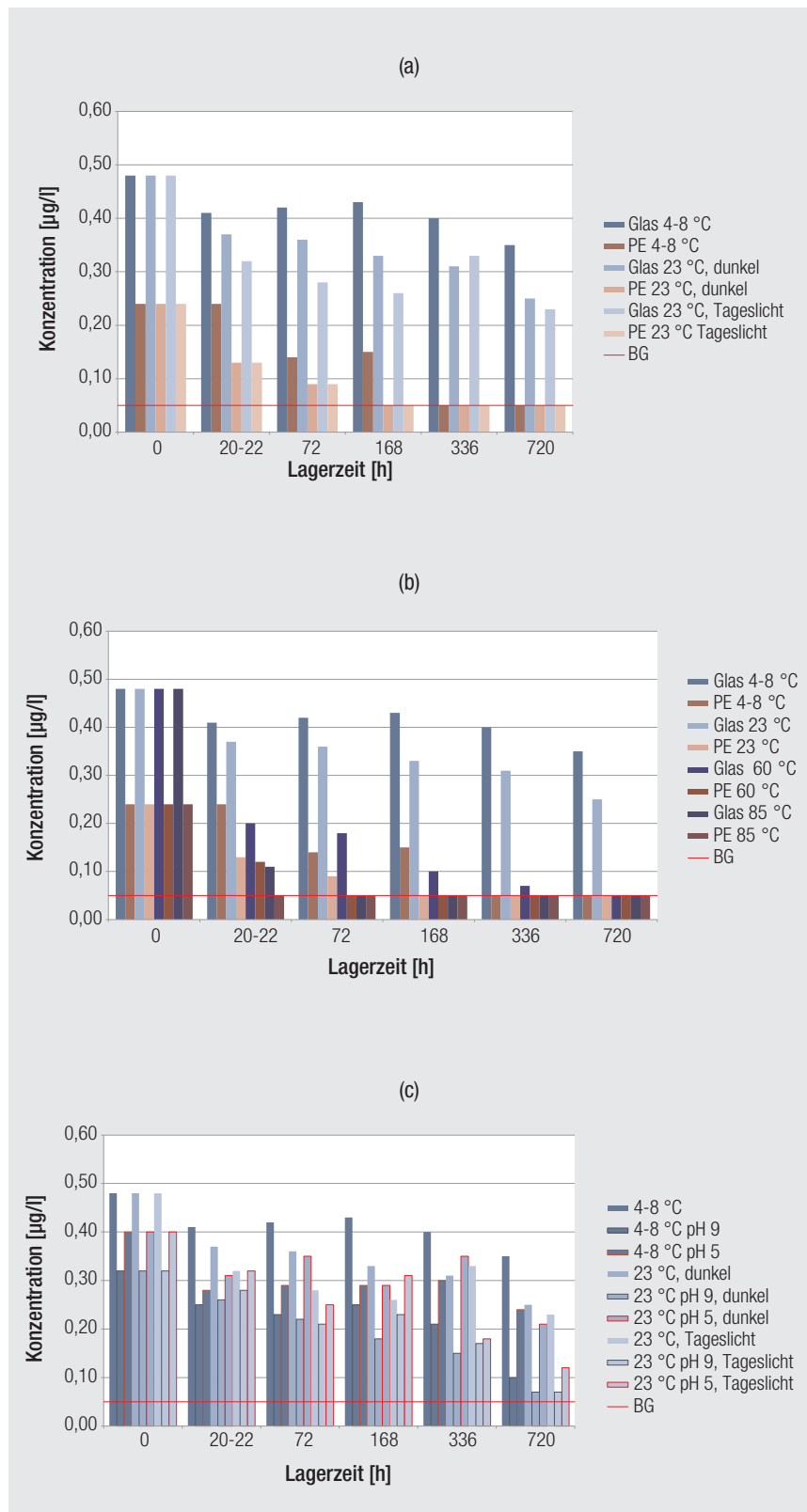
Quelle: TZW

Die am TZW entwickelten Analysemethoden wurden anschließend vom HY an den dort bestehenden Gerätepark erfolgreich angepasst, sodass eine allgemeine Anwendbarkeit der

Methoden gegeben ist. **Tabelle 1** zeigt eine Übersicht der Substanzen mit den erreichten Bestimmungsgrenzen sowie den dazugehörigen DWPLL-Werten.

### Stabilität der Analyten in wässrigen Lösungen

Am HY wurde die Stabilität der Zielsubstanzen in wässrigen Lösungen und unter Variation verschiedener Randbedingungen durchgeführt. Konkret wurden als Variablen für die Bestimmungen der Lagerstabilität Einflüsse durch die Temperatur (4 – 8 °C, 23 °C, 60 °C und 85 °C), die Dauer (von 0 h, 20 – 22 h, 72 h, 168 h, 336 h bis zu 720 h), den pH-Wert (pH 5 und pH 9), die Einwirkung von Licht (Tageslicht bzw. Dunkelheit) und die Art der Probengefäße (Kunststoff und Glas) untersucht. Für die einzelnen Analysen wurden dabei unterschiedliche Konzentrationen betrachtet, welche sich am DWPLL-Wert orientieren. Es zeigte sich, dass von allen betrachteten Einzelsubstanzen lediglich sechs Substanzen (Irganox® 245, BADGE\*2H2O, BADGE, 1,3-Butadien, 1-Hexen, 1-Octen) über 72 Stunden im Dunkeln bei kühler Lagerung ausreichend stabil sind. Für sieben weitere Substanzen konnte aufgrund nicht einheitlicher Ergebnisse keine Aussage über deren Stabilität getroffen werden. **Abbildung 1** zeigt exemplarisch für 1,3 Butadien die Ergebnisse der Lagerstabilitätsuntersuchungen. Anhand der Ergebnisse lassen sich zukünftig die Abläufe von der Probengewinnung, Lagerung bis hin zur Analyse im Hinblick auf die Stabilität der Zielsubstanzen im Prüfwasser weiter optimieren und standardisieren.

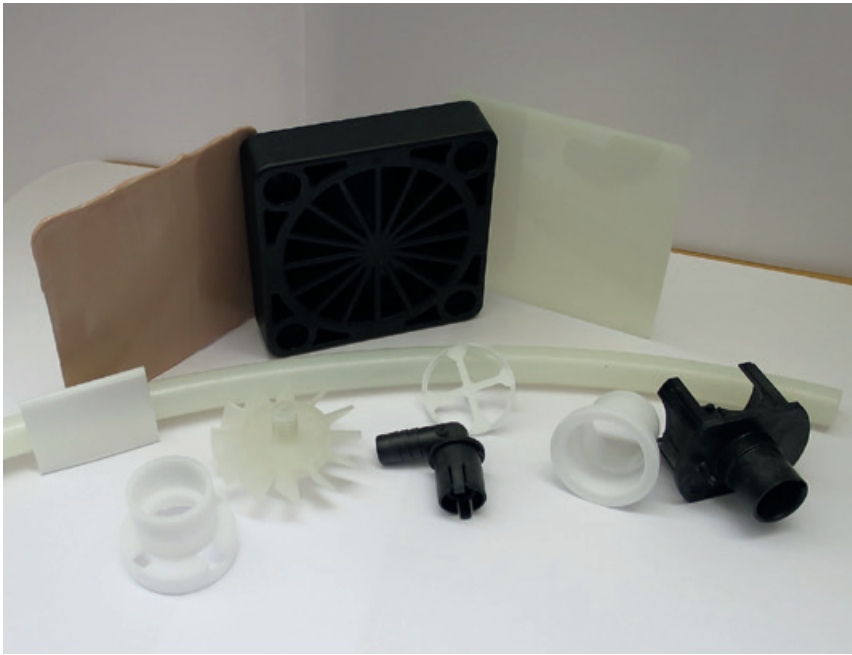


Quelle: HY

**Abb 1:** Vergleich der Lagerstabilität von 1,3-Butadien bei a) unterschiedlichen Gefäßen (Glas, PE) und Lichtverhältnissen, b) Temperaturen und c) pH-Werten

### Migrationsuntersuchungen von Materialien und Produkten

In dem Projekt wurden insgesamt 37 verschiedene Werkstoff- und Produktproben, aus den Materialien Epoxidharz, Polyamid (PA), Polyethylen (PE), vernetzes Polyethylen (PE-X), Polyoxymethylen (POM), Polypropylen (PP) und Polyphenylsulfon (PPSU) berücksichtigt, die im Wesentlichen seitens der Industrie (Rohstoffhersteller und produzierendes Gewerbe) bereitgestellt wurden. Es handelte sich mehrheitlich um nachweislich für den



Quelle: TZW

Abb. 2: Beispiele der getesteten Material- und Produktproben

Trinkwasserbereich geeignete Werkstoffe und Beschichtungen bzw. um Originalbauteile (Spritzgussteile), die als Komponenten in geprüften Geräten für den Trinkwassereinsatz verbaut werden. Da in nur wenigen Fällen

detaillierte Informationen zu den Ausgangskonzentrationen der Substanzen in dem jeweiligen Werkstoff vorlagen, wurden für die Polymergruppen PA, PE, POM und PP zusätzlich von einem Hersteller Spezialproben bekannter Zusammensetzung in Form von Musterplatten gefertigt, anhand derer für das Migrationsmodell relevante Migrationsparameter gewonnen werden konnten. **Abbildung 2** zeigt eine Auswahl der zu testenden Material- und Produktproben. Mit allen Material bzw. Produktproben wurden am TZW Migrationsuntersuchungen gemäß der KTW-Leitlinie durchgeführt. Teilweise erfolgten bei ausgewählten Proben die Prüfungen im Doppel- bzw. Dreifach-Ansatz.

Unter Anwendung der innerhalb des Projekts entwickelten Analysemethoden wurden die jeweiligen Migrationswässer auf die ausgewählten Zielsubstanzen untersucht. Ergänzend wurden die Migrationswässer auch auf die Grundanforderungen (Geruch und TOC) geprüft. Im Rahmen der Untersuchungen wurde bestätigt, dass der überwiegende Teil der untersuchten Produkt- und Materialproben für den Einsatz im Trinkwasser in dem jeweiligen Einsatzbereich geeignet ist.

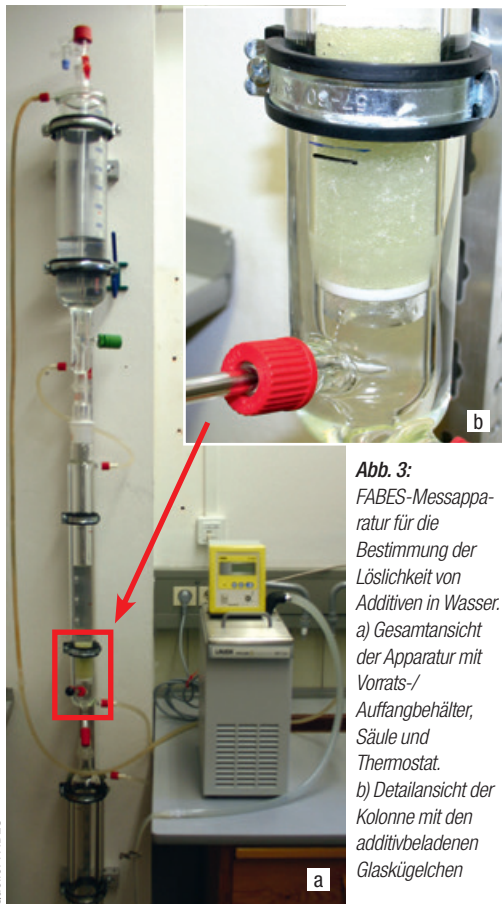
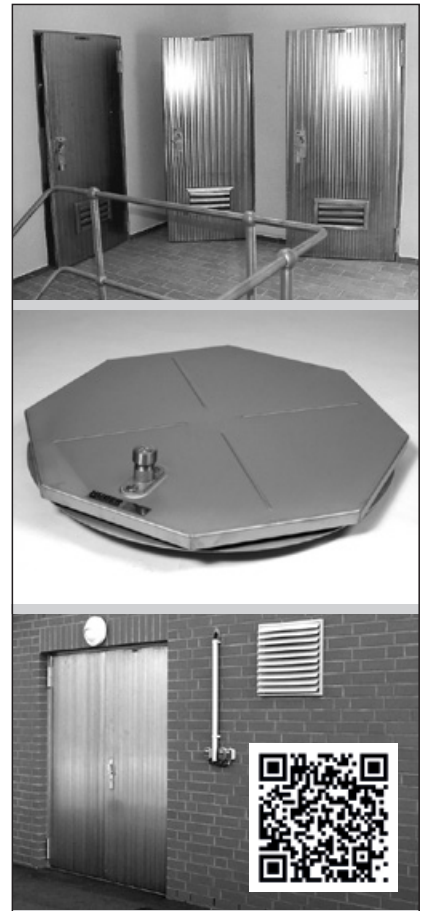


Abb. 3: FABES-Messapparatur für die Bestimmung der Löslichkeit von Additiven in Wasser. a) Gesamtansicht der Apparatur mit Vorrats-/Auffangbehälter, Säule und Thermostat. b) Detailansicht der Kolonne mit den additivbeladenen Glaskügelchen

Quelle: FABES



Mit Edelstahl  
perfekt  
ausgerüstet...

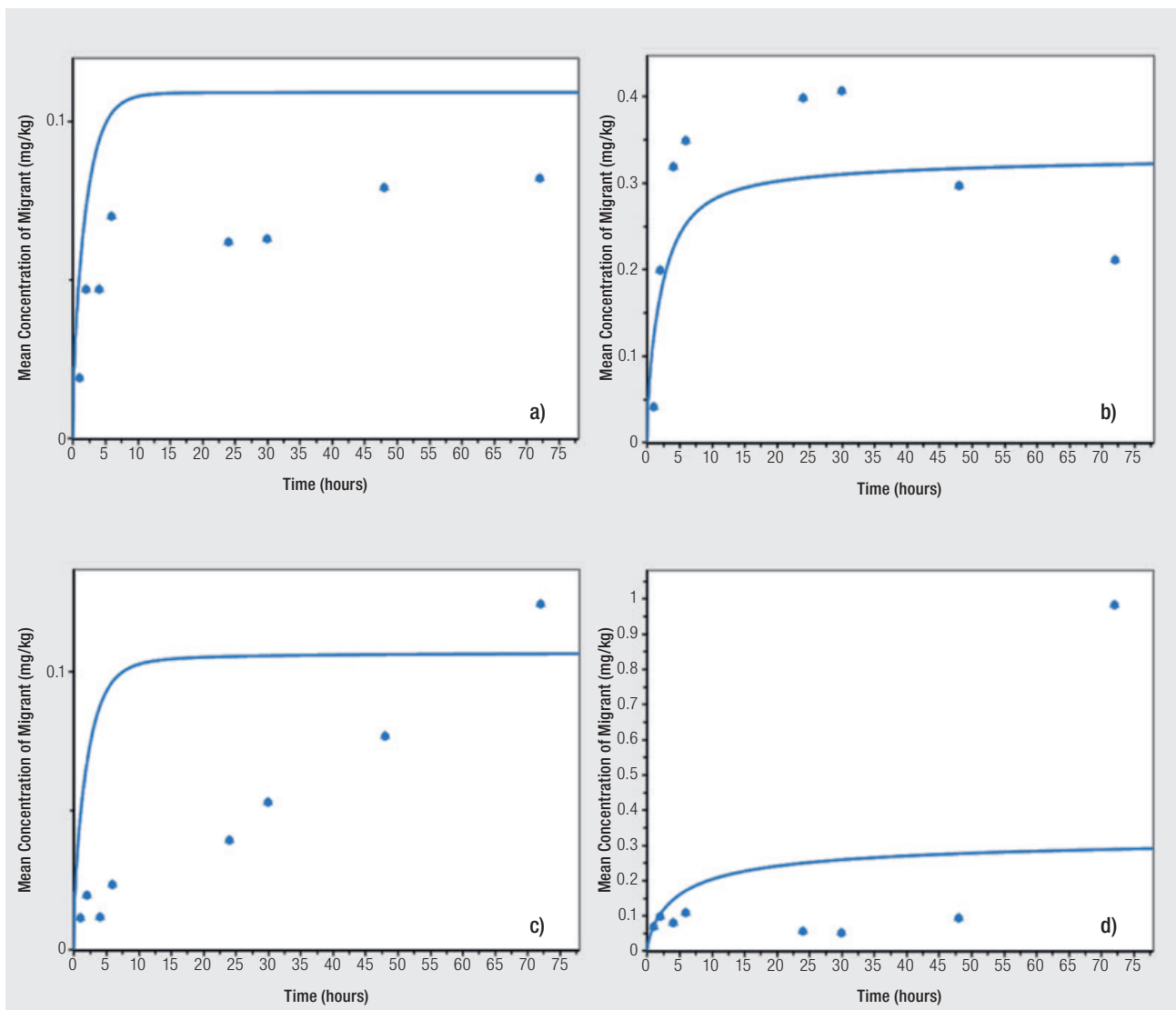
... zur Sicherung Ihrer  
Bauwerke mit einbruch-  
hemmenden Elementen

Eine besondere Gefährdung entsteht dort, wo Trinkwasser über eine freie Oberfläche zugänglich ist, wie z. B. Trinkwasserspeicher, Quellschächte oder Brunnschächte. Geprüfte **einbruchhemmende Türen und Schachtabdeckungen** sichern unser wichtigstes Lebensmittel vor unbefugten Zugriffen.

info@huber.de  
www.huber.de

**HUBER**  
TECHNOLOGY  
WASTE WATER Solutions





Quelle: FABES

Abb. 4: Experimentelle (Punkte) und abgeschätzte (Linie)  $C_w(t)$ -Konzentrationswerte für die Migration bei 60 °C von a) Chimassorb®81 aus modifizierten POM, b) Irganox®245 aus modifizierten PP, c) Chimassorb®81 aus modifizierten PA und d) Irganox®245 aus modifizierten PA in Wasser.

### Mathematische Abschätzung und Modellierung der Migration

Die Arbeiten zur mathematische Modellierung und Berechnung der Migrationsvorgänge sowie zur Weiterentwicklung eines computergestützten Rechenmodells wurden insbesondere durch FABES durchgeführt. Die Migration von Stoffen aus organischen Materialien in das Trinkwasser ist hauptsächlich von der Diffusion der Substanz im Kunststoff und Wasser und von der Löslichkeit (Verteilung) der Substanz in diesen zwei Medien abhängig. Zur Abschätzung des Diffusionskoeffizienten ( $D_p$ ) wurde die bereits für Lebensmittelkontaktmaterialien akzeptierte „FA-

BES-Dp-Formel“ angewendet. In dieser Formel wird die Abhängigkeit von  $D_p$  von der Art des Kunststoffes durch die polymerspezifischen Parameter  $A'p$  und  $P$  quantifiziert. Zur Abschätzung des Verteilungskoeffizienten wurde die „FABES-Kpw-Formel“ angewendet. Damit bei beiden Formeln ein Ergebnis generiert werden kann, sind zunächst experimentell aufwendig zu ermittelnde Eingangsdaten erforderlich. Diese wurden für die Diffusionskonstante über Migrationsversuche an den Spezialproben und für den Verteilungskoeffizienten über Löslichkeitsversuche in einer speziell in diesem Projekt entwickelten Apparatur gewonnen (Abb. 3).

Die auf diese Weise abgeschätzten Eingangsparameter wurden anschließend in der bereits verfügbaren FABES-Software MIGRATEST®Exp zur Modellierung kinetischer Migrationsversuche verwendet. **Abbildung 4** zeigt die experimentellen und abgeschätzten  $C_w(t)$ -Konzentrationswerte der kinetischen Migrationsversuche für die Migration von verschiedenen Substanzen vom Polymer in das Wasser. Für die Modellierung der Migrationsuntersuchungen nach UBA-KTW-Leitlinie wurden im Rahmen dieses Projektes die Software MIGRATEST®Exp-RU für planare Kunststoffproben und die Software MIGRAPIPE® für Kunststoffrohre entwickelt. Mittels beider

Softwarelösungen wurde die Migration von Stoffen für alle Proben modelliert und mit den beim TZW experimentell ermittelten Daten verglichen. Dabei waren die erzielten Ergebnisse in Abhängigkeit vom Material und betrachteter Einzelsubstanz schwankend. So gab es zwischen Experiment und Modellierung für einige Substanzen nahezu übereinstimmende Werte (+/- 5 %), aber auch teilweise deutlich überschätzte oder unterschätzte Werte. Diese Diskrepanz wurde vor allem auf die mögliche Umsetzung bestimmter Analyte sowie auf die meist unzureichenden Informationen zur Ausgangskonzentration der Einzelstoffe im Material zurückgeführt.

## Fazit

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Projektziele Entwicklung und Validierung neuer Analysen-Methoden sowie praktische Anwendung bei Migrationsexperimenten nach UBA-KTW-Leitlinie, Einfluss der Lagerstabilitäten der Analyte und auch die Weiterentwicklung eines rechnergestützten Migrationsmodells in ihrer Gesamtheit erreicht wurden. Im Laufe des Projekts wurde jedoch auch deutlich, dass nicht alle Erkenntnisse und Methoden ohne Weiteres in die Prüfpraxis von organischen Materialien im Kontakt mit Trinkwasser übernommen werden können. So gibt es beispielsweise Substanzen, für die trotz umfangreicher Entwicklungen keine praktikablen Analysemethoden etabliert werden konnten. Für diese Substanzen muss in der Praxis die Bewertung zunächst auch weiterhin über Geringfügigkeitsbetrachtungen bzw. Modellannahmen erfolgen. Ebenso zeigten sich im Bereich der Modellierung teilweise Unsicherheiten, die auf unzureichende Kenntnis der Materialeigenschaften wie Ausgangskonzentrationen von eingesetzten Substanzen sowie des genauen Abbauverhaltens bestimmter Analyte zurückzuführen sind. Zur Klärung dieser offenen Fragen ist neben weiterem Forschungsbedarf zu den Transformationsprozessen von Substanzen während der Migration auch insbesondere die Mitarbeit der Industrie notwendig, damit materialspezifische Detailinformationen zur Verfügung stehen. Anhand dieser Informationen würde die Qualität der Eingangsdaten für die bestehenden mathematischen Modelle erhöht und eine noch präzisere Berechnung der Migrationsvorgänge ermöglicht werden.

## Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei den Institutionen BMBF, DVGW und PlasticsEurope für die Förderung dieses Verbundvorhabens. Ein weiterer Dank gilt den Unternehmen der Kunststoff- und Rohrindustrie sowie den Produzenten von organischen Beschichtungen, die die Material- und Produktproben zur Verfügung gestellt haben und damit wesentlich zum Gelingen des Projekts beigetragen haben. ■

## Die Autoren

**Dr. Robertino Turković** ist Abteilungsleiter der Abteilung Korrosion und stellvertretender Abteilungsleiter der Prüfstelle Wasser am TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser.

**Dr. Andreas Koch** ist Abteilungsleiter der Abteilung für wasserhygienische Materialprüfungen im Hygiene-Institut des Ruhrgebiets.

**Dr. Alexander Kalisch** ist Projektleiter bei der FABES Forschungs-GmbH.

**Dr. Josef Klinger** ist Geschäftsführer des TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser und Leiter der Prüfstelle Wasser.

Kontakt:

Dr.-Ing. Robertino Turković

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser

Prüfstelle Wasser und Korrosion

Wasserwerkstr. 4

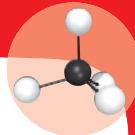
76137 Karlsruhe

Tel.: 0721 93163-13

E-Mail: robertino.turkovic@tzw.de

Internet: www.tzw.de

**Esders** 



## Mit dem Winter kommen die Leckagen! Wasserleckstellen schnell finden

### Phocus<sup>3</sup> - Intelligente Geräuschlogger



- nur 40 mm Ø, passt in jede Kappe
- das Geräusch mit dem Smart Recorder vor Ort abhören
- Kommunikation per Infrarot oder Funk
- GPS-Positionsdaten werden erfasst und in der Karte angezeigt
- PC-Software zur Datenverwaltung

### Enigma<sup>TM</sup> - Korrelierende Geräuschlogger!



- Leckstellen punktgenau orten
- nachts die Geräusche im Rohrnetz aufnehmen
- digitalisiert speichern, anhören und korrelieren.

### Esders GmbH

Hammer-Tannen-Str. 26-28 • 49740 Haselünne  
Telefon: 0 59 61/95 65 0 • Fax: 0 59 61/95 65 15

info@esders.de • www.esders.de