

TEXTE

49/2026

**Abschlussbericht**

# **Vorhaben des GerES (2023-2024)**

**Untersuchung von Hausstaub auf Phthalate, Ersatzstoffe für Phthalate und Flammschutzmittel sowie die Identifizierung neuerer Stoffe (z.B. schwererflüchtige Duftstoffe)**

**von:**

Jörg Thumulla  
AnBUS e.V. Fürth

Carmen Kroczek, Florian Schrettl

anbus analytik GmbH, Fürth

Albrecht Friedle, Athanasios Nitsopoulos

Labor Friedle GmbH, Tegernheim bei Regensburg

**Herausgeber:**

Umweltbundesamt



TEXTE 49/2026

REFOPLAN des Bundesministeriums Umwelt,  
Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz

Forschungskennzahl 3718 61 201 0  
FB001906

Abschlussbericht

## **Vorhaben des GerES (2023-2024)**

Untersuchung von Hausstaub auf Phthalate, Ersatzstoffe  
für Phthalate und Flammschutzmittel sowie die  
Identifizierung neuerer Stoffe  
(z.B. schwererflüchtige Duftstoffe)

von

Jörg Thumulla  
AnBUS e.V. Fürth

Carmen Kroczek, Florian Schrettl  
anbus analytik GmbH, Fürth

Albrecht Friedle, Athanasios Nitsopoulos  
Labor Friedle GmbH, Tegernheim bei Regensburg

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

## Impressum

### Herausgeber

Umweltbundesamt  
Wörlitzer Platz 1  
06844 Dessau-Roßlau  
Tel: +49 340-2103-0  
Fax: +49 340-2103-2285  
buergerservice@uba.de  
Internet: www.umweltbundesamt.de

### Durchführung der Studie:

AnBUS e.V.  
Mathildenstraße 48  
90762 Fürth

### Abschlussdatum:

August 2025

### Redaktion:

Fachgebiet II 1.3 Innenraumhygiene, gesundheitsbezogene Umweltbelastungen  
Anja Daniels

### DOI:

<https://doi.org/10.60810/openumwelt-8128>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, April 2026

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen\*Autoren.

**Kurzbeschreibung: Vorhaben des GerES (2023-2024) - Untersuchung von Hausstaub auf Phthalate, Ersatzstoffe für Phthalate und Flammschutzmittel sowie die Identifizierung neuerer Stoffe (z.B. schwererflüchtige Duftstoffe)**

Das Exposom umfasst alle lebenslangen, nicht-genetischen Umweltfaktoren, die die menschliche Physiologie beeinflussen, wobei chemische Schadstoffe in Innenräumen eine zentrale Rolle spielen. Diese Schadstoffe gelangen über Wasser, Luft, Boden, Staub und Lebensmittel in den menschlichen Körper, wobei Hausstaub als Indikator für mittel- und schwerflüchtige Schadstoffe dient und potenziell inhalativ oder oral aufgenommen werden kann. Im Rahmen der Deutschen Umweltstudie zur Gesundheit von Erwachsenen (GerES VI, 2023–2024) wurden 406 Hausstaubproben analysiert, um die aktuelle Belastungssituation mit Schadstoffen zu erfassen und neue Substanzen zu identifizieren. Die Untersuchung umfasste Target-, Suspected- und Non-Target-Screenings mittels GC/MS und LC/MS-MS, wobei die Methodenvalidierung die Vergleichbarkeit und Sensitivität der Verfahren sicherstellte. Es zeigte sich, dass GC/MS für unpolare, thermisch stabile Verbindungen wie Phthalate und Flammschutzmittel geeigneter ist, während LC/MS-MS bei polaren und ionischen Verbindungen Vorteile bietet. Die Ergebnisse offenbarten eine breite Verteilung der Schadstoffkonzentrationen, wobei Hotspots durch hohe Konzentrationen einzelner Substanzen wie TCPP, DEHP und quartäre Ammoniumverbindungen identifiziert wurden. Zudem zeigten zeitliche Vergleiche eine signifikante Reduktion der Belastung durch regulierte Stoffe wie TCEP, während Ersatzstoffe wie TCPP vermehrt auftreten. Die Studie unterstreicht die Bedeutung der kontinuierlichen Überwachung des Exposoms, um potenzielle Gesundheitsrisiken durch chemische Schadstoffe in Innenräumen besser bewerten und regulieren zu können.

**Abstract: GerES project (2023-2024) - Testing of house dust for phthalates, substitutes for phthalates and flame retardants and identification of newer substances (e.g. less volatile fragrances)**

The exposome encompasses all lifelong, non-genetic environmental factors that influence human physiology, with chemical pollutants in indoor environments playing a central role. These pollutants enter the human body through water, air, soil, dust, and food, with house dust serving as an indicator for medium- and semi-volatile pollutants that can potentially be inhaled or ingested. As part of the German Environmental Study on Adult Health (GerES VI, 2023–2024), 406 house dust samples were analyzed to assess the current contamination levels and identify new substances. The study included target-, suspected-, and non-target screenings using GC/MS and LC/MS-MS, with method validation ensuring comparability and sensitivity of the procedures. It was found that GC/MS is more suitable for non-polar, thermally stable compounds such as phthalates and flame retardants, while LC/MS-MS offers advantages for polar and ionic substances. The results revealed a broad distribution of pollutant concentrations, with hotspots identified by high levels of individual substances such as TCPP, DEHP and quaternary ammonium compounds. Additionally, temporal comparisons showed a significant reduction in contamination from regulated substances like TCEP, while substitute compounds like TCPP appeared more frequently. The study emphasizes the importance of continuous monitoring of the exposome to better assess and regulate potential health risks posed by chemical pollutants in indoor environments.

## Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	10
Tabellenverzeichnis .....	11
Abkürzungsverzeichnis .....	13
Zusammenfassung.....	17
Summary .....	23
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>30</b>
1.1 Hintergrund und Problemstellung .....	30
1.2 Ziel und Gegenstand des Forschungsprojekts.....	30
1.3 Aufgabenstellung .....	31
1.3.1 Teilabschnitt a.....	31
1.3.1.1 Abholung/Transport der Hausstaubbeutel .....	31
1.3.1.2 Siebung der Hausstaubbeutel .....	31
1.3.1.3 Quantitative Analytik und Beschreibung der vorgesehenen Analyseverfahren .....	31
1.3.1.4 Detaillierte Beschreibung der Analyseverfahren .....	32
1.3.1.5 Dokumentation der Qualitätssicherung.....	32
1.3.1.6 Darstellung der Messergebnisse.....	32
1.3.2 Teilabschnitt b.....	33
1.3.2.1 Literaturrecherche .....	33
1.3.2.2 Prüfung Methoden zur Anwendung auf die Matrix Hausstaub .....	33
1.3.2.3 Erprobung der ausgewählten Screening-Methoden in Hausstaubproben .....	33
1.3.2.4 Identifizierung der qualitativ bestimmaren Substanzen in Hausstaubproben .....	33
<b>2 Teilabschnitt a: Target-Screening .....</b>	<b>34</b>
2.1 Probentransport.....	34
2.1.1 Abholung/Transport der Hausstaubbeutel .....	34
2.2 Siebung der Hausstaubbeutel .....	34
2.2.1 Grundsätzliche Vorgehensweise .....	34
2.3 Target-Screening: Beschreibung der eingesetzten Analyseverfahren .....	36
2.3.1 Extraktion Vorversuche.....	36
2.3.1.1 Vorgehensweise Extraktionsversuche .....	36
2.3.1.2 Vorbereitung für Flüssigkeitschromatographie (LC) .....	37
2.3.1.3 Vorbereitung für Gaschromatographie (GC).....	37
2.3.1.4 Aufarbeitung für Flüssigkeitschromatographie (LC) .....	37
2.3.1.5 Aufarbeitung für Gaschromatographie (GC):.....	38

2.3.1.6	Ergebnisse Vorversuche Extraktion .....	39
2.3.2	Probenaufarbeitung und Extraktion .....	45
2.3.3	Untersuchung mittels GC/MS .....	46
2.3.3.1	Substanzspektrum .....	46
2.3.3.2	Reagenzien.....	49
2.3.3.3	Geräte und Materialien .....	51
2.3.3.4	GC-MS Methodik.....	52
2.3.4	Untersuchung mittels LC-ESI-MS/MS.....	53
2.3.4.1	Substanzspektrum .....	53
2.3.4.2	Reagenzien.....	55
2.3.4.3	Geräte und Materialien .....	55
2.3.4.4	LC-ESI-MS/MS Methodik.....	57
2.3.5	Qualitätssicherung .....	58
2.3.5.1	Validierung des GC/MS-Verfahrens .....	58
2.3.5.2	Validierung des LC-ESI-MS/MS -Verfahrens.....	67
2.3.5.3	Externe Qualitätssicherung/ Ringversuche .....	79
2.4	Zusammenfassung der Ergebnisse Teilabschnitt a.....	83
2.4.1	Ergebnisse GC-MS .....	83
2.4.2	Ergebnisse LC-ESI-MS/MS .....	87
2.4.3	Kurzzusammenfassung der Ergebnisse aus Teilabschnitt a .....	88
3	Teilabschnitt b: Suspected-/Non-Target Screening.....	89
3.1	Literaturrecherche .....	89
3.1.1	Hausstaub als relevanter Parameter für die Exposition in Innenräumen .....	89
3.1.2	Screeningverfahren zur Identifizierung von relevanten Schadstoffen im Hausstaub.....	90
3.1.2.1	Target-Screening.....	90
3.1.2.2	Suspected-Target-Screening .....	91
3.1.2.3	Non-Target-Screening .....	91
3.1.3	Aktuelle Literatur .....	92
3.1.4	Prüfung Methoden zur Anwendung auf die Matrix Hausstaub .....	94
3.2	Beschreibung der in Teil b eingesetzten Verfahren .....	94
3.2.1	GC-MS .....	94
3.2.1.1	Substanzspektrum .....	94
3.2.1.2	Reagenzien.....	97
3.2.1.3	Geräte und Materialien .....	98

3.2.1.4	GC-MS Methodik.....	98
3.2.1.5	Non-Target Screening .....	98
3.2.2	HPLC-Q-TOF.....	98
3.2.2.1	Substanzspektrum HPLC-Q-TOF Suspected-Target Screening .....	98
3.2.2.2	Reagenzien.....	101
3.2.2.3	Geräte und Materialien .....	103
3.2.2.4	HPLC-Q-TOF Methodik.....	103
3.3	Zusammenfassung der Ergebnisse Teilabschnitt b .....	103
3.3.1	Suspected-Target Screening.....	104
3.3.1.1	GC-MS .....	104
3.3.1.2	HPLC-Q-TOF .....	106
3.3.2	Non-Target-Screening .....	110
3.3.2.1	GC-MS .....	110
3.3.2.2	HPLC-Q-TOF .....	115
3.3.3	Kurzzusammenfassung der Ergebnisse aus Teilabschnitt b .....	119
4	Bewertung und Diskussion .....	120
4.1	Unterschiede in der Quantifizierung zwischen GC-MS und LC-MS/MS .....	120
4.1.1	Vergleich GC-MS und LC-ESI-MS/MS .....	120
4.1.2	Graphischer Vergleich der Methoden.....	121
4.1.3	Unterschiedliche Quantifizierung von Isomergemischen .....	127
4.1.4	Matrix-Effekte .....	127
4.1.5	Fazit zum Vergleich zwischen GC-MS und LC-ESI-MS/MS.....	128
4.2	Allgemeine Hintergrundbelastung, konkrete Quellen und Hotspots.....	129
4.2.1	Bewertung der Hintergrundbelastung und der Quellensituation .....	129
4.2.2	Vergleich der der 10-%, 25-%, 50-%, 75-%, und 90-% Perzentile der Analyten .....	129
4.2.3	Darstellung der Verteilung der Messwerte über die Perzentile hinweg.....	133
4.2.3.1	GC-MS target compound screening .....	133
4.2.3.2	LC-ESI-MS/MS target compound screening .....	168
4.3	Ergebnisse des Suspected-Target-Screenings .....	177
4.3.1	Moschusverbindungen.....	177
4.3.2	Isothiazolinone.....	178
4.3.3	Alternativweichmacher.....	179
4.3.3.1	Mesamoll .....	179
4.3.3.2	Diisodecylsebacat (DIDS) .....	179

4.3.3.3	Trimellitsäureester / Trimellitate .....	180
4.3.3.4	ESBO Epoxidiertes Sojabohnenöl .....	180
4.4	Ergebnisse des non-Target-Screenings .....	180
4.4.1	Quartäre Ammoniumverbindungen .....	180
4.4.2	Medizinische Wirkstoffe .....	181
4.4.2.1	Drotaverin .....	181
4.4.2.2	Simvastatin.....	181
4.4.2.3	Amiflamine.....	181
4.4.2.4	Digalogenin .....	181
4.4.2.5	Tacalcitol .....	182
4.4.2.6	Zileuton .....	182
4.4.2.7	Avobenzon .....	182
4.5	Vergleich aktueller Perzentile mit früheren Studien.....	183
4.5.1	Quartäre Ammoniumverbindungen (QAV) .....	183
4.5.2	Weichmacher und Flammschutzmittel .....	183
4.5.2.1	Studie zu Hintergrundbelastungen des Hausstaubes von AnBUS e.V.....	183
4.5.2.2	Umweltsurvey für Kinder und Jugendliche – Pilotphase Teilvorhaben 4.....	184
5	Schlussfolgerungen.....	186
5.1	Bedeutung der Untersuchungsergebnisse für das Exposom .....	186
5.2	Allgemeine Hintergrundbelastung, konkrete Quellen und Hotspots.....	186
5.2.1	Hot-Spots weit oberhalb der allgemeinen Hintergrundkonzentrationen .....	187
5.2.2	Substanzen mit einer breiten Hintergrundverteilung .....	187
5.3	Wirksamkeit von Regulierung und Umgehung von Regulierung .....	187
5.3.1	Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP) .....	188
5.3.2	Tris(2-chlorisopropyl)phosphat (TCPP) .....	189
5.3.3	Quartäre Ammoniumverbindungen .....	190
5.4	Ausblick auf zukünftigen Untersuchungsbedarf .....	190
6	Quellenverzeichnis .....	192

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Darstellung der verwendeten Siebvibrationsmaschine und Analysensiebe.....	35
Abbildung 2: Darstellung der gelagerten Staubproben in Braunglasflaschen .....	35
Abbildung 3: Vorbereiteten Staubproben für LC- und GC-Messung in Vials und Mikroviales .....	45
Abbildung 4: Korrelation zwischen Hausstaubgehalt und Blutplasmagehalt .....	90
Abbildung 5: DIHP Auftragung GC-MS gegen HPLC-ESI-MS/MS .....	122
Abbildung 6: DIDP Auftragung GC-MS gegen HPLC-ESI-MS/MS .....	122
Abbildung 7: DINP Auftragung GC-MS gegen HPLC-ESI-MS/MS .....	123
Abbildung 8: DPHP Auftragung GC-MS gegen HPLC-ESI-MS/MS .....	123
Abbildung 9: DINCH Auftragung GC-MS gegen HPLC-ESI-MS/MS .....	124
Abbildung 10: DIUP Auftragung GC-MS gegen HPLC-ESI-MS/MS .....	124
Abbildung 11: DEHP Auftragung GC-MS gegen HPLC-ESI-MS/MS .....	125
Abbildung 12: DINA Auftragung GC-MS gegen HPLC-ESI-MS/MS .....	125
Abbildung 13: TBEP Auftragung GC-MS gegen HPLC-ESI-MS/MS .....	126
Abbildung 14: TEHTM Auftragung GC-MS gegen HPLC-ESI-MS/MS .....	126
Abbildung 15: Auftragung der Perzentile mit Darstellung der Steigung (niedrige Konzentration) .....	130
Abbildung 16: Auftragung der Perzentile mit Darstellung der Steigung (mittlerer Konzentration) .....	131
Abbildung 17: Auftragung der Perzentile mit Darstellung der Steigung (hohe Konzentration) .....	132
Abbildung 18: Verteilung der Messwerte für DMP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	133
Abbildung 19: Verteilung der Messwerte für DEP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	134
Abbildung 20: Verteilung der Messwerte für n-DBP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	135
Abbildung 21: Verteilung der Messwerte für DIBP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	136
Abbildung 22: Verteilung der Messwerte für BBP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	137
Abbildung 23: Verteilung der Messwerte für DcHP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	138
Abbildung 24: Verteilung der Messwerte für DIHP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	139
Abbildung 25: Verteilung der Messwerte für DEHP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	140
Abbildung 26: Verteilung der Messwerte für DINP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	141
Abbildung 27: Verteilung der Messwerte für DIDP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	142
Abbildung 28: Verteilung der Messwerte für DPHP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	143
Abbildung 29: Verteilung der Messwerte für DIUP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	144
Abbildung 30: Verteilung der Messwerte für DBA in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	145
Abbildung 31: Verteilung der Messwerte für DEHA in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	146
Abbildung 32: Verteilung der Messwerte für DINA in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	147
Abbildung 33: Verteilung der Messwerte für DEHAz in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	148
Abbildung 34: Verteilung der Messwerte für DEHS in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	149
Abbildung 35: Verteilung der Messwerte für ATBC in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	150
Abbildung 36: Verteilung der Messwerte für DEHT in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	151
Abbildung 37: Verteilung der Messwerte für DINCH in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	152
Abbildung 38: Verteilung der Messwerte für TEHTM in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	153
Abbildung 39: Verteilung der Messwerte für TBP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	154
Abbildung 40: Verteilung der Messwerte für TCEP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	155
Abbildung 41: Verteilung der Messwerte für TCPP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	156
Abbildung 42: Verteilung der Messwerte für TPP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	157
Abbildung 43: Verteilung der Messwerte für TBEP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	158
Abbildung 44: Verteilung der Messwerte für DPEHP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	159
Abbildung 45: Verteilung der Messwerte für TEHP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	160
Abbildung 46: Verteilung der Messwerte für MX in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	161
Abbildung 47: Verteilung der Messwerte für MK in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	162
Abbildung 48: Verteilung der Messwerte für AHTN in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	163

Abbildung 49: Verteilung der Messwerte für HHCB in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	164
Abbildung 50: Verteilung der Messwerte für HHCB-Lacton (Klassengröße 1% bis Maximalwert) .....	165
Abbildung 51: Verteilung der Messwerte für OTNE in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	166
Abbildung 52: Verteilung der Messwerte für DnHP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	167
Abbildung 53: Verteilung der Messwerte für DIHP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	168
Abbildung 54: Verteilung der Messwerte für DEHP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	169
Abbildung 55: Verteilung der Messwerte für DINP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	170
Abbildung 56: Verteilung der Messwerte für DIDP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	171
Abbildung 57: Verteilung der Messwerte für DPHP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	172
Abbildung 58: Verteilung der Messwerte für DIUP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	173
Abbildung 59: Verteilung der Messwerte für DINA in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	174
Abbildung 60: Verteilung der Messwerte für DINCH in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	175
Abbildung 61: Verteilung der Messwerte für TEHTM in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	176
Abbildung 62: Verteilung der Messwerte für TBEP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert .....	177

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: In der Internetrecherche gefundenen Extraktionslösungsmittel .....	36
Tabelle 2: Extraktionsausbeute für Flüssigkeitschromatographie -Aufarbeitung .....	40
Tabelle 3: Fortsetzung Extraktionsausbeute für Flüssigkeitschromatographie -Aufarbeitung .....	42
Tabelle 4: Liste des Substanzspektrums GC-MS .....	46
Tabelle 5: Quantifier und Qualifierionen mit m/z-Verhältnissen .....	48
Tabelle 6: Reagenzien zur GC-MS Methode .....	49
Tabelle 7: Für die GC-MS verwendeten Geräte und Materialien .....	51
Tabelle 8: Zeit und Temperaturplan der GC-MS Methode .....	52
Tabelle 9: Liste des Substanzspektrums LC-ESI-MS/MS .....	53
Tabelle 10: Retentionszeiten und Kollisionsenergie der einzelnen Massenübergänge .....	54
Tabelle 11: Reagenzien zur LC-ESI-MS/MS Methode .....	55
Tabelle 12: Für die LC-ESI-MS/MS Methode verwendeten Geräte und Materialien .....	56
Tabelle 13: Zeitplan des LC-ESI-MS/MS-Verfahrens sowie der Verlauf der Eluenten A und B in %. .....	57
Tabelle 14: Wiederholpräzision der GC-MS Methode auf Basis einer 7-fachen Bestimmung .....	59
Tabelle 15: Messunsicherheit und erweiterte Messunsicherheit (k=2) für die GC-MS Methode .....	60
Tabelle 16: Nachweis-/ und Bestimmungsgrenzen für alle Analyten der GC-MS Methode .....	62
Tabelle 17: Regressionskoeffizienten unter Verwendung externer Standards .....	63
Tabelle 18: Wiederfindungsrate der GC-MS Methode für alle 34 Analyten .....	64
Tabelle 19: Spezifität und Robustheit der GC-MS Methode für alle 34 Analyten .....	66
Tabelle 20: Ergebnisse zur Wiederholpräzision im unteren Arbeitsbereich der LC-ESI-MS/MS Methode .....	67
Tabelle 21: Ergebnisse zur Wiederholpräzision im oberen Arbeitsbereich der LC-ESI-MS/MS Methode .....	68
Tabelle 22: Ergebnisse zur Laborpräzision im unteren Arbeitsbereich der LC-ESI-MS/MS Methode .....	68
Tabelle 23: Ergebnisse zur Laborpräzision im oberen Arbeitsbereich der LC-ESI-MS/MS Methode .....	70
Tabelle 24: Quantifier, kombinierte und erweiterte Messunsicherheit .....	71
Tabelle 25: Qualifier, Kombinierte und erweiterte Messunsicherheit .....	71
Tabelle 26: Nachweis-/ und Bestimmungsgrenzen für alle 10 Analyten der LC-ESI-MS/MS Methode .....	72
Tabelle 27: Regressionskoeffizienten für die Quantifier (Verwendung externer Standards) .....	73
Tabelle 28: Regressionskoeffizienten für die Qualifier (Verwendung externer Standards) .....	74
Tabelle 29: Regressionskoeffizienten für die Quantifier (Verwendung der Dotierung) .....	74
Tabelle 30: Regressionskoeffizienten für die Qualifier (Verwendung der Dotierung) .....	75
Tabelle 31: Darstellung des Schemas zur Vorbereitung der Proben .....	75
Tabelle 32: Extraktionsausbeuten für die Quantifier der LC-ESI-MS/MS Methode .....	76

Tabelle 33: Extraktionsausbeuten für die Qualifier der LC-ESI-MS/MS Methode .....	77
Tabelle 34: Variierte Parameter zur Bestimmung der Spezifität und Robustheit .....	77
Tabelle 35: Beurteilung der Robustheit und Spezifität anhand verschiedener Parameter .....	78
Tabelle 36: Beurteilung der Robustheit und Spezifität bei unterschiedlichen Staubmatrizes .....	79
Tabelle 37: Übersicht der Ringversuchsergebnisse in den Jahren 2022/2023 .....	79
Tabelle 38: Zusammenfassung der Ergebnisse der GC-MS der Analyten 1 - 10 .....	83
Tabelle 39: Zusammenfassung der Ergebnisse der GC-MS der Analyten 10 - 20 .....	84
Tabelle 40: Zusammenfassung der Ergebnisse der GC-MS der Analyten 20 - 30 .....	85
Tabelle 41: Zusammenfassung der Ergebnisse der GC-MS der Analyten 30 - 35 .....	86
Tabelle 42: Zusammenfassung der Ergebnisse der LC-ESI-MS/MS .....	87
Tabelle 43: Liste des Substanzspektrums GC-MS .....	95
Tabelle 44: Quantifier und Qualifierionen mit m/z-Verhältnissen .....	96
Tabelle 45: Reagenzien zur GC-MS Methode .....	97
Tabelle 46: Liste des Substanzspektrums HPLC-Q-TOF .....	98
Tabelle 47: Quantifier und Qualifierionen mit m/z-Verhältnissen .....	100
Tabelle 48: Reagenzien zur HPLC-Q-TOF Methode .....	101
Tabelle 49: Ergebnisse GC-MS Suspected-Target Screening Analyten 1-7 .....	104
Tabelle 50: Ergebnisse GC-MS Suspected-Target Screening Analyten 8-16 .....	105
Tabelle 51: Ergebnisse HPLC-Q-TOF Suspected-Target Screening Analyten 1-9 .....	106
Tabelle 52: Ergebnisse HPLC-Q-TOF Suspected-Target Screening Analyten 10-16 .....	107
Tabelle 53: Ergebnisse HPLC-Q-TOF Suspected-Target Screening Analyten 17-25 .....	108
Tabelle 54: Ergebnisse HPLC-Q-TOF Suspected-Target Screening Analyten 26-32 .....	109
Tabelle 55: Ergebnisse des qualitativen Non-Target-Screenings mittels GC-MS .....	110
Tabelle 56: Zusammenfassung des HPLC-Q-TOF Non-Target Screenings .....	115
Tabelle 57: Gegenüberstellung der Methoden anhand der 10 Analyten .....	120
Tabelle 58: Lineare Regression des Vergleichs zwischen GC-MS und HPLC-ESI-MS/MS .....	127
Tabelle 59: Vergleich ausgewählter Perzentile der QAV aus Staub KUS-2003 und GerES-VI .....	183
Tabelle 60: Vergleich der Perzentile mit den Werten von 1997 (1-4) .....	184
Tabelle 61: Vergleich der Perzentile mit den Werten von 1997 (5-7) .....	184
Tabelle 62: Vergleich der Perzentilwerte Umweltsurvey KUS mit GerES-VI (Analyten 1-4) .....	185
Tabelle 63: Vergleich der Perzentilwerte Umweltsurvey KUS mit GerES-VI (Analyten 5-8) .....	185
Tabelle 64: Vergleich der Perzentilwerte Umweltsurvey KUS mit GerES-VI (Analyten 8-10) .....	185
Tabelle 65: Vergleich ausgewählter Perzentile von TCEP zwischen 1997 und 2003 .....	189
Tabelle 66: Vergleich ausgewählter Perzentile von TCCP zwischen Studien .....	190
Tabelle 67: Vergleich ausgewählter Perzentile der QAV .....	190

## Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Erläuterung
<b><u>Allgemeines</u></b>	
APF	Apfelpüree
BGBI	Bundesgesetzblatt
BG	Berichtsgrenze (garantierte Bestimmungsgrenze)
BG berechnet	berechnete Bestimmungsgrenze
BMUB	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
BP	Blindprobe
DCM	Dichlormethan
DOT	Dotierung
ESI	Elektronensprayionisation
EX-STD	Externer Standard
GC	Gaschromatographie
HPLC	Hochdruckflüssigchromatographie
HSM	Mirex und Vinclozolin-Mix
ISTD	Interner Standard
KT	Kräutertee
LC	Flüssigkeitschromatographie
MS	Massenspektroskopie
NWG	garantierte Nachweisgrenze
NWG berechnet	berechnete Nachweisgrenze
P	Probe
TP	Tomatenpüree
UBA	Umweltbundesamt, Dessau
<b><u>Weichmacher</u></b>	
ATBC	Acetyltributylcitrat
BBP	Benzylbutylphthalat
DBA	Dibutyladipat
DcHP	Dicyclohexylphthalat

Abkürzung	Erläuterung
DEHAz	Di(2-ethylhexyl)azelat
DEHA	Di(2-ethylhexyl)adipat
DEHT	Di(2-ethylhexyl)terephthalat
DEHP	Di(2-ethylhexyl)phthalat
DEHS	Di(2-ethylhexyl)sebacat
DEP	Diethylphthalat
DIBP	Diisobutylphthalat
DIDP	Diisodecylphthalat
DIHP	Diheptyl- und Diisoheptylphthalat
DINA	Diisononyladipat
DINP	Diisononylphthalat
DIUP	Diisoundecylphthalat
DPHP	Di(2-propylheptyl)phthalat
DMP	Dimethylphthalat
n-DBP	n-Dibutylphthalat
DINCH	Diisononyl-cyclohexan-1,2-dicarboxylat
TEHTM	Tris(2-ethylhexyl)trimellitat
<b><u>Flammschutzmittel</u></b>	
DPEHP	Diphenylethylhexylphosphat
TBEP	Tris(2-butoxyethyl)phosphat
TBP	Tributylphosphat
TCEP	Tris(2-chlorethyl)phosphat
TCPP	Tris(2-chlorpropyl)phosphat
TEHP	Tris(2-ethylhexyl)phosphate
TPP	Triphenylphosphat
<b><u>Duftstoffe</u></b>	
AHTN	Tonalid
HHCB	Galaxolid
HHCB-Lacton	Galaxolid-Lacton
MK	Moschus-Keton

Abkürzung	Erläuterung
MX	Moschus-Xylol
OTNE	7-Acetyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,1,6,7-tetramethylnaphthalin
<b><u>Suspected-Targets</u></b>	
BA-08	Benzalkonium-08
BA-10	Benzalkonium-10
BA-12	Benzalkonium-12
BA-14	Benzalkonium-14
BA-16	Benzalkonium-16
BA-18	Benzalkonium-18
BAC-08	Benzalkoniumchlorid-08
BAC-10	Benzalkoniumchlorid-10
BAC-12	Benzalkoniumchlorid-12
BAC-14	Benzalkoniumchlorid-14
BAC-16	Benzalkoniumchlorid-16
BAC-18	Benzalkoniumchlorid-18
BBIT	Benzylbenzisothiazolinon
BIT	Benzisothiazolinon
CMIT	Chlormethylisothiazolinon
C-08-TMA	Oktyltrimethylammonium
C-10-TMA	Decyltrimethylammonium
C-12-TMA	Dodecyltrimethylammonium
C-14-TMA	Tetradecyltrimethylammonium
C-16-TMA	Hexadecyltrimethylammonium
C-18-TMA	Octadecyltrimethylammonium
Di-C-08-DMA	Dioktyldimethylammonium (Chloride)
Di-C-10-DMA	Didecyldimethylammonium
Di-C-12-DMA	Didodecyldimethylammonium (Bromide)
Di-C-14-DMA	Ditetradecyldimethylammonium (Bromide)
Di-C-16-DMA	Dihexadecyldimethylammonium (Bromide)
Di-C-18-DMA	Diocadecyldimethylammonium

<b>Abkürzung</b>	<b>Erläuterung</b>
<b>DIDS</b>	Diisodecylsebacat
<b>DOIT</b>	4,5-Dichloro-2-n-oktyl-4-isothiazolin-3-on
<b>ESBO</b>	Epoxidiertes Sojabohnenöl
<b>OIT</b>	2-n-Oktyl-4-isothiazolinon-3-on
<b>Muscon</b>	3-Methylcyclopentadecanon
<b>Musk MC4</b>	1,4-dioxacyclohexadecane-5,16-dione
<b>Musk T</b>	1,4-Dioxacycloheptadecane-5,17-dione
<b>TDTM</b>	Tri-n-decyl-Trimellitat
<b>TOTM</b>	Tri-n-oktyl-Trimellitat

## Zusammenfassung

### Hintergrund und Problemstellung

Das sogenannte Exposom umfasst alle nicht-genetischen Umweltfaktoren, denen ein Mensch im Laufe seines Lebens ausgesetzt ist. Chemische Schadstoffe gehören zu den wichtigsten gesundheitlichen Risikofaktoren und können über verschiedene Umweltmedien wie Luft, Wasser, Boden, Staub oder Lebensmittel aufgenommen werden.

Da Menschen den Großteil ihrer Zeit in Innenräumen verbringen, kommt der Belastung durch Schadstoffe in diesen Umgebungen besondere Bedeutung zu. Bauprodukte, Reinigungsmittel und andere Materialien können schwerflüchtige Substanzen wie Weichmacher, Flammschutzmittel, Biozide oder Duftstoffe freisetzen, die sich im Hausstaub anreichern. Hausstaub dient somit als wichtiger Indikator für die Innenraumbelastung.

Unter ungünstigen Bedingungen kann Hausstaub selbst zur Quelle gesundheitlicher Belastung werden – insbesondere durch Einatmen oder orale Aufnahme, etwa bei Kleinkindern. Auch wenn die genaue Aufnahme noch schwer zu quantifizieren ist, belegen zahlreiche Studien entsprechende Effekte, die im Rahmen einer Literaturrecherche zusammengefasst werden. Der Identifizierung, Bewertung und Regulierung solcher Schadstoffe in Innenräumen kommt daher eine hohe Bedeutung zu.

### Ziel und Gegenstand des Forschungsprojekts

Das Projekt ist Teil der Deutschen Umweltstudie zur Gesundheit von Erwachsenen (GerES VI, 2023–2024). Ziel ist es, die aktuelle Belastung durch schwerflüchtige Schadstoffe im häuslichen Umfeld zu erfassen und mit früheren Daten zu vergleichen. Zudem sollen neue, bislang wenig untersuchte Substanzen identifiziert werden, die zunehmend in Innenräume gelangen. Dies ist notwendig, um Gesundheitsrisiken – auch durch mögliche Kombinationseffekte – fundiert bewerten zu können.

Im Rahmen von GerES VI wurden bundesweit Haushalte untersucht. Dabei erfasste man die Wohnsituation, führte Interviews, sammelte Urin- und Blutproben sowie Proben von Trinkwasser, Hausstaub und Innenraumluft. Dieses Teilvorhaben umfasst die Analyse von 406 Hausstaubproben aus Staubsaugerbeuteln.

Zur Identifizierung relevanter Schadstoffe im Hausstaub kommen verschiedene analytische Strategien zum Einsatz: Target-, Suspected-Target- und Non-Target-Screening. Diese unterscheiden sich hinsichtlich Zielsetzung, Methodik und Flexibilität.

### Quantitative Bestimmung von organischen Staubinhaltsstoffen

Quantitativ waren die Gehalte folgender seitens des UBA vorgegebener Stoffe über ein Target-Screening zu untersuchen:

- ▶ 12 Phthalat-Weichmacher: Dimethylphthalat (DMP), Diethylphthalat (DEP), n-Dibutylphthalat (n-DBP), Diisobutylphthalat (DIBP), Benzylbutylphthalat (BBP), Dicyclohexylphthalat (DcHP), Diheptyl- und Diisoheptylphthalat (DIHP), Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP), Diisononylphthalat (DINP), Diisodecylphthalat (DIDP), Di(2-propylheptyl)phthalat (DPHP), Dioundecylphthalat (DIUP)
- ▶ 9 Alternativ-Weichmacher: Dibutyladipat (DBA), Di(2-ethylhexyl)adipat (DEHA), Diisononyladipat (DINA), Di(2-ethylhexyl)azelat (DEHAz), Di(2-ethylhexyl)sebacat (DEHS), Acetyltributylcitrat (ATBC), Di(2-ethylhexyl)terephthalat (DEHT), Diisononyl-cyclohexan-1,2-dicarboxylat (DINCH), Tris(2-ethylhexyl)trimellitat (TEHTM)

- ▶ 7 Phosphororganische Flammschutzmittel: Tributylphosphat (TBP), Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP), Tris(2-chlorpropyl)phosphat (TCPP), Triphenylphosphat (TPP), Tris(2-butoxyethyl)phosphat (TBEP), Diphenylethylhexylphosphat (DPEHP), Tris(2-ethylhexyl)phosphate (TEHP),
- ▶ 6 synthetische Moschus-Duftstoffe: Moschus-Xylol (MX), Moschus-Keton (MK), Tonalid (AHTN), Galaxolid (HHCB), Galaxolid-Lacton (HHCB-Lacton), 7-Acetyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,1,6,7-tetramethylnaphthalin (OTNE, Handelsname Iso E Super®)

Um die Eignung unterschiedlicher Untersuchungsverfahren für die Untersuchungen von Hausstäuben zu prüfen, wurden neben dem Untersuchungsverfahren der GC/MS auch Verfahren auf Basis der HPLC/MS-MS eingesetzt. Die folgenden 10 Analyten wurden vergleichend jeweils mittels GC/MS und LC/MS-Verfahrens quantitativ in den Staubproben bestimmt: DIHP, DEHP, DINP, DIDP, DPHP, DIUP, DINA, DINCH, TEHTM, TBEP.

### Methodenvalidierung und Qualitätssicherung

Um Störeinflüsse durch z. B. Sand oder Lebensmittelreste zu minimieren, wurden die Hausstaubproben gesiebt und der Feinstaubanteil  $< 63 \mu\text{m}$  für die weiteren Untersuchungen verwendet. In Vorversuchen wurden verschiedene Lösungsmittelgemische auf ihre Extraktionseffizienz hin getestet. Das Gemisch Aceton:n-Hexan (1:1) erwies sich dabei als am besten geeignet für die Extraktion der Feinstaubproben – sowohl für GC- als auch LC-Analysen.

Zur Qualitätssicherung und Methodenvalidierung wurden folgende Parameter bestimmt:

- ▶ Wiederholpräzision
- ▶ Kombinierte Messunsicherheit
- ▶ Erweiterte Messunsicherheit ( $k = 2$ )

Dabei wurden sowohl zufällige als auch systematische Unsicherheiten berücksichtigt. Die Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors (URW) wurde über Wiederholmessungen ermittelt. Die systematische Abweichung ( $U_{\text{bias}}$ ) wurde anhand von Staubproben mit bekanntem Analytengehalt (dotierte Proben) bestimmt.

Die Wiederholpräzision des GC-MS-Verfahrens wurde durch siebenfache Messung eines dotierten Feinstaubes an einem Tag ermittelt. Für alle 34 untersuchten Analyten zeigte die GC-MS-Methode eine hohe Präzision. Die ermittelten erweiterten Messunsicherheiten lagen zwischen 23 % und 65 % ( $k = 2$ ).

Auch bei der LC-ESI-MS/MS zeigten die meisten Analyten eine gute Wiederholpräzision. Lediglich DEHP, DIUP und TEHTM wiesen eine geringere Präzision auf. Die erweiterten Messunsicherheiten lagen zwischen 45 % und 235 % ( $k = 2$ ).

Die Bestimmungsgrenze wurde mithilfe des Signal-Rausch-Verhältnisses ( $S/N = 9$ ) eines externen Standards berechnet. Gemäß der Leitlinie SANTE/11312/2021 aus der Lebensmittelchemie entspricht diese Bestimmungsgrenze der sogenannten Berichtsgrenze. Die Nachweisgrenze liegt bei der Hälfte dieses Werts.

Zur Überprüfung der Linearität wurden ein Leerwert (Blindprobe) sowie mehrere Proben mit unterschiedlichen Konzentrationen vermessen.

### Vergleich der GC-MS und LC-ESI-MS/MS zur Bestimmung von Hausstaubinhaltsstoffen

Um zu beurteilen, welche Analysemethode – GC-MS oder LC-ESI-MS/MS – für bestimmte Substanzen im Hausstaub besser geeignet ist, wurden zehn ursprünglich per LC-ESI-MS/MS untersuchte Analyten

zusätzlich mit GC-MS analysiert. Die Ergebnisse beider Verfahren wurden anhand von Mittelwerten und Min-/Max-Werten verglichen und Abweichungsfaktoren berechnet. Zudem wurden Korrelationsdiagramme erstellt, in denen die Messergebnisse gegenübergestellt wurden.

Besonders bei Isomerengemischen wie Isoalkylphthalaten zeigten sich Unterschiede in der Quantifizierung:

- ▶ GC-MS: Isomere weisen sehr ähnliche Massenspektren auf und weisen in der Quantifizierung keine Unterschiede auf.
- ▶ LC-ESI-MS/MS: Hier werden Massenübergänge gemessen, deren Intensitäten je nach Isomer variieren. Da die Quantifizierung von der Zusammensetzung des eingesetzten Standards abhängt, kann ein abweichendes Isomerverhältnis zu fehlerhaften Ergebnissen führen.

Fazit: Für Isomerengemische ist GC-MS das robustere und genauere Verfahren, während LC-MS/MS empfindlicher sein kann.

Die Regressionsanalysen zeigen, dass die LC-MS/MS-Ergebnisse – mit Ausnahme von DPHP – meist niedriger ausfallen. Ursache sind sogenannte Matrixeffekte:

- ▶ GC-MS: Die starke Ionisierung (70 eV) fragmentiert die Matrix weitgehend, wodurch die Matrix die Ionisierung der Zielsubstanzen kaum beeinflusst.
- ▶ LC-ESI-MS/MS: Die weiche Elektrosprayionisation ist empfindlich gegenüber Matrixbestandteilen, die mit den Analyten um die Ionisierung konkurrieren. Dies kann zu einer verringerten Ionisierungsausbeute und damit zu niedrigeren Ergebnissen führen.

Um die Matrixeffekte zu reduzieren, mussten die LC-Proben 100-fach verdünnt werden. Dadurch ging jedoch der Vorteil der höheren Sensitivität teilweise verloren.

Die Quantifizierung erfolgte über einen externen Standard, womit die Matrixeffekte nicht kompensiert werden konnten. Eine Standardisierung der Matrixeffekte über die Dotierung von Standards auf die Matrix Staub und anschließender Extraktion – wie in der Lebensmittelanalytik üblich – ist hier nicht praktikabel, da sich Hausstaub-Matrizes untereinander stark unterscheiden. Zudem zeigte sich, dass durch Extraktion gereinigter Staub anders als nativer Hausstaub mit einem hohen Gehalt an Fettsäuren und weiteren extrahierbaren organische Verbindungen eine hohe Adsorptionsfähigkeit besitzt, was zu stark reduzierter Wiederfindung führt. Nativer Staub wäre geeigneter, ist jedoch bereits stark mit den Zielsubstanzen belastet, was die Bestimmung der Matrixeffekte verfälscht.

Unpolare Verbindungen (z. B. TBEP) sind schwer zu ionisieren und stark matrixabhängig. Diese Stoffe darunter auch Phthalate, ihre Ersatzstoffe und viele Flammschutzmittel lassen sich besser mit GC-MS quantifizieren. Sie sind thermisch stabil, auch wenn sie hohe Siedepunkte haben.

Polarere Verbindungen lassen sich leichter ionisieren und sind daher weniger matrixempfindlich – hier ist LC-MS/MS geeignet.

Ionische Verbindungen (z. B. quartäre Ammoniumverbindungen, QAV) sind bereits geladen, sodass die Matrix kaum Einfluss auf die Ionisierung nimmt. Für diese ist die LC-MS/MS klar vorzuziehen.

Für die im Projekt untersuchten Zielsubstanzen Phthalate, deren Ersatzstoffe und Flammschutzmittel ist GC-MS das geeignetere Verfahren. LC-MS/MS bietet in diesem Fall keine Vorteile.

## **Charakterisierung des Stoffspektrums und Identifizierung neuer relevanter Schadstoffe im Hausstaub durch den Einsatz von Suspected-target bzw. Non-Target Screenings**

Zur Charakterisierung des Stoffspektrums und Identifizierung neuer relevanter Schadstoffe wurde zunächst eine umfassende Literaturrecherche durchgeführt, um eine Übersicht über die aktuelle Literatur verschiedener Screening-Methoden zu gewinnen. Dabei zeigte sich, dass Suspect-Target- und Non-Target-Screening-Analysemethoden zur Charakterisierung und Detektion von chemischen Substanzen im Exposom in verschiedenen Umweltmedien wie Wasser, Luft, Boden, Staub, Lebensmitteln sowie Verbraucherprodukten und Humanproben eingesetzt werden – insbesondere mithilfe hochauflösender Massenspektrometrie (HRMS).

Erst seit Mitte der 2010er Jahre ermöglichen die Kombination aus HRMS (z. B. Orbitrap oder QqTOF-MS) und Flüssigchromatographie (HPLC) sowie fortschrittliche Datenanalyseverfahren ein effektives Non-Target-Screening. Diese Geräte erfassen ein breites Massenspektrum ohne vorher definierte Massenübergänge und erlauben so die Detektion unbekannter Substanzen anhand genauer Masse und Fragmentierungsmuster.

Zahlreiche Studien belegen, dass Hausstaub eine Vielzahl chemischer Verbindungen enthält – darunter bekannte Substanzgruppen wie:

- ▶ PFAS
- ▶ Parabene
- ▶ Nikotin
- ▶ Organophosphate
- ▶ Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)
- ▶ Halogenierte Verbindungen
- ▶ Weichmacher, Duftstoffe, Pestizide
- ▶ Illegale Drogen und Rückstände aus Körperpflegeprodukten

Darüber hinaus wurden auch bisher kaum untersuchte oder unerwartete Substanzen identifiziert, etwa chlorierte PFAS-Vorläufer, UV-Absorber, Phthalimide und weitere organische Verbindungen.

In diesem Studienteil wurden mittels GC-MS 100 Hausstaubproben im Non-Target-Screening und Suspected-Target-Screening untersucht. Mittels HPLC-Q-TOF (LC-HRMS) wurden 27 Hausstaubproben im Non-Target-Screening und 27 Hausstaubproben im Suspected-Target-Screening untersucht.

Für folgende Substanzklassen bzw. Substanzen wurde ein Suspected-Target-Screening durchgeführt:

GC-MS:

- ▶ Isothiazolinone: MIT, CMIT, BIT, OIT, BBIT, DOIT
- ▶ Moschusverbindungen: Ambroxan, Cyclopentadecanon, Muscon, Musk MC4, Musk T
- ▶ Alternativweichmacher: Mesamoll, DIDS, TOTM, TDTM

HPLC-Q-TOF:

- ▶ Benzalkoniumkation (BAC): BAC-08 bis BAC-18
- ▶ Oktyltrimethylammoniumverbindungen (TMA): C-08 bis C-18

- ▶ Dialkyldimethylammoniumkation (DMA): Di-C-08 bis Di-C-18
- ▶ Isothiazolinone: MIT, CMIT, BIT, OIT, BBIT, DOIT
- ▶ Moschusverbindungen: Ambroxan, Cyclopentadecanon, 3-Methylcyclopentadecanon, Musk MC4, Musk T
- ▶ Alternativweichmacher: Drei Varianten von epoxidiertem Sojabohnenöl (ESBO\_1–3), Mesamoll (qualitativ)

Sofern Referenzstandards verfügbar waren, wurden diese beschafft und zur quantitativen Auswertung herangezogen.

### **Allgemeine Hintergrundbelastung, konkrete Quellen und Hotspots: Bewertung der Hintergrundbelastung und der Quellsituation**

Für die Bewertung der Hausstaubbelastung und der Expositionssituation ist es entscheidend, ob die gemessenen Konzentrationen auf die allgemeine Hintergrundbelastung ohne erkennbare Quelle oder auf konkrete Eintragsquellen bzw. Hotspots hinweisen.

Anhand der Perzentildarstellung der Analyten ist deutlich erkennbar, dass sich die Verteilung für die einzelnen Zielanalyten deutlich unterscheidet und das Verhältnis zwischen niedrigen und hohen Perzentilen stark variiert.

Zum Beispiel weisen DMP oder DIBP Verhältnisse zwischen den Perzentilen kleiner dem Faktor 10 auf. Dies weist darauf hin, dass die Quellen eher diffus sind und durch die allgemeine Hintergrundbelastung verursacht werden. Konkrete Quellen sind für diese Substanzen in den einzelnen Wohnungen beim 90-% Perzentil eher nicht zu erwarten.

TBEP oder DIHP weisen Faktoren zwischen 10-% und 90-% Perzentil oberhalb von 50 auf. Der große Faktor zwischen 10-% und 90-% Perzentil zeigt, dass die hohen Konzentrationen eindeutig auf Quellen im Innenraum zurückzuführen sind. Die jeweiligen Wohnungen können bereits beim 90-% Perzentil als *Hotspots* bezeichnet werden.

Zur Darstellung der Messwertverteilung wurden zusätzlich zur Perzentilberechnung alle Konzentrationen in 1%-Klassen bezogen auf den Höchstwert eingeteilt und grafisch dargestellt. Werte unterhalb der Nachweisgrenze (NWG) wurden als null, Werte zwischen NWG und Bestimmungsgrenze (BG) als halbe BG angesetzt.

Die grafische Auswertung zeigt eine angenäherte Normalverteilung mit einer Häufung der Konzentrationen zwischen 5–15 % des Maximalwerts. Messwerte darüber hinaus weichen deutlich vom Verteilungsmuster ab und lassen sich nicht mehr durch diffuse Hintergrundbelastung erklären – sie deuten auf konkrete Schadstoffquellen in den jeweiligen Innenräumen hin.

### **Perzentil-Einzelbetrachtung versus Konzentrationsverteilung**

In der Umweltanalytik werden zur Bewertung von Untersuchungsergebnissen häufig feste Perzentile wie das 90-% und 95-% Perzentil herangezogen. Eine reine Einzelbetrachtung kann jedoch zu Fehleinschätzungen führen, da sie die tatsächliche Verteilung der Daten unzureichend berücksichtigt. Die grafische Auswertung der Konzentrationsverteilungen zeigt, dass diese oft nicht normalverteilt sind.

In vielen Fällen lassen sich zwei Bereiche bei den grafischen Auswertungen der Konzentrationsverteilungen unterscheiden:

1. Annähernd normal verteilte Konzentrationen, die auf allgemeine Hintergrundbelastung ohne konkrete Innenraumquellen hinweisen. Diese liegen bei 1–25 % des Maximalwertes.

2. Messwerte oberhalb dieser anzunehmenden Normalverteilung, die sich durch die angenommene Verteilungsfunktion nicht beschreiben lassen: Diese auffälligen Abweichungen deuten auf konkrete Quellen (Hotspots) in den untersuchten Innenräumen hin.

In die zweite Kategorie (Substanzen mit Hot-Spots oberhalb der allgemeinen Hintergrundkonzentrationen) fallen beispielsweise Substanzen, deren Anwendung entweder wie beim TCEP durch die Regulierung mittlerweile weitgehend eingeschränkt wurde, oder wie beim TBEP nur in Spezialfällen in Innenräumen Einsatz finden.

- ▶ TCEP (reguliertes Flammschutzmittel):  
Nur noch in 40 % der Proben nachweisbar (früher ~80 %).  
Eine Probe wies eine extrem hohe Konzentration auf – Faktor 200 über dem Mittelwert.  
→ Seltene, aber deutliche Hotspots.
- ▶ TBEP (nicht reguliert, Spezialanwendung):  
Meist niedrige Werte, aber zwei starke Ausreißer, einer davon mit Faktor 2000 über dem Mittelwert.  
→ Wird primär im Objektbereich angewendet (z. B. als Rutschhemmer in Bodenpflegemitteln) und weniger in Wohnräumen eingesetzt.

Bei Substanzen mit breiter Hintergrundverteilung zeigt sich die Verteilung wie folgt:

- ▶ TCPP (Ersatzstoff für TCEP): In allen Proben nachweisbar. Das 95. Perzentil liegt 5-fach über dem Mittelwert – Belastung über breites Spektrum, kaum ausgeprägte Hotspots.
- ▶ DEHP (klassischer Weichmacher): Ebenfalls in allen Proben nachweisbar. Das 95. Perzentil liegt 9-fach über dem Mittelwert. Rund 10 % der Haushalte weisen deutlich erhöhte Werte auf – konkrete Belastungssituationen.

Fazit: Während einige Substanzen nur vereinzelt hohe Werte (Hotspots) zeigen, liegen bei anderen die Belastungen über ein breites Spektrum verteilt vor. Die Kombination von Perzentil- und Verteilungsanalyse ermöglicht eine differenzierte Bewertung der Expositionssituation.

### **Wirksamkeit von Regulierung und Umgehung von Regulierung**

Ein Vergleich der aktuellen Ergebnisse mit älteren Hausstaubstudien zeigt, wie effektiv Regulierungen wirken – und inwieweit sie durch den Einsatz nicht regulierter Ersatzstoffe umgangen werden. Dies wird im Folgenden exemplarisch an ausgewählten Flammschutzmitteln sowie quartären Ammoniumverbindungen (QAV) dargestellt.

#### **Beispiel TCEP (reguliert):**

TCEP, ein phosphororganischer Flammschutzmittelzusatz in Polyurethanschäumen, wurde seit den 1990er-Jahren in Hausstaub nachgewiesen und mit gesundheitlichen Risiken in Verbindung gebracht. Seit 2015 ist TCEP gemäß REACH für Verbraucherprodukte oberhalb von 0,3 % verboten. Dies spiegelt sich in den Messwerten wider:

- ▶ **Median (50. Perzentil):** Rückgang von 0,6 mg/kg (1997) auf unterhalb der Nachweisgrenze (2023)
- ▶ **95-% Perzentil:** Rückgang von 7,6 mg/kg (1997) auf 0,49 mg/kg (2023)

#### **Beispiel TCPP (nicht reguliert):**

TCPP wird als Ersatzstoff für TCEP verwendet, obwohl bereits in den 1990er-Jahren Hinweise auf mutagene Wirkungen vorlagen. Ein von der ECHA geplanter Beschränkungsvorschlag scheiterte 2019, da zentrale toxikologische Daten fehlten.

Die TCPP-Belastung wurde in frühen Studien (z. B. Ingerowski et al. 2001) erfasst – allerdings nicht in der Studie von 1997. Der Vergleich deutet darauf hin, dass **TCPP vermehrt eingesetzt wurde, nachdem TCEP reguliert wurde**, obwohl ähnliche Risiken vermutet werden.

#### **Beispiel Quartäre Ammoniumverbindungen (QAV):**

- ▶ **Benzalkoniumkationen (BAC):** Konzentrationen im Hausstaub sind rückläufig
- ▶ **Didecyldimethylammoniumkation (DDA):** Belastung konstant über die letzten 20 Jahre

#### **Fazit:**

Die Regulierung einzelner Stoffe kann zur Reduktion der Belastung führen. Gleichzeitig zeigt sich jedoch, dass durch den Wechsel auf weniger regulierte Ersatzstoffe (wie TCPP) die Risiken nur verlagert werden. Eine umfassendere Regulierung auf Stoffgruppenebene wäre daher zielführender.

## **Summary**

### **Background and problem**

The exposome encompasses all non-genetic environmental factors to which a person is exposed during their lifetime. Chemical pollutants are among the most significant health risk factors and can be absorbed through various environmental media such as air, water, soil, dust, or food.

Since people spend most of their time indoors, exposure to pollutants in these environments is particularly significant. Building products, cleaning agents, and other materials can release low-volatility substances such as plasticizers, flame retardants, biocides, or fragrances, which accumulate in house dust. House dust thus serves as an important indicator of indoor pollution.

Under unfavorable conditions, house dust itself can become a source of health hazards—especially through inhalation or oral ingestion, for example in young children. Although the exact intake is still difficult to quantify, numerous studies have documented corresponding effects, which are summarized in a literature review. The identification, assessment, and regulation of such pollutants in indoor environments is therefore of great importance.

### **Aim and subject of the research project**

The project is part of the German Environmental Study on Adult Health (GerES VI, 2023–2024). The aim is to record the current exposure to low-volatility pollutants in the home environment and compare it with previous data. In addition, new substances that have been little studied to date and are increasingly finding their way into indoor spaces are to be identified. This is necessary in order to be able to thoroughly assess health risks, including possible combination effects.

As part of GerES VI, households across Germany were surveyed. The survey recorded living conditions, conducted interviews, and collected urine and blood samples as well as samples of drinking water, house dust, and indoor air. The subproject involves the analysis of 406 house dust samples from vacuum cleaner bags.

Various analytical strategies are used to identify relevant pollutants in house dust: target, suspected target, and non-target screening. These differ in terms of objectives, methodology, and flexibility.

### **Quantitative determination of organic dust constituents**

The quantities of the following substances specified by the UBA were to be examined using target screening:

- ▶ 12 phthalate plasticizers: dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), n-dibutyl phthalate (n-DBP), diisobutyl phthalate (DIBP), benzyl butyl phthalate (BBP), dicyclohexyl phthalate (DcHP), diheptyl and diisoheptyl phthalate (DIHP), di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), diisononyl phthalate (DINP), diisodecyl phthalate (DIDP), di(2-propylheptyl) phthalate (DPHP), diisoundecyl phthalate (DIUP)
- ▶ 9 alternative plasticizers: dibutyl adipate (DBA), di(2-ethylhexyl) adipate (DEHA), diisononyl adipate (DINA), di(2-ethylhexyl) azelate (DEHAz), di(2-ethylhexyl) sebacate (DEHS), acetyl tributyl citrate (ATBC), di(2-ethylhexyl) terephthalate (DEHT), diisononyl cyclohexane-1,2-dicarboxylate (DINCH), tris(2-ethylhexyl) trimellitate (TEHTM)
- ▶ 7 Organophosphorus flame retardants: tributyl phosphate (TBP), tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP), tris(2-chloropropyl) phosphate (TCPP), triphenyl phosphate (TPP), tris(2-butoxyethyl) phosphate (TBEP), diphenylethylhexyl phosphate (DPEHP), tris(2-ethylhexyl) phosphate (TEHP),
- ▶ 6 synthetic musk fragrances: musk xylene (MX), musk ketone (MK), tonalid (AHTN), galaxolide (HHCB), galaxolide lactone (HHCB lactone), 7-acetyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,1,6,7-tetramethylnaphthalene (OTNE, trade name Iso E Super®)

In order to test the suitability of different testing methods for the analysis of house dust, methods based on HPLC/MS-MS were used in addition to the GC/MS testing method. The following 10 analytes were quantitatively determined in the dust samples using both GC/MS and LC/MS methods: DIHP, DEHP, DINP, DIDP, DPHP, DIUP, DINA, DINCH, TEHTM, TBEP.

#### Method validation and quality assurance

In order to minimize interference from factors such as sand or food residues, the house dust samples were sieved and the fine dust fraction < 63 µm was used for further analysis. In preliminary tests, various solvent mixtures were tested for their extraction efficiency. The acetone:n-hexane (1:1) mixture proved to be the most suitable for the extraction of fine dust samples – both for GC and LC analyses.

The following parameters were determined for quality assurance and method validation:

- ▶ Repeatability
- ▶ Combined measurement uncertainty
- ▶ Expanded measurement uncertainty ( $k = 2$ )

Both random and systematic uncertainties were considered. Reproducibility within the laboratory ( $U_{RW}$ ) was determined by repeat measurements. The systematic deviation ( $U_{bias}$ ) was determined using dust samples with known analyte content (doped samples).

The repeatability of the GC-MS method was determined by measuring a spiked fine dust sample seven times in one day. The GC-MS method showed high precision for all 34 analytes tested. The expanded measurement uncertainties determined ranged between 23% and 65% ( $k = 2$ ).

Most analytes also showed good repeatability with LC-ESI-MS/MS. Only DEHP, DIUP, and TEHTM showed lower precision. The expanded measurement uncertainties ranged between 45% and 235% ( $k = 2$ ).

The limit of quantification was calculated using the signal-to-noise ratio ( $S/N = 9$ ) of an external standard. According to guideline SANTE/11312/2021 from food chemistry, this limit of quantification corresponds to the so-called reporting limit. The limit of detection is half this value (Sante 2021).

To check the linearity, a blank value (blind sample) and several samples with different concentrations were measured.

### **Comparison of GC-MS and LC-ESI-MS/MS for the determination of house dust constituents**

In order to assess which analytical method – GC-MS or LC-ESI-MS/MS – is more suitable for certain substances in house dust, ten analytes originally examined by LC-ESI-MS/MS were additionally analyzed by GC-MS. The results of both methods were compared using mean values and min/max values, and deviation factors were calculated. In addition, correlation diagrams were created in which the measurement results were compared.

Differences in quantification were particularly evident in isomer mixtures such as isoalkyl phthalates:

- ▶ GC-MS: Isomers have very similar mass spectra and are quantified in the same way.
- ▶ LC-ESI-MS/MS: Here, mass transitions are measured, the intensities of which vary depending on the isomer. Since quantification depends on the composition of the standard used, a deviating isomer ratio can lead to incorrect results.

Conclusion: For isomer mixtures, GC-MS is the more robust and accurate method, while LC-MS/MS can be more sensitive.

Regression analyses show that the LC-MS/MS results are usually lower, with the exception of DPHP. This is due to so-called matrix effects:

- ▶ GC-MS: The strong ionization (70 eV) largely fragments the matrix, which means that it has little effect on the ionization of the target substances.
- ▶ LC-ESI-MS/MS: Soft electrospray ionization is sensitive to matrix components that compete with the analytes for ionization. This can lead to reduced ionization yield and thus to lower results.

To reduce matrix effects, the LC samples had to be diluted 100-fold. However, this partially negated the advantage of higher sensitivity.

Quantification was performed using an external standard, which did not compensate for the matrix effects. Standardization of the matrix effects by doping standards onto the dust matrix and subsequent extraction—as is common in food analysis—is not practical here, as house dust matrices vary greatly. In addition, it was found that, unlike native house dust, dust purified by extraction has a high adsorption capacity due to its high content of fatty acids and other extractable organic compounds, which leads to greatly reduced recovery. Native dust would be more suitable, but it is usually already heavily contaminated with the target substances, which distorts the determination of matrix effects.

Nonpolar compounds (e.g., TBEP) are difficult to ionize and highly matrix-dependent. These substances—including phthalates, their substitutes, and many flame retardants—are better quantified using GC-MS. They are thermally stable, even if they have high boiling points.

More polar compounds are easier to ionize and are therefore less matrix-sensitive – LC-MS/MS is suitable here.

Ionic compounds (e.g., quaternary ammonium compounds, QACs) are already charged, so the matrix has little influence on ionization. LC-MS/MS is clearly preferable for these.

For the target substances investigated in the project – phthalates, their substitutes, and flame retardants – GC-MS is the more suitable method. LC-MS/MS offers no advantages in this case.

### **Characterization of the substance spectrum and identification of new relevant pollutants in house dust through the use of suspected target and non-target screenings**

To characterize the substance spectrum and identify new relevant pollutants, a comprehensive literature search was first conducted to obtain an overview of the current literature on various screening methods. This revealed that suspected target and non-target screening analysis methods are used to characterize and detect chemical substances in the exposome in various environmental media such as water, air, soil, dust, food, consumer products, and human samples – in particular with the aid of high-resolution mass spectrometry (HRMS).

It is only since the mid-2010s that the combination of HRMS (e.g., Orbitrap or QqTOF-MS) and liquid chromatography (HPLC), as well as advanced data analysis methods, has enabled effective non-target screening. These devices capture a broad mass spectrum without predefined mass transitions, allowing the detection of unknown substances based on their exact mass and fragmentation patterns.

Numerous studies have shown that house dust contains a variety of chemical compounds, including well-known substance groups such as:

- ▶ PFAS
- ▶ Parabens
- ▶ Nicotine
- ▶ Organophosphates
- ▶ Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)
- ▶ Halogenated compounds
- ▶ Plasticizers, fragrances, pesticides
- ▶ Illegal drugs and residues from personal care products

In addition, substances that have hardly been studied or were unexpected have also been identified, such as chlorinated PFAS precursors, UV absorbers, phthalimides, and other organic compounds.

In this part of the study, 100 house dust samples were examined using GC-MS in non-target screening and suspected target screening. Using HPLC-Q-TOF (LC-HRMS), 27 house dust samples were examined in non-target screening and 27 house dust samples in suspected target screening.

Suspected target screening was performed for the following substance classes or substances:

GC-MS:

- ▶ Isothiazolinones: MIT, CMIT, BIT, OIT, BBIT, DOIT
- ▶ Musk compounds: Ambroxan, cyclopentadecanon, muscone, Musk MC4, Musk T
- ▶ Alternative plasticizers: Mesamoll, DIDS, TOTM, TDTM

HPLC-Q-TOF:

- ▶ Benzalkonium ions (BAC): BAC-08 to BAC-18
- ▶ Oktyltrimethylammonium compounds (TMA): C-08 to C-18

- ▶ Dialkyldimethylammonium ions (DMA): Di-C-08 to Di-C-18
- ▶ Isothiazolinones: MIT, CMIT, BIT, OIT, BBIT, DOIT
- ▶ Musk compounds: Ambroxan, cyclopentadecanon, 3-methylcyclopentadecanon, Musk MC4, Musk T
- ▶ Alternative plasticizers: Three variants of epoxidized soybean oil (ESBO\_1–3), Mesamoll (qualitative)

Where reference standards were available, these were procured and used for quantitative evaluation.

### **General background exposure, specific sources, and hotspots: Assessment of background exposure and source situation**

When assessing house dust exposure and the exposure situation, it is crucial to determine whether the measured concentrations indicate general background exposure without a discernible source or specific sources of contamination or hotspots.

The percentile representation of the analytes clearly shows that the distribution for the individual target analytes differs significantly and that the ratio between low and high percentiles varies greatly.

For example, DMP or DIBP have ratios between the percentiles of less than a factor of 10. This indicates that the sources are rather diffuse and are caused by general background exposure. Specific sources for these substances are not likely to be found in individual homes at the 90th percentile.

TBEP or DIHP have factors between the 10th and 90th percentiles above 50. The large factor between the 10th and 90th percentiles shows that the high concentrations are clearly attributable to indoor sources. The respective apartments can already be described as hotspots at the 90th percentile.

In addition to the percentile calculation, all concentrations were divided into 1% classes relative to the maximum value and graphically represented to illustrate the distribution of measured values. Values below the detection limit (DL) were set to zero, values between DL and the assessment limit (AL) were set to half the AL.

The graphical evaluation shows an approximate normal distribution with a concentration cluster between 5–15% of the maximum value. Measured values above this deviate significantly from the distribution pattern and can no longer be explained by diffuse background pollution – they indicate specific sources of pollutants in the respective indoor spaces.

### **Percentile analysis versus concentration distribution**

In environmental analysis, fixed percentiles such as the 90th and 95th percentiles are often used to evaluate test results. However, a purely individual analysis can lead to misjudgements, as it does not sufficiently take into account the actual distribution of the data. Graphical evaluation of concentration distributions shows that these are often not normally distributed.

In many cases, two areas can be distinguished in the graphical evaluations of concentration distributions:

1. Approximately normally distributed concentrations, which indicate general background pollution without specific indoor sources. These are in the range of 1–25% of the maximum value:

2. Measured values above this assumed normal distribution, which cannot be described by the assumed distribution function: These noticeable deviations indicate specific sources (hot spots) in the indoor spaces examined.

The second category (substances with hotspots above general background concentrations) includes, for example, substances whose use has either been largely restricted by regulation, as in the case of TCEP, or which are only used indoors in special cases, as in the case of TBEP.

- ▶ TCEP (regulated flame retardant):
- ▶ Only detectable in 40% of samples (previously ~80%).
- ▶ One sample showed extremely high contamination – 200 times above the average value.  
→ Rare but significant hotspots.
- ▶ TBEP (unregulated, special application):
- ▶ Mostly low values, but two strong outliers, one of which was 2000 times higher than the average.  
→ Primarily used in commercial applications (e.g., as an anti-slip agent in floor care products) and less frequently in residential spaces.
- ▶ For substances with a broad background distribution, the distribution is as follows:
- ▶ TCPP (substitute for TCEP): Detectable in all samples. The 95th percentile is 5 times above the average value – exposure across a broad spectrum, hardly any pronounced hotspots.
- ▶ DEHP (classic plasticizer): Also detectable in all samples. The 95th percentile is 9 times higher than the mean value. Around 10% of households show significantly elevated levels – specific exposure situations.

Conclusion: While some substances show high levels only in isolated cases (hotspots), others are distributed across a broad spectrum. The combination of percentile and distribution analysis enables a differentiated assessment of the exposure situation.

### **Effectiveness of regulation and circumvention of regulation**

A comparison of the current results with older house dust studies shows how effective regulations are – and to what extent they are circumvented by the use of unregulated substitutes. This is illustrated below using selected flame retardants and quaternary ammonium compounds (QACs) as examples.

Example: TCEP (regulated)

TCEP, an organophosphorus flame-retardant additive in polyurethane foams, has been detected in house dust since the 1990s and has been linked to health risks.

Since 2015, TCEP has been banned in consumer products above 0.3% under REACH.

This is reflected in the measured values:

- ▶ Median (50th percentile): decrease from 0.6 mg/kg (1997) to below the detection limit (2023)
- ▶ 95th percentile: decrease from 7.6 mg/kg (1997) to 0.49 mg/kg (2023)

Example TCPP (not regulated):

TCP is used as a substitute for TCEP, although evidence of mutagenic effects were already available in the 1990s. A restriction proposal planned by the ECHA failed in 2019 due to a lack of key toxicological data.

TCP exposure was recorded in early studies (e.g., Ingerowski et al. 2001) – but not in the 1997 study. The comparison suggests that TCP was used more frequently after TCEP was regulated, even though similar risks are suspected.

Example: Quaternary ammonium compounds (QACs):

- ▶ Benzalkonium ions (BAs): Concentrations in house dust are declining
- ▶ Didecyltrimethylammonium ions (DDA): Exposure has remained constant over the last 20 years

**Conclusion:**

Regulating individual substances can lead to a reduction in exposure. At the same time, however, it is clear that switching to less regulated substitutes (such as TCP) only shifts the risks. More comprehensive regulation at the substance group level would therefore be more effective.

# 1 Einleitung

## 1.1 Hintergrund und Problemstellung

Innenräume sind wesentliche Lebensumfelder für den Menschen. Einer Schadstoffminimierung bzw. -begrenzung in Innenräumen kommt daher eine hohe Bedeutung zu. Aus Bauprodukten, Reinigungsmitteln und anderen Innenraum-Materialien können zahlreiche, u.a. auch schwerflüchtige Schadstoffe austreten. In aller Regel handelt es sich um Additive, die in großem Umfang eingesetzt werden und die gesundheitlich bedenklich sein können; zu den problematischen Stoffen gehören nach wie vor die Weichmacher, aber auch Flammschutzmittel oder Biozide und Duftstoffe.

Hausstaub ist ein Sammelbecken für mittel- und schwerflüchtige Stoffe und hat damit für diese Substanzen in Innenräumen eine wichtige Indikatorfunktion. Unter ungünstigen Bedingungen kann Hausstaub auch eine Quelle für die korporale Belastung mit diesen Stoffen z.B. über den inhalativen oder den oralen (bei kleineren Kindern) Aufnahmepfad darstellen (UBA GerES VI, 2023).

Auch wenn der Aufnahmemechanismus noch nicht genau quantifizierbar ist, konnten solche Effekte in früheren Forschungsvorhaben des Umweltbundesamtes nachgewiesen werden. So konnte im Rahmen der Pilotstudie GerES IV festgestellt werden, dass die Exposition von Kindern gegenüber Pyrethroiden durch das Alter, den Ort der Probenahme, den Verzehr von gekochtem Gemüse und die Verwendung von Bioziden in Innenräumen zu Hause beeinflusst wird (Thumulla et al. 2004).

Außerdem konnte eine signifikante Korrelation zwischen Permethrin im Hausstaub und den Metabolitenkonzentrationen im Urin beobachtet werden. Daher scheint es wahrscheinlich, dass die Aufnahme von Hausstaub zur Exposition von Kindern beiträgt (Becker et al. 2006).

Im Rahmen der 6. Deutschen Umweltstudie (GerES 2023-2024) sollen in einem Unterkollektiv von 400 Haushalten Staubsaugerbeutel zur Gewinnung von Hausstaubproben eingesammelt werden.

In den letzten Jahren hat sich insbesondere im Zuge von strengeren gesundheitlichen Anforderungen der Markt der technischen Zusatzstoffe z.B. von Bauprodukten und Reinigungsmitteln erheblich modifiziert. Darüber hinaus gibt es einen anwachsenden Einsatz von Stoffen, die das Raumklima positiv beeinflussen sollen. Dazu gehören beispielsweise Raumbeduftungen oder eine großflächig aufgebraachte vorbeugende Schimmelverhütung. Dies führt – bedingt durch die energiesparende Bauweise – zu einer weiteren Belastung der Innenräume u.a. mit schwerer flüchtigen Schadstoffen. Einige dieser Substanzen können, z.B. weil sie Sensibilisierungspotential aufweisen und zu Kontaktallergien führen, eine besondere Bedeutung erlangen. Daher ist es wichtig, über das Vorkommen im Innenraum Hinweise zu bekommen, zumal Hausstaub auch eine Sekundärquelle sein könnte (UBA GerES VI, 2023).

## 1.2 Ziel und Gegenstand des Forschungsprojekts

Ziel dieses Vorhabens ist zum einen die Ermittlung der derzeitigen Belastungssituation mit schwerflüchtigen Schadstoffen im häuslichen Umfeld im Vergleich mit früheren Untersuchungen. Daneben soll dem massiv veränderten und erweiterten Spektrum von Stoffen, die aktiv oder passiv in Innenräume eingebracht werden, durch die Identifizierung relevanter neuer Substanzen Rechnung getragen werden. Gerade für neuere Zusatzstoffe existieren bislang keine so umfassenden Kenntnisse über die Exposition des Menschen wie für die altbekannten Verbindungen; die Aktualisierung von Informationen über die Belastungssituation speziell in Innenräumen ist die Voraussetzung dafür, dass eine sichere Bewertung des Risikos für die Gesundheit durch die Gesamtbelastung auch unter Berücksichtigung möglicher Kombinations-Effekte möglich wird (UBA GerES VI, 2023).

Das Vorhaben umfasst zwei grundsätzliche Teilabschnitte:

- a) Siebung und laboranalytische Messung von 400 Hausstaubproben (Staubsaugerbeutel), die im Auftrag des Umweltbundesamtes im Rahmen des 6. Deutschen Umweltstudie zur Gesundheit (GerEs 2023-2024) in der Bundesrepublik Deutschland in Privathaushalten eingesammelt werden. Die Feldphase der 6. Deutschen Umweltstudie beginnt im Mai 2023 und dauert 13,5 Monate. Die zu untersuchenden Staubsaugerbeutel werden über den gesamten Zeitraum der Feldphase gesammelt. Das Einsammeln der Proben, die Sichtung der Staubsaugerbeutel auf Tauglichkeit und die Lagerung der Beutel erfolgt durch das Umweltbundesamt und sind daher nicht Bestandteile des Projektes.
- b) Charakterisierung des Stoffspektrums in Hausstäuben durch ein Suspected-target screening bzw. Identifizierung neuer relevanter Schadstoffe im Hausstaub

## 1.3 Aufgabenstellung

### 1.3.1 Teilabschnitt a

Siebung und laboranalytische Messung von 400 Hausstaubproben (Staubsaugerbeutel), die im Auftrag des Umweltbundesamtes im Rahmen des 6. Deutschen Umweltstudie zur Gesundheit (GerEs 2023-2024) in der Bundesrepublik Deutschland in Privathaushalten eingesammelt werden. Die Feldphase der 6. Deutschen Umweltstudie beginnt im Mai 2023 und dauert 13,5 Monate.

#### 1.3.1.1 Abholung/Transport der Hausstaubbeutel

AP 1: Abholung/Transport der Hausstaubbeutel im regelmäßigen Turnus (mindestens alle vier Wochen) vom Umweltbundesamt, Dienststelle Corrensplatz 1 (Berlin Dahlem) zum Labor des Auftragnehmers. Der Auftragnehmer erhält mit den Hausstaubbeuteln eine separate Liste mit den Proben-Identifikations-Nummern.

Der Auftragnehmer überprüft die Vollständigkeit der jeweiligen Probenlieferung und die Übereinstimmung der Probennummern mit den Nummern auf den Staubbeuteln. Abweichungen sind dem UBA bekanntzugeben und das weitere Vorgehen in solchen Fällen ist mit dem UBA abzustimmen.

#### 1.3.1.2 Siebung der Hausstaubbeutel

AP 2: Die gewünschte Siebfraktion ist die 63- $\mu$ m-Fraktion. Die Hausstaubbeutel sollen jeweils möglichst vollständig gesiebt werden; die gesiebte Staubmenge soll hälftig geteilt werden. Eine Abfüllung in braune, lichtundurchlässige, weichmacher-freie Gläser mit ebenfalls weichmacherfreien Schraubverschlüssen ist erforderlich. Die Anschaffung dieser 400 Gläser erfolgt durch den Auftragnehmer.

Die eine Hälfte des gesiebten Staubes verbleibt jeweils zur Analytik beim Auftragnehmer. Die andere Hälfte wird jeweils als Rückstellprobe dem Umweltbundesamt übersandt.

#### 1.3.1.3 Quantitative Analytik und Beschreibung der vorgesehenen Analyseverfahren

AP 3: Folgende Analyten sind in der 63- $\mu$ m-Fraktion der Staubproben quantitativ zu bestimmen. Dabei sollte nicht nur ein GC/MS-Verfahren (EI, SIM), sondern für hochisomere Stoffe wie z.B. Diisononylphthalat auch eine LC/MS-Methodik verwendet werden.

**12 Phthalat-Weichmacher:** Dimethylphthalat (DMP), Diethylphthalat (DEP), n- Dibutylphthalat (n-DBP), Diisobutylphthalat (DIBP), Benzylbutylphthalat (BBP), Dicyclohexylphthalat (DCHP), Diheptyl- und Diisoheptylphthalat (DIHP), Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP), Diisononylphthalat (DINP), Diisodecylphthalat (DIDP), Di(2-propylheptyl)phthalat (DPHP), Diisoundecylphthalat (DIUP)

**9 Alternativ-Weichmacher:** Dibutyladipat (DBA), Di(2-ethylhexyl)adipat (DEHA), Diisononyladipat (DINA), Di(2-ethylhexyl)azelat (DEHAz), Di(2-ethylhexyl)sebacat (DEHS), Acetyltributylcitrat (ATBC), Di(2-ethylhexyl)terephthalat (DEHT), Diisononyl- cyclohexan- 1,2-dicarboxylat (DINCH), Tris(2-ethylhexyl)trimellitat (TEHTM)

**7 Phosphororganische Flammschutzmittel:** Tributylphosphat (TBP), Tris(2- chlorethyl)phosphat (TCEP), Tris(2-chlorpropyl)phosphat (TCPP), Triphenylphosphat (TPP), Tris(2-butoxyethyl)phosphat (TBEP), Diphenylethylhexylphosphat (DPEHP), Tris(2-ethylhexyl)phosphate (TEHP),

**6 synthetische Moschus-Duftstoffe:** Moschus-Xylol (MX), Moschus-Keton (MK), Tonalid (AHTN), Galaxolid (HHCB), Galaxolid-Lacton (HHCB-Lacton), 7-Acetyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,1,6,7-tetramethylnaphthalin (OTNE, Handelsname Iso E Super®)

AP 4: Die folgenden 10 Analyten sollen in jedem Fall mittels eines LC/MS-Verfahrens (bevorzugte Ionisierungstechnik APCI) quantitativ in den Staubproben bestimmt werden:

DIHP, DEHP, DINP, DIDP, DPHP, DIUP, DINA, DINCH, TEHTM, TBEP.

#### **1.3.1.4 Detaillierte Beschreibung der Analyseverfahren**

AP 5: Es soll eine detaillierte Beschreibung der vorgesehenen Analyseverfahren unter Angabe der zu Messmethodik und Bestimmungsgrenzen sowie der evtl. beim Auftragnehmer möglichen Alternativmethode aufgeführt werden. Für hochisomere Weichmacher mit variierender Zusammensetzung des Isomeregemisches wie DINP ist anzugeben, welche substanzspezifischen Standards (CAS-Nummer) verwendet werden und wie eine korrekte Quantifizierung des jeweiligen Weichmachers in den Hausstaubproben erreicht wird.

Es ist auch anzugeben, welche Nachweis- und welche Bestimmungsgrenze sowie welche Wiederfindungsraten für die einzelnen Analyten beim Auftragnehmer erreicht werden können. Die Wiederfindungsraten sollten bei mindestens 85 % liegen.

#### **1.3.1.5 Dokumentation der Qualitätssicherung**

AP 6: Die Auswertung der Messdaten beinhaltet insbesondere auch alle erforderlichen Merkmale der Qualitätssicherung, d.h. mindestens die Kenndaten zur Validierung wie z.B. Richtigkeitskontrolle (u.a. auch Bestimmung der Wiederfindungsraten, Blindwertbestimmungen), Präzisionskontrolle (u.a. die Reproduzierbarkeit des gesamten Probenaufbereitungsverfahrens unter Verwendung von dotierten Poolstäuben), Nachweis- und Bestimmungsgrenze sowie die Angabe der Messunsicherheit (z.B. Overall uncertainty oder Gesamtfehler). Bei einer Bestimmung von Analyten mittels GC/MS und mittels LC/MS ist die Vergleichbarkeit der Ergebnisse anzugeben. Die externe Qualitätskontrolle kann z.B. durch Ringversuche, die innerhalb der Projektlaufzeit angeboten werden, sichergestellt werden. Die Ergebnisse der Teilnahme an solchen Ringversuchen oder anderen qualitätssichernden Maßnahmen sind dem Umweltbundesamt mitzuteilen.

#### **1.3.1.6 Darstellung der Messergebnisse**

AP 7: Detaillierte Zusammenstellung der Ergebnisse in einer MS-Office-kompatiblen Form (bevorzugt Excel). Dabei sind neben den jeweiligen Messergebnissen u.a. anzugeben: die Anzahl der untersuchten Hausstäube, die für den jeweiligen Analyten verwendete(n) Analysenmethode(n), die unter (6) aufgeführten Kenndaten zur Qualitätssicherung und die wichtigsten statistischen Kennzahlen (Median, 95. Perzentil, Maximalwert, Arithmetischer Mittelwert, Geometrischer Mittelwert, Bestimmungsgrenze).

### **1.3.2 Teilabschnitt b**

#### **1.3.2.1 Literaturrecherche**

AP 8: Literaturrecherche von vorhandenen Screening-Methoden im Hinblick auf ihre Übertragbarkeit auf das Medium Hausstaub.

#### **1.3.2.2 Prüfung Methoden zur Anwendung auf die Matrix Hausstaub**

AP 9: Es ist zu überprüfen, welche Methoden sich zur Anwendung auf Hausstaubproben eignen. Dies betrifft sowohl die Anforderungen an die Methodik (Probenvorbereitung, Extraktion/Anreicherung, Analysensystem, Geräteanforderungen) als auch die zu erwartenden Ergebnisse (Angabe der mit diesem Screening-Verfahren grundsätzlich erfassbaren Stoffe, quantitative Angaben wie Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenzen der Methodik). Die Auswahl eines geeigneten Screening-Verfahrens muss sich an den gewünschten Zielstoffen bzw. –stoffgruppen orientieren:

Phthalat-freie Weichmacher wie z.B. Epoxy-Weichmacher, acetylierte Verbindungen auf Rhizinusöl-Basis (COMGHA) oder Alkylsulfonsäurephenylester (ASE, Handelsname Mesamoll)

Ambroxan sowie makrozyklische und alizyklische Moschus-Duftstoffe (z.B. Cyclo Moschus oder Moschus Ethylen Brassylat) als industriell eingesetzte Alternativen zu den polyzyklischen Moschusverbindungen

Heterozyklische Biozide, die zur Konservierung und Schimmelverhütung in Innenräumen verwendet werden (z.B. Isothiazolinone)

Es sollen mindestens zwei Methoden zur Analyse dieser Stoffgruppen ausgewählt, dargestellt und angewendet werden (siehe AP 10). Die Ergebnisse des Auswahlverfahrens sollen nachvollziehbar und detailliert wiedergegeben werden.

#### **1.3.2.3 Erprobung der ausgewählten Screening-Methoden in Hausstaubproben**

AP 10: Erprobung der ausgewählten Screening-Methoden in mindestens 100 Hausstaubproben des GerES. Es sollten zur Abdeckung des ausgewählten Stoffspektrums sowohl GC/MS- als auch LC/MS-Techniken angewendet werden.

Zur Ergebnisdarstellung gehört auch die Angabe der analytischen und massenspektrometrischen Datenbanken, die zur Identifizierung der Stoffe, die hier vorrangig von Interesse sind, genutzt wurden.

#### **1.3.2.4 Identifizierung der qualitativ bestimmbaren Substanzen in Hausstaubproben**

AP 11: Identifizierung der qualitativ bestimmbaren Substanzen in 100 Hausstaubproben des GerES.

## 2 Teilabschnitt a: Target-Screening

### 2.1 Probentransport

#### 2.1.1 Abholung/Transport der Hausstaubbeutel

Die Staubbeutel wurden seitens des UBA in Transportkisten eingepackt und auf Anforderung des UBA persönlich durch Mitarbeitende der Projektbeteiligten oder über den Logistiker GO im Übernacht-Express zum Labor Friedle gebracht.

Nach Eingang der Proben im Labor Friedle wurde die Vollständigkeit der jeweiligen Probenlieferung und die Übereinstimmung der Probennummern mit den Nummern auf den Staubbeuteln geprüft und die Proben im LIMS des Labor Friedle erfasst. Anschließend wurden die Proben trocken bei Raumtemperatur bis zur Aufarbeitung gelagert.

### 2.2 Siebung der Hausstaubbeutel

#### 2.2.1 Grundsätzliche Vorgehensweise

Das Sieben der Staubproben erfolgte durch wissenschaftliche Mitarbeitende der anbus analytik GmbH oder des Labor Friedle in den Räumen des Labor Friedle auf der Siebmaschine der RETSCH GmbH Haan Siven Analysis, 2015.

Zu Beginn des Siebprozesses wurde das zu siebende Probenmaterial in ein Sieb gebracht, sodass das Probengut während des Siebvorgangs entweder in eine senkrechte (Wurfsiebung) oder waagerechte (Flachsiebung) Schwingung versetzt wurde. Durch das Anklopfen der Siebmaschine überlagern sich die beiden Mechanismen zu einer kreisenden Bewegung, was zu einer Steigerung der Aussiebung führt.

Für die Siebung der Feinstaubproben wurde das Analysensieb der Firma Retsch mit einer Nennmaschenweite ( $w$ ) von  $63\ \mu\text{m}$ , hergestellt nach DIN ISO 3310-1, verwendet. Das Analysensieb hat einen Durchmesser von 200 mm und besteht aus rostfreiem Stahl. Die Feinstaubproben wurden in das Analysensieb gegeben, welches in der Siebmaschine 5 Minuten lang mit ca. 90 Schwingungen/min geschüttelt wurde. Bei der Aufarbeitung der Staubbeutel wurde berücksichtigt, dass sich der Großteil des Feinstaubes zwischen den Lagen des Staubbeutels aus Papier oder Flies sammelt. Um auch diesen Staub zu gewinnen, wurden die mindestens zweilagigen Filterbeutel aufgeschnitten. Dabei wurde die innere Lage herausgeschnitten und ebenfalls in das Sieb gegeben. Aufgrund der vollen Befüllung des Beutels und der Gefahr, dass sich Feinstaub an der Filterbeutelwand verhakt und somit die Feinstaubausbeute verringert, wurde der Siebvorgang bei vielen Proben mehrmals wiederholt, um sicherzustellen, dass die maximale Menge abgesiebt wurde.

Die verwendete Siebvibrationsmaschine wurde in Abbildung 1 dargestellt.

**Abbildung 1: Darstellung der verwendeten Siebvibrationsmaschine und Analysensiebe**

---



Quelle: Bild bei Labor Friedle GmbH.

Nach Beendigung des Siebvorgangs wurde die durch das Sieben gewonnene 63- $\mu\text{m}$ -Fraktion gewogen und in braune, lichtundurchlässige, weichmacherfreie Gläser mit ebenfalls weichmacherfreien Schraubverschlussgläser abgefüllt. Die fertigen Proben wurden in Abbildung 2 abgebildet.

**Abbildung 2: Darstellung der gelagerten Staubproben in Braunglasflaschen**

---



Quelle: Bild bei Labor Friedle GmbH.

Zur Reinigung wurde das Sieb gründlich mit heißem Wasser gespült, wobei Rückstände mit einer Pinzette entfernt wurden. Es folgte eine weitere Spülung mit destilliertem Wasser, gefolgt von einer

gründlichen Reinigung mit Aceton. Abschließend wurde das Sieb etwa 15 Minuten lang in einem Trockenschrank getrocknet, um sicherzustellen, dass keine Kontamination vorliegt.

Die Bearbeitung der Probe erfolgte über zwei Siebsätze. Während dem jeweiligen Siebvorgang wurde der jeweils andere Siebsatz gereinigt, um eine Verschleppung zwischen den Proben bei der Aufarbeitung zu vermeiden.

## 2.3 Target-Screening: Beschreibung der eingesetzten Analyseverfahren

### 2.3.1 Extraktion Vorversuche

Anhand einer Literaturrecherche nach geeigneten Lösungsmitteln wurden verschiedene Ansätze herausgearbeitet. Zu diesem Zweck wurde eine extra Mischprobe aus verschiedenen bereits im Labor vorhandenen Hausstäuben zusammengestellt (Mischstaubprobe). Diese Feinstaubprobe wurde mit verschiedenen Lösungsmitteln extrahiert. Um verschiedene Extraktionslösungsmittel zu wählen, wurden Publikationsrecherchen mit Veröffentlichungsdatum der letzten fünf Jahre durchgeführt. Die meistgenannten Extraktionsmittel aus der Recherche sind in Tabelle 1 aufgeführt.

**Tabelle 1: In der Internetrecherche gefundenen Extraktionslösungsmittel**

Lösungsmittel aus der Recherche
n-Hexan
Dichlormethan
Aceton : n-Hexan (1:1)
Aceton : n-Hexan (1:4)
Methanol
n-Hexan : Dichlormethan (1:1)
n-Hexan : Ethylacetat (1:1)
Ethylacetat

Von diesen Extraktionsmitteln wurden aus Praktikabilitätsabwägungen (Einfachheit des Einengens im Rotationsverdampfer) Dichlormethan und das Gemisch „Aceton:n-Hexan (1:1)“ ausgewählt, um die Wiederfindungsraten zu bestimmen. Der Work-up wurde für die Gaschromatographie (GC) und die Flüssigkeitschromatographie (LC) wie folgt durchgeführt:

#### 2.3.1.1 Vorgehensweise Extraktionsversuche

Zur Überprüfung der Extraktionsausbeute wurde nach Folgendem Schema Staub mit den Lösungsmitteln extrahiert. 100 mg der Mischstaubprobe wurden in ein Schraubdeckelglas eingewogen und mit 5 ml Lösungsmittel versetzt. Das Gemisch wurde 15 Minuten lang im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurden die Proben mit Hilfe von Faltenfilterpapier in einen 100-ml-Fingerkolben abfiltriert. Zum Extrakt wurden 10 µl des internen Standards (HSM-ISTD-Gemisch mit 100 ng·µl<sup>-1</sup>-Konzentration) hinzugefügt. Die Lösung wurde mit einem Vakuumrotationsverdampfer eingedampft. Im Anschluss wurde die Lösung mit einer Pasteurpipette in einen 5 ml Fingerkolben überführt, da der Rotationsverdampfer die großen Fingerkolben nicht behandeln konnte.

Der interne Standard besteht aus Mirex und Vinclozolin in Aceton verdünnt. Die Endkonzentration beträgt 100 ng·µl<sup>-1</sup>.

### 2.3.1.2 Vorbereitung für Flüssigkeitschromatographie (LC)

Zur Vorbereitung der Messextrakte für die LC-Analyse wurden 100 µl des Endvolumens entnommen und in ein Vial überführt. Das vorhandene Lösungsmittel wurde durch Methanol als polares Lösungsmittel ersetzt. Dies geschah durch Verdampfen des Lösungsmittels mittels einer Pasteurpipette, die über die Lösung gehalten wurde. Durch Drücken der Saughilfe wurde Luft in die Lösung geblasen, wodurch das Lösungsmittel abgedampft wurde. Anschließend wurde der Rückstand erneut mit Methanol gelöst. Dies ist erforderlich, da in der reversed phase Chromatographie n-Hexan als Injektionslösemittel ungeeignet ist. Da bekannt ist, dass Matrixeffekte bei Hausstaub auftreten, wird für den zweiten untersuchten Ansatz aus der nativen Lösung eine Verdünnung von 1:10 hergestellt. Dies wird durch Aufnehmen von 10 µl der Analysenlösung und Auffüllen mit 90 µl Methanol erreicht. Die Lösungen mit den Verdünnungen wurden mittels Vortexer homogenisiert und für die Messung in einem Mikrovial bereitgestellt.

### 2.3.1.3 Vorbereitung für Gaschromatographie (GC)

Zur Lösung jeder Extraktion wird Cyclohexan als Keeper (Rückhaltmittel) dazugegeben und in einem Vakuum-Rotationsverdampfer auf 100 µl aufkonzentriert. Schließlich wurden die Proben in Mikrovials für die GC-Messung bereitgestellt.

Zur Überprüfung der Funktionsfähigkeit der Nachweismethode und als Kontrolle des Extraktionslösungsmittels wurde für jede Serie von Staubproben eine Blindprobe (s.u.) präpariert.

In einem weiteren Schritt wird überprüft, ob die Methode und das Extraktionslösungsmittel wirksam sind. Hierzu wird die Wiederfindungsrate der Staubproben für LC und GC berechnet. Dies erfolgte durch Herstellung einer Probe, einer Probe-Dotierung und einer Probe-Spike. Die eingesetzten Lösungsmittel sind Dichlormethan und Aceton:n-Hexan im Verhältnis (1:1), da diese Lösungsmittel, bedingt durch ihren niedrigen Siedepunkt, schnell im Rotationsverdampfer verdampft werden können und ähnlich gute Ergebnisse erzielen wie die anderen ausgewählten Lösungsmittel.

### 2.3.1.4 Aufarbeitung für Flüssigkeitschromatographie (LC)

Es wurden zwei Proben pro Extraktionslösung hergestellt. Nativ und (1:10) verdünnt. Die Proben wurden 15 Minuten im Ultraschallbad behandelt, anschließend durch Faltenfilterpapier abfiltriert und mit einem Vakuum-Rotationsverdampfer auf 1 ml eingengt. Die Aufarbeitung der Staubproben erfolgte zunächst ohne internen Standard.

Zunächst wurde der Multistandard mit den Substanzen für dieses Projekt (im folgenden Multistandard UBA genannt) wie folgt hergestellt:

- ▶ Mischen von je 200 µl mit der Konzentration von 50 ng·µl<sup>-1</sup> aller Phthalat-Weichmacher, alternativen Weichmachern, phosphororganischen Flammschutzmitteln und synthetischen Moschusduftstoffen, jeweils als Gruppe verdünnt in Aceton, die in der Staubprobe untersucht werden sollen (4 Gruppen).
- ▶ Die endgültige Mischung wurde in 200 µl Aceton gegeben. Das endgültige Gemisch hat eine Endkonzentration von 10 ng·µl<sup>-1</sup> pro Substanz.

Für die Herstellung des externen Standards wurden 990 µl Methanol mit 10 µl Multistandard (UBA) in einem Vial vorbereitet. Die Endkonzentration beträgt 0,1 ng·µl<sup>-1</sup>.

#### 2.3.1.4.1 Blindprobe 1)

5 ml des gewählten Lösungsmittels (DCM oder Aceton:n-Hexan (1:1)) wurden mittels Rotationsverdampfer auf 1 ml eingengt.

Nativ: 100 µl der 1-ml-Lösung wurden in einem Vial verdampft. Der Rückstand wurde mit 100 µl Methanol wieder aufgelöst.

1:10-Verdünnung: 100 µl der 1-ml-Lösung wurden direkt entnommen und mit 900 µl Methanol versetzt.

#### **2.3.1.4.2 Probe 2)**

100 mg der Staubprobe wurden eingewogen und mit 5 ml des gewählten Lösungsmittels vermischt. Die Mischung wurde mit einem Rotationsverdampfer auf 1 ml konzentriert.

Nativ: 100 µl der 1-ml-Lösung wurden in einem Vial verdampft. Der Rückstand wurde mit 100 µl Methanol wieder aufgelöst.

1:10 Verdünnung: 100 µl der 1-ml-Lösung wurden direkt entnommen und 900 µl Methanol hinzugefügt.

#### **2.3.1.4.3 Probe (DOT) 3)**

100 mg der Staubprobe wurden eingewogen. Dazu wurden 5 ml Lösungsmittel und 100 µl des Multistandards (UBA-Mischung) gegeben. Das Gemisch wurde mit einem Rotationsverdampfer auf 1 ml konzentriert.

Nativ: 100 µl der 1-ml-Lösung wurden in einem Vial verdampft. Der Rückstand wurde mit 100 µl Methanol wieder aufgelöst.

1:10 Verdünnung: 100 µl der 1-ml-Lösung wurden direkt entnommen und 900 µl Methanol hinzugefügt.

#### **2.3.1.4.4 Probe (spiked) 4)**

Die Staubprobe wurde analog der Probe (2) vorbereitet.

100 µl wurden direkt aus der auf 1 ml konzentrierten Probe entnommen.

Nativ: Die 100 µl wurden bis zur Austrocknung eingedampft. Der Rückstand wurde mit 10 µl des UBA-Standards und 90 µl Methanol wieder aufgelöst.

1:10-Verdünnung: Es wurden ebenfalls 100 µl der Probe entnommen und mit 10 µl Multistandard (UBA) und 890 µl Methanol vermischt.

#### **2.3.1.5 Aufarbeitung für Gaschromatographie (GC):**

Für die Herstellung des externen Standards wurden 100 µl Multistandard (UBA) mit einer Konzentration von  $10 \text{ ng} \cdot \mu\text{l}^{-1}$  und 10 µl des internen Standards ( $100 \text{ ng} \cdot \mu\text{l}^{-1}$ ) miteinander vermischt, um einen externen Standard herzustellen.

Die Endkonzentration betrug  $18,18 \text{ ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$ .

##### **2.3.1.5.1 Blindprobe 1)**

Hier wurde nur das ausgewählte Extraktionslösungsmittel (5 ml) mit dem internen Standard (10 µl) (HSM-ISTD-Mix) gemischt.

##### **2.3.1.5.2 Probe 2)**

100 mg Feinstaub wurden eingewogen. Anschließend wurde das ausgewählte Extraktionslösungsmittel (5 ml) und der interne Standard (10 µl) hinzugefügt.

##### **2.3.1.5.3 Probe (dotiert) 3)**

Es wurden 100 mg Feinstaub eingewogen. Dann wurden das ausgewählte Extraktionslösungsmittel (5 ml), der interne Standard (10 µl) und Multistandard (UBA) (10 µl) hinzugefügt.

#### 2.3.1.5.4 Probe (spiked) 4)

100 mg der Probe wurden eingewogen. Danach wurden das ausgewählte Extraktionslösungsmittel (5 ml) und der interne Standard (10 µl) hinzugefügt.

#### 2.3.1.5.5 Weiterverarbeitung der Proben

Dann wurden die Blindprobe, Probe, Probe (DOT) und Probe ("spiked") 15 Minuten lang im Ultraschallbad behandelt und auf 100-200 µl konzentriert. Anschließend wurde die Lösung in ein Reagenzglas übertragen, das Lösungsmittel mit dem TurboVap abgedampft und der Rückstand mit 100 µl Aceton wieder aufgelöst. Der Rückstand der ("spiked") Probe wurde nach dem Abdampfen mit dem Multistandard (UBA) wieder aufgelöst.

#### 2.3.1.6 Ergebnisse Vorversuche Extraktion

Nach Auswertung der Daten wurden die Wiederfindungsraten berechnet. Die Ergebnisse zeigen, dass die Extraktion mit Aceton:n-Hexan (1:1) effizienter war als die mit Dichlormethan. Daher wurde Aceton:n-Hexan (1:1) als Extraktionsmittel weitergehend verwendet.

Nachdem Realstäube für die Dotierung verwendet wurden, sind einige der untersuchten Analyten bereits in deutlich höheren als den zu dotierten Konzentrationen enthalten. Hier konnten für die Versuche keine sinnvollen Ergebnisse erhalten werden. Diese Ergebnisse wurden mit „\*“ gekennzeichnet. Nachdem die chemischen Eigenschaften der untersuchten Analyten ähnlich sind, ist aber auch für diese Substanzen von einer sinnvollen Extraktionsausbeute auszugehen.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass trotz einer Verdünnung von 1:10 bei der LC starke Matrixeffekte und Detektorsättigungen auftraten. Aufgrund dieser Erkenntnis wurde beschlossen, bei der Aufarbeitung Verdünnungen von 1:100 und 1:1000 zu verwenden.

Die Tabelle 2 und Tabelle 3 zeigen die Ergebnisse der Extraktionsausbeuten in [%].

Die für die Analyten ermittelten Konzentrationen werden für folgende Aufarbeitungen jeweils für die 1:10-Verdünnungen und die native (unverdünnten Proben) in mg·kg<sup>-1</sup> angegeben.

ESTD\_0.1 ng·µl<sup>-1</sup>\_MeOH: Zugabemenge externer Standard

##### Verdünnungen 1:10:

1. BP\_n-H:A\_1:10: Blindprobe (nur Lösemittel, verdünnt 1:10)
2. Probe\_n-H:A\_1:10: Gehalt der originalen Proben (verdünnt 1:10)
3. Probe\_DOT\_n-H:A\_1:10: Gehalt der mit dem Multistandard dotierten Probe (verdünnt 1:10)
4. Probe\_Spiked\_n-H:A\_1:10: Gehalt der Probe, bei der der Multistandard dem Trockenrückstand zugegeben wurde (verdünnt 1:10)

##### Native Lösungen:

1. BP\_n-H:A: Blindprobe (nur Lösemittel, nativ, unverdünnt)
2. Probe\_n-H:A Gehalt der originalen Proben (nativ, unverdünnt)
3. Probe\_DOT\_n-H:A: Gehalt der mit dem Multistandard dotierten Probe (verdünnt 1:10)
4. Probe\_Spiked\_n-H:A: Gehalt der Probe, bei der der Multistandard dem Trockenrückstand zugegeben wurde (verdünnt 1:10)

Die Ergebnisse für die Wiederfindungsraten ergeben sich nach Formel 1):

$$\text{Wiederfindung [\%]} = \frac{\text{Leerprobe } [\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}] - \text{DOTProbe } [\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}]}{\text{Leerprobe } [\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}] - \text{SpikeProbe } [\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}]} \quad 1)$$

**Tabelle 2: Extraktionsausbeute für Flüssigkeitschromatographie -Aufarbeitung**

Name der Proben	ESTD_0.1 ng·µl <sup>-1</sup> _MeOH [mg·kg <sup>-1</sup> ]	BP_n- H:A_1:10 [mg·kg <sup>-1</sup> ]	Probe_n- H:A_1:10 [mg·kg <sup>-1</sup> ]	Probe_DOT_ n-H:A_1:10 [mg·kg <sup>-1</sup> ]	Probe_Spiked _n-H:A_1:10 [mg·kg <sup>-1</sup> ]	Ausbeute [%]
Durchlaufnummer		1 / 1:10	2 / 1:10	3 / 1:10	4 / 1:10	
01_DMP_1	0,100	0,007	0,105	11,607	10,595	109,6
01_DMP_2	0,100	0,005	0,113	11,527	10,525	109,6
02_DEP_1	0,100	-	0,331	12,298	11,146	110,7
02_DEP_2	0,100	-	0,327	12,099	11,087	109,4
03+04_n-DBP+DIBP_1	0,200	-	13,073	24,486	22,785	117,5
03+04_n-DBP+DIBP_2	0,200	-	13,238	25,875	23,492	123,2
05_BBP_1	0,100	0,005	1,148	9,051	8,521	107,2
05_BBP_2	0,100	0,005	1,021	8,140	7,768	105,5
06_DcHP_1	0,100	0,003	0,035	4,751	4,900	96,9
06_DcHP_2	0,100	0,003	0,032	4,478	4,621	96,9
07_DIHP_1	0,100	0,007	0,096	4,584	4,556	100,6
07_DIHP_2	0,100	0,010	0,087	5,334	5,242	101,8
08+19_DEHP+DEHT_1	0,200	0,374	72,907	73,110	69,690	*
08+19_DEHP+DEHT_2	0,200	0,387	60,740	61,029	59,591	*
09_DINP_1	0,100	0,087	97,843	94,108	89,540	45,0
09_DINP_2	0,100	0,189	103,061	97,407	100,135	193,2
10_DIDP_1	0,100	-	39,800	31,259	27,991	*
10_DIDP_2	0,100	-	46,073	37,627	32,363	*
11_DPHP_1	0,100	0,038	6,933	13,620	11,554	144,7
11_DPHP_2	0,100	0,045	5,663	10,506	9,137	139,4
12_DIUP_1	0,100	-	2,070	13,114	10,654	128,7
12_DIUP_2	0,100	0,262	3,224	13,519	10,870	134,6

Name der Proben	ESTD_0.1 ng·µl <sup>-1</sup> _MeOH [mg·kg <sup>-1</sup> ]	BP_n- H:A_1:10 [mg·kg <sup>-1</sup> ]	Probe_n- H:A_1:10 [mg·kg <sup>-1</sup> ]	Probe_DOT_ n-H:A_1:10 [mg·kg <sup>-1</sup> ]	Probe_Spiked _n-H:A_1:10 [mg·kg <sup>-1</sup> ]	Ausbeute [%]
13_DBA_1	0,100	0,055	0,060	9,156	8,509	107,7
13_DBA_2	0,100	0,055	0,051	8,723	8,139	107,2
14_DEHA_1	0,100	0,5	0,5	3,8	3,9	96,7
14_DEHA_2	0,100	0,452	0,530	4,287	4,365	98,0
15_DINA_1	0,100	-	-	0,907	1,055	85,9
15_DINA_2		-	-	-	-	-
16_DEHAz_1	0,100	0,006	0,108	6,778	6,433	105,4
16_DEHAz_2	0,100	-	0,170	7,053	6,654	106,1
17_DEHS_1	0,100	0,420	0,174	5,505	4,947	111,7
17_DEHS_2	0,100	0,506	0,209	5,938	5,384	110,7
18_ATBC_1	0,100	0,020	2,476	6,021	6,306	92,6
18_ATBC_2	0,100	0,022	3,223	7,482	7,607	97,2
20_DINCH_1	0,100	-	16,967	19,594	16,159	*
20_DINCH_2	0,100	-	18,519	20,405	16,932	*
21_TEHTM_1	0,100	29,476	3,522	14,458	11,939	*
21_TEHTM_2	0,100	29,465	3,385	14,494	12,001	128,9
22_TBP_1	0,100	-	0,007	9,314	8,691	107,2
22_TBP_2	0,100	0,316	0,265	9,130	8,431	108,6
23_TCEP_1	0,100	-	0,399	11,758	10,608	111,3
23_TCEP_2	0,100	-	0,401	11,721	10,545	111,6
24+35_(TCPP+)TCPP_1	0,100	0,118	4,099	14,258	13,014	114,0
24+35_(TCPP+)TCPP_2	0,100	0,152	3,950	13,496	12,363	113,5
25_TPP_1	0,100	0,003	0,216	9,711	9,131	101,6
25_TPP_2	0,100	0,003	0,205	9,560	8,931	107,2
26_TBEP_1	0,100	0,002	2,406	13,204	12,024	112,3
26_TBEP_2	0,100	0,007	2,326	12,878	11,720	112,3

Name der Proben	ESTD_0.1 ng·µl <sup>-1</sup> _MeOH [mg·kg <sup>-1</sup> ]	BP_n- H:A_1:10 [mg·kg <sup>-1</sup> ]	Probe_n- H:A_1:10 [mg·kg <sup>-1</sup> ]	Probe_DOT_ n-H:A_1:10 [mg·kg <sup>-1</sup> ]	Probe_Spiked _n-H:A_1:10 [mg·kg <sup>-1</sup> ]	Ausbeute [%]
27_DPEHP_1	0,100	-	0,323	5,447	5,499	99,0
27_DPEHP_2	0,100	0,010	0,424	6,884	6,748	102,1
28_TEHP_1	0,100	0,009	0,239	6,932	6,306	110,3
28_TEHP_2	0,100	-	0,215	6,262	5,867	107,0
31_AHTN_1	0,100	0,003	0,018	4,498	4,569	98,4
31_AHTN_2	0,100	-	0,021	4,352	4,411	98,7
32_HHCB_1	0,010	-	0,708	1,029	0,942	137,1
32_HHCB_2	0,010	-	-	0,573	0,555	103,1
33_HHCB-Lacton_1	0,100	-	0,187	8,639	8,054	107,4
33_HHCB-Lacton_2	0,100	0,003	0,147	8,316	7,778	107,1
34_OTNE_1	0,100	-	0,345	7,134	6,926	103,2
34_OTNE_2	0,100	-	0,534	8,469	8,217	103,3

**Tabelle 3: Fortsetzung Extraktionsausbeute für Flüssigkeitschromatographie -Aufarbeitung**

Name der Proben	BP_n-H:A	Probe_n-H:A	Probe_DOT_ n-H:A	Probe_Spiked _n-H:A	Ausbeute
	[mg·kg <sup>-1</sup> ]	[mg·kg <sup>-1</sup> ]	[mg·kg <sup>-1</sup> ]	[mg·kg <sup>-1</sup> ]	%
Durchlaufnummer	1	2	3	4	
01_DMP_1	-	0,085	7,793	6,830	114,3
01_DMP_2	-	0,094	8,863	7,353	120,8
02_DEP_1	0,021	0,166	4,876	4,323	113,3
02_DEP_2	0,019	0,158	4,894	4,274	115,1
03+04_n-DBP+DIBP_1	0,476	3,578	5,745	5,309	125,2
03+04_n-DBP+DIBP_2	0,458	4,150	7,297	6,447	137,0
05_BBP_1	-	0,292	2,063	1,850	113,6
05_BBP_2	0,001	0,221	1,563	1,439	110,20

Name der Proben	BP_n-H:A	Probe_n-H:A	Probe_DOT_n-H:A	Probe_Spiked_n-H:A	Ausbeute
06_DcHP_1	0,001	0,001	0,183	0,190	96,2
06_DcHP_2	0,001	0,001	0,167	0,176	95,2
07_DIHP_1	0,000	0,004	0,104	0,108	95,9
07_DIHP_2	0,000	0,004	0,153	0,157	97,69
08+19_DEHP+DEHT_1	0,157	1,587	1,2	1,532	*
08+19_DEHP+DEHT_2	0,144	0,872	0,684	0,848	*
09_DINP_1	0,057	1,398	1,104	1,050	84,4
09_DINP_2	0,081	1,494	1,097	1,135	110,7
10_DIDP_1	-	1,201	0,308	0,330	*
10_DIDP_2	0,029	1,406	0,446	0,470	102,6
11_DPHP_1	0,023	0,303	0,320	0,268	*
11_DPHP_2	0,024	0,163	0,190	0,158	*
12_DIUP_1	-	0,152	0,658	0,490	149,8
12_DIUP_2	0,044	0,169	0,646	0,495	146,1
13_DBA_1	0,024	0,008	3,026	2,531	119,6
13_DBA_2	0,024	0,007	2,651	2,219	119,5
14_DEHA_1	0,0	0,0	0,0	0,0	75,8
14_DEHA_2	0,044	0,009	0,042	0,052	76,8
15_DINA_1	-	-	0,005	0,005	98,2
15_DINA_2	-	-	-	-	-
16_DEHAz_1	-	0,006	0,106	0,106	99,6
16_DEHAz_2	-	0,007	0,118	0,115	102,2
17_DEHS_1	0,365	0,008	0,069	0,058	122,2
17_DEHS_2	0,392	0,012	0,092	0,079	120,6
18_ATBC_1	0,016	0,102	0,246	0,250	97,3
18_ATBC_2	0,016	0,186	0,450	0,438	105,1

Name der Proben	BP_n-H:A	Probe_n-H:A	Probe_DOT_n-H:A	Probe_Spiked_n-H:A	Ausbeute
20_DINCH_1	-	0,450	0,345	0,295	*
20_DINCH_2	-	0,563	0,419	0,341	*
21_TEHTM_1	3,847	0,257	0,755	0,610	*
21_TEHTM_2	3,863	0,254	0,731	0,583	145,2
22_TBP_1	-	0,009	1,703	1,614	105,5
22_TBP_2	0,032	0,015	2,039	1,838	111,0
23_TCEP_1	-	0,227	5,123	4,392	117,6
23_TCEP_2	-	0,240	6,149	5,030	123,4
24+35_(TCPP+)TCPP_1	0,019	1,204	3,726	3,371	116,4
24+35_(TCPP+)TCPP_2	0,018	1,130	3,521	3,183	116,5
25_TPP_1	-	0,055	1,679	1,609	97,6
25_TPP_2	0,001	0,055	1,714	1,629	105,4
26_TBEP_1	0,001	0,651	2,580	2,378	111,7
26_TBEP_2	0,001	0,618	2,563	2,368	111,1
27_DPEHP_1	0,003	0,022	0,328	0,344	94,9
27_DPEHP_2	0,003	0,044	0,636	0,642	99,0
28_TEHP_1	0,001	0,008	0,120	0,112	107,6
28_TEHP_2	-	0,007	0,100	0,097	103,4
31_AHTN_1	0,002	0,003	0,502	0,490	102,5
31_AHTN_2	0,002	0,003	0,454	0,448	101,2
32_HHCB_1	0,102	0,069	0,132	0,112	148,7
32_HHCB_2	-	-	0,049	0,049	100,1
33_HHCB-Lacton_1	0,001	0,099	3,092	2,702	115,0
33_HHCB-Lacton_2	0,002	0,083	2,435	2,160	113,3
34_OTNE_1	-	0,054	1,145	1,098	104,5
34_OTNE_2	0,017	0,116	1,361	1,275	107,5

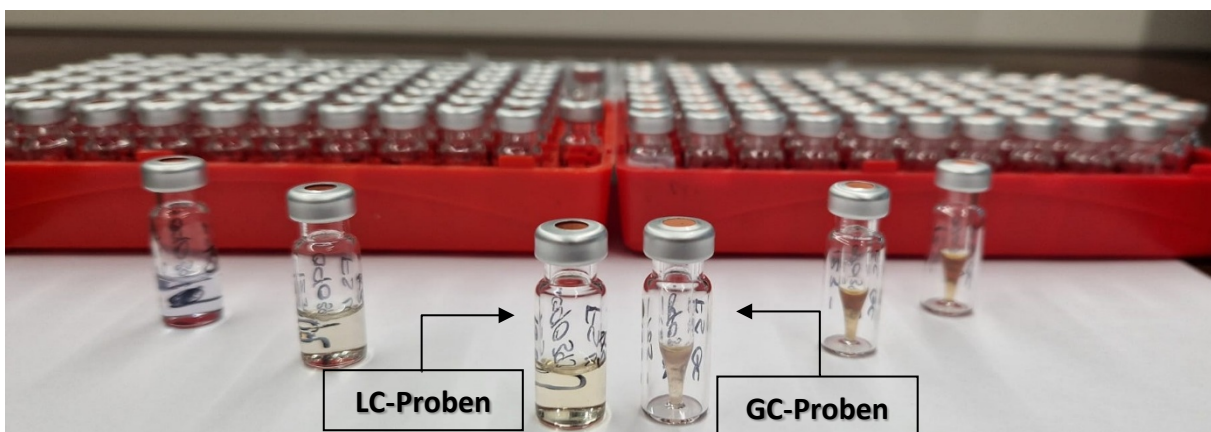
### 2.3.2 Probenaufarbeitung und Extraktion

100 mg der Staubprobe wurden in ein Schraubdeckelglas eingewogen und mit 5 ml Aceton:n-Hexan (1:1) versetzt. Die Mischung wurde 15 Minuten lang im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurden die Extrakte mit Hilfe eines Faltenfilterpapiers in einen 100-ml-Fingerkolben filtriert. Dem Extrakt wurden 10 µl des internen Standards (HSM-ISTD-Gemisch in einer Konzentration von 100 ng·µl<sup>-1</sup>) zugesetzt. Die Lösung wurde mit einem Vakuum-Rotationsverdampfer auf 1 ml für die Flüssigkeitschromatographie (LC) und auf 100 µl für die Gaschromatographie (GC) aufkonzentriert. Für die Messungen am LC-MS/MS wird der Extrakt in Methanol umgelöst.

Da die Staubextrakte bei der Flüssigkeitschromatographie Ausflockungen aufwiesen, wurden die Proben in Mikroreaktionsgefäßen überführt und für 10 Minuten bei 1400 Umdrehungen zentrifugiert. Auf diese Weise wurden native Proben hergestellt. Zusätzlich wurden Proben mit Verdünnungen von jeweils 1:10, 1:100 und 1:1000 hergestellt, um Matrixeffekte zu eliminieren. Schließlich wurden die Proben für die Messungen in Vials pipettiert. Für die Gaschromatographie wurden die Staubproben und Lösungsmittel in Mikroreaktionsgefäßen eingebracht, 10 min bei 1400 Umdrehungen zentrifugiert und schließlich für die Messungen in Mikroviales pipettiert.

Die fertig vorbereiteten Proben wurden in Abbildung 3 dargestellt.

**Abbildung 3: Vorbereiteten Staubproben für LC- und GC-Messung in Vials und Mikroviales**



Quelle: Bild bei Labor Friedle GmbH.

### 2.3.3 Untersuchung mittels GC/MS

#### 2.3.3.1 Substanzspektrum

Folgende Substanzen, zusammengefasst in Tabelle 4, wurden mittels GC/MS untersucht. Die Substanzen waren den folgenden Gruppen zugeordnet: Phthalat-Weichmacher, Alternativ-Weichmacher, Phosphororganische Flammschutzmittel und Moschus-Stoffe.

**Tabelle 4: Liste des Substanzspektrums GC-MS**

Substanz	Abkürzung	CAS-Nr.
<b>Phthalat-Weichmacher</b>		
Dimethylphthalat	DMP	131-11-3
Diethylphthalat	DEP	84-66-2
n-Dibutylphthalat	n-DBP	84-74-2
Diisobutylphthalat	DIBP	84-69-5
Benzylbutylphthalat	BBP	85-68-7
Dicyclohexylphthalat	DcHP	84-61-7
Diheptyl- und Diisoheptylphthalat	DIHP	3648-21-3
Di(2-ethylhexyl)phthalat	DEHP	117-81-7
Diisononylphthalat	DINP	28553-12-0
Diisodecylphthalat	DIDP	26761-40-0
Di(2-propylheptyl)phthalat	DPHP	53306-54-0
Diisoundecylphthalat	DIUP	96507-86-7
<b>Alternativ-Weichmacher</b>		
Dibutyladipat	DBA	105-99-7
Di(2-ethylhexyl)adipat	DEHA	103-23-1
Diisononyladipat	DINA	33703-08-1
Di(2-ethylhexyl)azelat	DEHAz	103-24-2
Di(2-ethylhexyl)sebazat	DEHS	122-62-3
Acetyltributylcitrat	ATBC	77-90-7
Di(2-ethylhexyl)terephthalat	DEHT	6422-86-2
Diisononyl-cyclohexan-1,2-dicarboxylat	DINCH	166412-78-8
Tris(2-ethylhexyl)trimellitit	TEHTM	3319-31-1

Substanz	Abkürzung	CAS-Nr.
<b>Phosphororganische Flammschutzmittel</b>		
Tributylphosphat	TBP	126-73-8
Tris(2-chlorethyl)phosphat	TCEP	115-96-8
Tris(2-chlorpropyl)phosphat	TCPP	6145-73-9
Triphenylphosphat	TPP	115-86-6
Tris(2-butoxyethyl)phosphat	TBEP	78-51-3
Diphenylethylhexylphosphat	DPEHP	1241-94-7
Tris(2-ethylhexyl)phosphat	TEHP	78-42-2
<b>Moschus-Stoffe</b>		
Moschus-Xylol	MX	81-15-2
Moschus-Keton	MK	81-14-1
Tonalid	AHTN	21145-77-7
Galaxolid	HHCB	1222-05-5
Galaxolid-Lacton	HHCB-Lacton	507442-49-1
7-Acetyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,1,6,7-tetramethylnaphthalin	OTNE (Handelsname Iso E Super)	54464-57-2
Di-n-hexyl-phthalat	DnHP	84-75-3

Tabelle 5: Zur Identifikation und Quantifizierung wurden die folgenden Qualifier und Quantifier verwendet. Die gelisteten Quantifier und Qualifier sind die m/z-Verhältnisse der Ionen in der GC und analog der MRM-Übergang in der LC-ESI-MS/MS, welche für die Quantifizierung und Qualifizierung verwendet wurden.

**Tabelle 5: Quantifier und Qualifierionen mit m/z-Verhältnissen**

Substanz	Quantifier [m/z]	Qualifier [m/z]
DMP	163	194
DEP	149	177
n-DBP	149	223
DIBP	149	223
BBP	149	206
DcHP	149	249
DIHP	265	149
DEHP	279	149
DINP	293	149
DIDP	307	149
DPHP	149	307
DIUP	321	149
DBA	156	185
DEHA	129	241
DINA	129	255
DEHAz	171	283
DEHS	185	203
ATBC	185	259
DEHT	261	279
DINCH	155	299
TEHTM	305	193
TBP	99	155
TCEP	249	205
TCPP	125	277
TPP	326	215
TBEP	125	299
DPEHP	251	170

Substanz	Quantifier [m/z]	Qualifier [m/z]
TEHP	99	113
MX	282	297
MK	294	279
AHTN	243	258
HHCB	243	258
HHCB-Lacton	257	272
OTNE (Handelsname Iso E Super)	191	219
DnHP	149	251

### 2.3.3.2 Reagenzien

Die in Tabelle 6 gelisteten Reagenzien wurden für die GC-MS Methode verwendet.

**Tabelle 6: Reagenzien zur GC-MS Methode**

Chemikalien	CAS-Nr.	Reinheit	Hersteller
Aceton	67-64-1	99,90 %	Carl Roth GmbH & Co. KG
n-Hexan	110-54-3	97,50 %	Carl Roth GmbH & Co. KG
Dichlormethan	75-09-2	99,80 %	Carl Roth GmbH & Co. KG
Methanol	67-56-1	98,80 %	Scharlab S.L.
Cyclohexan	110-82-7	99,50 %	Carl Roth GmbH & Co. KG
Interner Standard (GC)	-	-	LGC Standard GmbH
Ethylacetat	141-78-6	99,50 %	Carl Roth GmbH & Co. KG
Diheptyl- und Diisoheptylphthalat	3648-21-3	99,70 %	HPC GmbH
Di(2-ethylhexyl)Phthalat	117-81-7	96,50 %	HPC GmbH
Diisononylphthalat	28553-12-0	99,92 %	HPC GmbH
Diisodecylphthalat	26761-40-0	99,84 %	HPC GmbH
Di(2-propylheptyl)Phthalat	53306-54-0	90,60 %	HPC GmbH
Diisoundecylphthalat	96507-86-7	98,00 %	TRC Canada
Diisononyladipat	33703-08-1	99,20 %	Dr. Ehrenstorfer GmbH
Diisononyl-cyclohexan-1,2-dicarboxylat	166412-78-8	97,48 %	HPC GmbH
Tris(2-ethylhexal)trimellinat	3319-31-1	98,40 %	HPC GmbH
Tris(2-butoxyethyl)phosphat	78-51-3	96,63 %	HPC GmbH

Chemikalien	CAS-Nr.	Reinheit	Hersteller
Dimethylphthalat	131-11-3	99,90	HPC GmbH
Diethylphthalat	84-66-2	99,90	HPC GmbH
n-Dibutylphthalat	84-74-2	97,05	HPC GmbH
Diisobutylphthalat	84-69-5	99,30	HPC GmbH
Benzylbutylphthalat	85-68-7	98,80	HPC GmbH
Dicyclohexylphthalat	84-61-7	99,74	HPC GmbH
Dibutyladipat	105-99-7	99,90	HPC GmbH
Di(2-ethylhexyl)adipat	103-23-1	99,30	HPC GmbH
Di(2-ethylhexyl)azelat	103-24-2	99,16	TRC Canada
Di(2-ethylhexyl)sebazat	122-62-3	99,20	Dr. Ehrenstorfer
Acetyltributylcitrat	77-90-7	96,00	HPC GmbH
Di(2-ethylhexyl)terephthalat	6422-86-2	96,10	HPC GmbH
Tributylphosphat	126-73-8	99,74	HPC GmbH
Tris(2-chlorethyl)phosphat	115-96-8	99,50	HPC GmbH
Tris(2-chlorpropyl)phosphat	6145-73-9	100 ng·µL <sup>-1</sup> -Lösung	Amchro GmbH
Triphenylphosphat	115-86-6	97,43	HPC GmbH
Diphenylethylhexylphosphat	1241-94-7	94,13	HPC GmbH
Tris(2-ethylhexyl)phosphat	78-42-2	99,90	HPC GmbH
Moschus-Xylol	81-15-2	99,98	HPC GmbH
Moschus-Keton	81-14-1	97,39	HPC GmbH
Tonalid	21145-77-7	98,41	HPC GmbH
Galaxolid	1222-05-5	100 ng·µL <sup>-1</sup> -Lösung	HPC GmbH
Galaxolid-Lacton	507442-49-1	95,00	TRC Canada
7-Acetyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,1,6,7-tetramethylnaphthalin	54464-57-2	88,60	HPC GmbH
Di-n-hexyl-phthalat	84-75-3	99,80	HPC GmbH
Ameisensäure	64-18-6	98,00 %	Carl Roth GmbH & Co. KG
Acetonitril	75-05-08	99,95 %	Carl Roth GmbH & Co. KG

### 2.3.3.3 Geräte und Materialien

Die in Tabelle 7 gelisteten Materialien und Geräte wurden für die GC-MS Methode verwendet.

**Tabelle 7: Für die GC-MS verwendeten Geräte und Materialien**

Gerät	Hersteller
Vibrationssiebmaschine; SN: 124010308 I	RETSCH GmbH
Analysesieb (2 Aufsätze) SN: 17022262 & SN: 73844922	RETSCH GmbH
Analysenwaage; SN: B911363575	Mettler-Toledo GmbH
Trockenschrank	Memmert GmbH
Glaspipette 5 mL ( $\pm 0,023$ mL)	Duran Hirschmann Techcolor germany GmbH
Pipettierhilfe macro	Carl Roth GmbH & Co. KG
Durchsichtige Gewindeflasche mit Schraubverschluss	Wagner & Munz GmbH
Weithalsgläser Braunglas	Carl Roth GmbH & Co. KG
Ultraschallbad; SN: 3205.00125128.005	BANDELIN electronic GmbH & Co. KG
Schüttler; SN: 67770231	Gesellschaft für Labortechnik mbH
Faltenfilterpapier (MN 615 $\frac{1}{4}$ .Q 125 mm $\Phi$ )	Macherey-Nagel GmbH & Co. KG
Vakuumrotationsverdampfer; SN: 200093714 1216	Heidolph Instruments GmbH & Co. KG
Fingerkolben 100 ml	Bruno Kummer GmbH
Fingerkolben 5 ml	Witeg Germany GmbH
Übergangsstücke (Hülse)	Rettberg GmbH
Messzylinder 55 ml ( $\pm 2,5$ )	Duran Hirschmann Techcolor germany GmbH
Pasteurpipette mit Wattestopfen	Carl Roth GmbH & Co. KG
Microliter-Pipette	Carl Roth GmbH & Co. KG
Rotilabo <sup>®</sup> – Reaktionsgefäß (Eppis)	Carl Roth GmbH & Co. KG
Vials 1 mL & $\mu$ -Vials	Wagner & Munz GmbH
Bördelkappen mit Septum	Carl Roth GmbH & Co. KG
Electronic Crimper (Elektrische Zange)	Agilent Technologies
Vortexer (Advanced IR Vortex Mixer); SN: 497187	Velp Scientifica
Zentrifuge für kleine Gefäße; SN: 42435434	ThermoFischer Scientific
Zentrifuge für große Gefäße; SN: 161516 / 2016	Sigma Laborzentrifugen GmbH
Probengeber	GC-PAL CTC Analytics
Injektor	PTV Agilent Technologies/Gerstel

Gerät	Hersteller
Gaschromatograph	Agilent Technologies 6890N
Massenspektrometer	Agilent Technologies 5973 inert mit Upgrade zum Evolution 3 (Chromtech)
Glastrichter	Carl Roth GmbH & Co. KG
Spitzenspatel	Carl Roth GmbH & Co. KG

#### 2.3.3.4 GC-MS Methodik

Zur Analytik mittels GC-MS wurde ein Agilent Technologies 6890N gekoppelt mit einem Massenspektrometer Agilent Technologies 5973 inert verwendet.

Die chromatographische Trennung in der Gaschromatographie (GC) wurde auf einer unpolaren HP5-MS-Phase (5%-Phenyl)-methylpolysiloxan-Phase von Phenomenex ZB-Semivolatiles (30m x 0,25µm id x 0,25µm film thickness) durchgeführt. Die Detektion fand im GC-MS-full-scan-Modus statt. Der GC-Säulenfluss lag bei 0,8 mL·min<sup>-1</sup> und das Trägergas war Helium 5.0.

Der Injektionsmodus war Solvent vent modus. Das Injektortemperaturprogramm wurde mit 50°C bei 0,14 min bis 280°C mit 700°C·min<sup>-1</sup> gefahren und 15 min gehalten. Der PurgeFlow to Split Vent wurde mit 20 mL·min<sup>-1</sup> ab der zweiten Minute eingestellt. Das Injektionsvolumen betrug 1 µL. Der Zeit und Temperaturplan der GC-MS Methode wurde in Tabelle 8 eingefügt.

**Tabelle 8: Zeit und Temperaturplan der GC-MS Methode**

GC-Temperaturprogramm:	Anstiegsrate [°C/min]	Temperatur [°C]	Haltezeit [min]	Laufzeit [min]
Beginn		50	1	1
Rampe 1	35	100	0	2,4
Rampe 2	8	320	10	39,9

Die Detektion erfolgte durch das Massenspektrometer Agilent Technologies 5973 inert, der Ionisationsmodus war das EI+ und der Massebereich wurde auf 33 – 550 m/z gesetzt. Die Zeit eines Scans betrug 0,627s bzw. 1,6 Scans pro Sekunde.

#### Interner Standard (ISTD)

Zur kontinuierlichen Kontrolle der Aufarbeitung wurde die Methode des internen Standards verwendet. Hierbei wurden zwei verschiedene interne Standards eingesetzt, die gemäß experimenteller Untersuchungen nicht in den Feinstaubproben enthalten waren und deren Retentionszeiten in der Nähe der zu untersuchenden Substanzen lagen.

Für GC wurde eine Zweikomponentenmischung aus Mirex (Dechloran) und Vinclozolin mit einer Konzentration von 1 g·L<sup>-1</sup> verwendet. Der verwendete interne Standard wurde in Aceton auf eine Konzentration von 100 ng·µL<sup>-1</sup> verdünnt. Den Extrakten wurden 10 µL dieses internen Standards zugegeben, was bei einer Einwaage von 100 mg Feinstaub einer Zugabe von 10 mg·kg<sup>-1</sup> entspricht.

## Quantifizierung

Zur Quantifizierung für die GC wurde eine externe Kalibrierung mit einer Standardmischung vorgenommen. Dabei wurden 100 µL UBA-Standard, Konzentration 10 ng·µL<sup>-1</sup>, mit 10 µL internem Standard, Konzentration 100 ng·µL<sup>-1</sup>, gemischt.

## Durchführung - Clean up

Für die Validierung der Methoden wurden aufgereinigte Staubproben (Blankproben) genutzt. Da die nativen Stäube zu hohe Hintergrundkonzentrationen aufwiesen. Zu diesem Zweck wurde der Feinstaub durch zwei aufeinanderfolgende Extraktionen mit dem Extraktionslösungsmittel durchgeführt, wobei das Lösungsmittel nach jeder Extraktion abdekantiert wurde. Die gereinigten Feinstäube wurden über das Wochenende in einem Abzug bei Raumtemperatur zum Trocknen gestellt.

## 2.3.4 Untersuchung mittels LC-ESI-MS/MS

### 2.3.4.1 Substanzspektrum

Die in der folgenden Tabelle 9 beschriebenen 10 Analyten wurden mittels des LC-ESI-QqQ-MS/MS - Verfahrens quantitativ in den Staubproben bestimmt:

**Tabelle 9: Liste des Substanzspektrums LC-ESI-MS/MS**

Name	Abkürzung	CAS-Nr.
Diheptyl- und Diisoheptylphthalat	DIHP	3648-21-3
Di(2-ethylhexyl)phthalat	DEHP	117-81-7
Diisononylphthalat	DINP	28553-12-0
Diisodecylphthalat	DIDP	26761-40-0
Di(2-propylheptyl)phthalat	DPHP	53306-54-0
Diisoundecylphthalat	DIUP	96507-86-7
Diisononyladipat	DINA	33703-08-1
Diisononyl-cyclohexan-1,2-dicarboxylat	DINCH	166412-78-8
Tris(2-ethylhexyl)trimellinat	TEHTM	3319-31-1
Tris(2-butoxyethyl)phosphat	TBEP	78-51-3

Zur Identifikation und Quantifizierung wurden die in Tabelle 10 folgenden MRM-Transition Qualifier und MRM-Transition Quantifier verwendet.

**Tabelle 10: Retentionszeiten und Kollisionsenergie der einzelnen Massenübergänge**

Name	$t_R$ / min	Precursor-Ion [M+H] <sup>+</sup> / m/z	Produkt-Ion Quantifier / m/z	Produkt-Ion Qualifier / m/z	CE Quantifier / V	CE Qualifier / V
DIHP	18,3	363	247	149	4	16
DEHP	18,9	391	149	167	24	12
DINP	19,4	419	149	71	20	28
DIDP	20,1	447	85	99	16	12
DPHP	20,3	447	167	149	36	12
DIUP	21,7	475	149	121	28	68
DINA	19,6	399	129	111	16	24
DINCH	20,6	425	155	71	12	20
TEHTM	21,9	547	193	305	56	20
TBEP	13,9	399	199	299	16	12

### 2.3.4.2 Reagenzien

Die in Tabelle 11 gelisteten Reagenzien wurden für die LC-ESI-MS/MS Methode verwendet.

**Tabelle 11: Reagenzien zur LC-ESI-MS/MS Methode**

Chemikalien	CAS-Nr.	Reinheit	Hersteller
Aceton	67-64-1	99,90 %	Carl Roth GmbH & Co. KG
n-Hexan	110-54-3	97,50 %	Carl Roth GmbH & Co. KG
Dichlormethan	75-09-2	99,80 %	Carl Roth GmbH & Co. KG
Methanol	67-56-1	98,80 %	Scharlab S.L.
Cyclohexan	110-82-7	99,50 %	Carl Roth GmbH & Co. KG
Interner Standard (LC)	-	-	HPC GmbH
Ethylacetat	141-78-6	99,50 %	Carl Roth GmbH & Co. KG
Diheptyl- und Diisoheptylphthalat	3648-21-3	99,70 %	HPC GmbH
Di(2-ethylhexyl)Phthalat	117-81-7	96,50 %	HPC GmbH
Diisononylphthalat	28553-12-0	99,92 %	HPC GmbH
Diisodecylphthalat	26761-40-0	99,84 %	HPC GmbH
Di(2-propylheptyl)Phthalat	53306-54-0	90,60 %	HPC GmbH
Dioundecylphthalat	96507-86-7	98,00 %	TRC Canada
Diisononyladipat	33703-08-1	99,20 %	Dr. Ehrenstorfer GmbH
Diisononyl-cyclohexan-1,2-dicarboxylat	166412-78-8	97,48 %	HPC GmbH
Tris(2-ethylhexal)trimellinat	3319-31-1	98,40 %	HPC GmbH
Tris(2-butoxyethyl)phosphat	78-51-3	96,63 %	HPC GmbH
Ameisensäure	64-18-6	98,00 %	Carl Roth GmbH & Co. KG
Acetonitril	75-05-08	99,95 %	Carl Roth GmbH & Co. KG

### 2.3.4.3 Geräte und Materialien

Die in Tabelle 12 gelisteten Materialien und Geräte wurden für die LC-ESI-MS/MS Methode verwendet.

**Tabelle 12: Für die LC-ESI-MS/MS Methode verwendeten Geräte und Materialien**

Gerät	Hersteller
Vibrationssiebmaschine; SN: 124010308 I	RETSCH GmbH
Analysesieb (2 Aufsätze) SN: 17022262 & SN: 73844922	RETSCH GmbH
Analysenwaage; SN: B911363575	Mettler-Toledo GmbH
Trockenschrank	Memmert GmbH
Glaspipette 5 mL ( $\pm 0,023$ mL)	Duran Hirschmann Techcolor germany GmbH
Pipettierhilfe macro	Carl Roth GmbH & Co. KG
Durchsichtige Gewindeflasche mit Schraubverschluss	Wagner & Munz GmbH
Weithalsgläser Braunglas	Carl Roth GmbH & Co. KG
Ultraschallbad; SN: 3205.00125128.005	BANDELIN electronic GmbH & Co. KG
Schüttler; SN: 67770231	Gesellschaft für Labortechnik mbH
Faltenfilterpapier (MN 615 $\frac{1}{4}$ .Q 125 mm $\Phi$ )	Macherey-Nagel GmbH & Co. KG
Vakuumrotationsverdampfer; SN: 200093714 1216	Heidolph Instruments GmbH & Co. KG
Fingerkolben 100 ml	Bruno Kummer GmbH
Fingerkolben 5 ml	Witeg Germany GmbH
Übergangsstücke (Hülse)	Rettberg GmbH
Messzylinder 55 ml ( $\pm 2,5$ )	Duran Hirschmann Techcolor germany GmbH
Pasteurpipette mit Wattestopfen	Carl Roth GmbH & Co. KG
Microliter-Pipette	Carl Roth GmbH & Co. KG
Rotilabo <sup>®</sup> – Reaktionsgefäß (Eppis)	Carl Roth GmbH & Co. KG
Vials 1 mL & $\mu$ -Vials	Wagner & Munz GmbH
Bördelkappen mit Septum	Carl Roth GmbH & Co. KG
Electronic Crimper (Elektrische Zange)	Agilent Technologies
Vortexer (Advanced IR Vortex Mixer); SN: 497187	Velp Scientifica
Zentrifuge für kleine Gefäße; SN: 42435434	ThermoFischer Scientific
Zentrifuge für große Gefäße; SN: 161516 / 2016	Sigma Laborzentrifugen GmbH
Flüssigkeitschromatograph; SN: DEBAS02292	Agilent Technologies
Massenspektrometer; SN: SG1938D202	Agilent Technologies
Glastrichter	Carl Roth GmbH & Co. KG
Spitzenspatel	Carl Roth GmbH & Co. KG

#### 2.3.4.4 LC-ESI-MS/MS Methodik

Die chromatographische Trennung bei der Flüssigchromatographie (LC) wurde auf einer RP18-Phase durchgeführt und die Detektion mittels LC-ESI(+)-MS/MS in dem hochempfindlichen und -selektiven dynamischen MRM-Modus.

Das verwendete HPLC-MS/MS war ein Agilent UHPLC der Serie 1290 Infinity II, der mit einem LC-MS Quad 6495 gekoppelt war. Die Verbindungen wurden im Positivmodus [M+H]<sup>+</sup> unter Verwendung der Ionisierungsquelle AJS ESI (Agilent Jet Stream) gemessen. Als stationäre Phase wurde Agilent Poroshell 120 SB C18 genutzt. Als Eluenten wurden (A) Reinstwasser mit 0,1% Ameisensäure und (B) Acetonitril mit 0,1% Ameisensäure eingesetzt. Zusätzlich wurde eine Vorsäule, die Agilent ZORBAX Eclipse Plus-C18 Narrow Bore Guard Column, installiert, um die Blindwerte der Eluenten zu verringern. Eine ausreichende Trennung der Verbindungen wurde bei einer Laufzeit von 30 Minuten und einer Temperatur von 30 °C erreicht.

Die Vorsäule hatte eine Partikelgröße von 5 µm, einen Innendurchmesser von 2,1 mm und eine Länge von 12,5 mm. Die Trennsäule hatte eine Partikelgröße von 2,7 µm, einen Innendurchmesser von 2,1 mm und eine Länge von 100 mm. Die Flussgeschwindigkeit betrug 0,3 ml·min<sup>-1</sup>. Das Injektionsvolumen betrug 2 µL je Injektion. Der in Tabelle 13 aufgeführte Zeitplan gibt Auskunft über den Anteil der Eluenten im Verlauf der Methode.

**Tabelle 13: Zeitplan des LC-ESI-MS/MS-Verfahrens sowie der Verlauf der Eluenten A und B in %.**

t / min	Eluent (A) / %	Eluent (B) / %	Fluss / mL·min <sup>-1</sup>
0,30 min	100	0,0	0,3
18,00 min	0,0	100	0,3
25,00 min	0,0	100	0,3
25,10 min	100	0,0	0,3
30,00 min	100	0,0	0,3

Die Auswertung der LC-Chromatogramme erfolgte mit der MassHunter Workstation Software for Quantitative Analysis, Version B.07.01 / Build 7.1.524.1 für das QQQ-System von Agilent Technologies, Inc. 2015. Die Integration der Peakflächen wurde zunächst automatisch durch die Software durchgeführt. Anschließend wurden fehlerhafte Integrationen sorgfältig manuell überprüft und korrigiert, um die Genauigkeit der Ergebnisse zu gewährleisten.

#### Interner Standard (ISTD)

Zur kontinuierlichen Kontrolle der Aufarbeitung wurde die Methode des internen Standards verwendet. Hierbei wurden zwei verschiedene interne Standards eingesetzt, die gemäß experimenteller Untersuchungen nicht in den Feinstaubproben enthalten waren und deren Retentionszeiten in der Nähe der zu untersuchenden Substanzen lagen.

Bei der LC-ESI-MS/MS wurde ein Gemisch aus isotope markierten internen Standards (ILIS), bestehend aus D4-Diethylphthalat (D4-DEP) und D4-Benzylbutylphthalat (D4-BBP), mit einer Ausgangskonzentration von 1 g·L<sup>-1</sup> verwendet. Der eingesetzte Standard wurde in Methanol auf eine Konzentration von 10 ng·µL<sup>-1</sup> verdünnt und dem Extrakt ein Volumen von 10 µL zugesetzt, was 1 mg·kg<sup>-1</sup> bezogen auf die Einwaage von 100 mg Feinstaub entspricht.

### **Quantifizierung**

Für die LC erfolgte die Quantifizierung durch externe Kalibration (externer Standard). Dazu wurden 10 µL des Multikomponenten-Standards mit 990 µL Methanol gemischt, was zu einer Endkonzentration von 0,1 ng·µL<sup>-1</sup> führte. Bei der Validierung wurde der Quantifizierungsstandard durch Verdünnung des Validierungsstandards in Methanol auf eine Endkonzentration von 0,01 ng·µL<sup>-1</sup> hergestellt.

### **Validierungsstandard**

Für die Validierung wurde ein Validierungsstandard hergestellt, indem zunächst für jede zu untersuchende Substanz (10 Substanzen) separate Standardlösungen hergestellt wurden. Die verschiedenen Volumina der Stammlösungen wurden in einen 5-mL-Messkolben gegeben. Anschließend wurde der Messkolben bis zur Marke mit Methanol aufgefüllt, so dass das Gesamtvolumen 5 mL betrug. Die Gesamtkonzentration betrug 100 ng·µL<sup>-1</sup>.

### **Durchführung - Clean up**

Für die Validierung wurden aufgereinigte Staubproben (Blankproben) genutzt. Da die nativen Stäube zu hohe Hintergrundkonzentrationen aufwiesen. Zur Aufreinigung wurde der Feinstaub durch zwei aufeinanderfolgende Extraktionen mit dem Extraktionslösungsmittel durchgeführt, wobei das Lösungsmittel nach jeder Extraktion abdekantiert wurde. Die gereinigten Feinstäube wurden über das Wochenende in einem Abzug bei Raumtemperatur zum Trocknen gestellt.

## **2.3.5 Qualitätssicherung**

Im Folgenden Kapitel werden die qualitätssichernden Maßnahmen und die daraus resultierenden Kenndaten der Verfahren beschrieben.

### **2.3.5.1 Validierung des GC/MS-Verfahrens**

Die Validierung der GC/MS-Methode wurde für die 34 benannten Verbindungen durchgeführt. Aufgrund des Status der GC-MS Analytik für Weichmacher als Standardmethode wurde die Validierung hier eingeschränkt und nur die wichtigsten Parameter abgedeckt.

#### **Präzision**

Für die GC-MS Methode wurde die Wiederholpräzision an einem Tag mittels einer siebenfachen Bestimmung eines Feinstaubes, welcher mit einer Endkonzentration im Staub von 10 mg·kg<sup>-1</sup> dotiert wurde, bestimmt. Die Ergebnisse der Wiederholpräzision als Standardabweichung wurden in Tabelle 14 eingetragen. Alle ermittelten Standardabweichungen lagen unter den angestrebten 20%. Die GC-MS Methode weist eine hohe Präzision für die 34 Analyten auf.

**Tabelle 14: Wiederholpräzision der GC-MS Methode auf Basis einer 7-fachen Bestimmung**

Substanz	Standardabweichung [%] bei 10mg·kg <sup>-1</sup>
DMP	7,18
DEP	7,99
n-DBP	7,30
DIBP	9,45
BBP	7,78
DcHP	8,44
DIHP	9,37
DEHP	8,77
DINP	11,37
DIDP	13,70
DPHP	7,62
DIUP	15,72
DBA	7,75
DEHA	7,80
DINA	7,67
DEHAz	7,07
DEHS	8,18
ATBC	7,65
DEHT	10,09
DINCH	10,25
TEHTM	9,61
TBP	6,95
TCEP	7,27
TCPP	7,59
TPP	8,31
TBEP	7,54
DPEHP	7,32

Substanz	Standardabweichung [%] bei 10mg·kg <sup>-1</sup>
TEHP	9,76
MX	7,42
MK	9,30
AHTN	9,92
HHCB	8,57
HHCB-Lacton	7,34
OTNE (Handelsname Iso E Super)	7,57
DnHP	7,29

### Unsicherheit

Um eine umfassende Beurteilung der Genauigkeit einer Messung zu ermöglichen, wurden die kombinierte Messunsicherheit und erweiterte Ergebnisunsicherheit berechnet und in Tabelle 15 eingefügt, wobei die systematische und die zufällige Unsicherheitsquellen einbezogen wurden. MU (k=2) [%] repräsentiert die Messunsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor von k = 2, angegeben in [%]. Dabei wurde die Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors (URW) über die Wiederholpräzision und die Methoden- und Laborabweichung (Ubias) über die Bestimmung von dotierten Staubproben mit einem bekannten Gehalt ermittelt. Diese kombinierten Unsicherheitskomponenten wurden mit einem Erweiterungsfaktor von k = 2 multipliziert.

**Tabelle 15: Messunsicherheit und erweiterte Messunsicherheit (k=2) für die GC-MS Methode**

Substanz	U %	MU (k = 2) [%]
DMP	14,82	29,63
DEP	16,61	33,22
n-DBP	15,36	30,72
DIBP	22,12	44,23
BBP	31,18	62,36
DcHP	19,40	38,80
DIHP	21,36	42,72
DEHP	18,31	36,61
DINP	17,34	34,67
DIDP	28,42	56,83
DPHP	27,06	54,12
DIUP	30,24	60,48
DBA	30,70	61,40
DEHA	32,58	65,16

Substanz	U %	MU (k = 2) [%]
DINA	28,15	56,30
DEHAz	14,68	29,36
DEHS	16,94	33,88
ATBC	27,38	54,75
DEHT	24,16	48,31
DINCH	25,15	50,30
TEHTM	22,99	45,98
TBP	11,63	23,26
TCEP	19,89	39,77
TCPP	26,77	53,53
TPP	19,11	38,22
TBEP	15,67	31,33
DPEHP	20,07	40,13
TEHP	23,01	46,01
MX	15,39	30,77
MK	21,84	43,67
AHTN	24,10	48,2
HHCB	17,51	35,01
HHCB-Lacton	20,42	40,83
OTNE (Handelsname Iso E Super)	26,18	52,36
DnHP	19,94	39,88

### Bereichsgrenzen

Innerhalb der Tabelle 16 wurden die Daten der Bereichsgrenzen für das GC-MS Verfahren nach dem folgenden Schema dargestellt:

*BG* ist die für jede Probe garantierte Bestimmungsgrenze. Diese garantierte Bestimmungsgrenze wird als „Berichtsgrenze“ bezeichnet. Die angegebenen Ergebnisse beziehen sich auf diese Berichtsgrenze. Die Berichtsgrenze als Konzept entstammt der Lebensmittelchemie (SANTE/11312/2021).

*BG berechnet* ist die berechnete Bestimmungsgrenze aus den Validierungsdaten. Diese wurde anhand des Signal/Noise-Verhältnisses eines externen Standards bestimmt. Die Bestimmungsgrenze entspricht einem Signal/Noise-Verhältnis von 9. Die berechnete BG ist immer niedriger als die Berichtsgrenze.

*NWG* ist die abgeleitete garantierte Nachweisgrenze aus der Berichtsgrenze. Diese entspricht die Hälfte der Berichtsgrenze. Die angegebenen Ergebnisse beziehen sich auf diese Nachweisgrenze.

*NWG berechnet* ist die berechnete Nachweisgrenze aus den Validierungsdaten. Diese wurde anhand des Signal/Noise-Verhältnisses eines externen Standards bestimmt. Die Nachweisgrenze entspricht

einem Signal/Noise-Verhältnis von 3. Die berechnete Nachweisgrenze ist immer niedriger als die garantierte Nachweisgrenze.

**Tabelle 16: Nachweis- / und Bestimmungsgrenzen für alle Analyten der GC-MS Methode**

Substanz	BG	BG berechnet	NWG	NWG berechnet
DMP	0,1	0,013	0,05	0,004
DEP	0,1	0,025	0,05	0,008
n-DBP	0,1	0,014	0,05	0,005
DIBP	0,1	0,032	0,05	0,011
BBP	0,1	0,022	0,05	0,007
DcHP	0,1	0,036	0,05	0,012
DIHP	0,5	0,125	0,25	0,042
DEHP	0,1	0,018	0,05	0,006
DINP	0,5	0,334	0,25	0,111
DIDP	0,5	0,186	0,25	0,062
DPHP	0,1	0,080	0,05	0,027
DIUP	0,5	0,492	0,25	0,164
DBA	0,1	0,083	0,05	0,028
DEHA	0,1	0,051	0,05	0,017
DINA	0,5	0,231	0,25	0,077
DEHAz	0,1	0,057	0,05	0,019
DEHS	0,1	0,019	0,05	0,006
ATBC	0,1	0,027	0,05	0,009
DEHT	0,1	0,018	0,05	0,006
DINCH	0,5	0,356	0,25	0,119
TEHTM	0,1	0,003	0,05	0,001
TBP	0,1	0,023	0,05	0,008
TCEP	0,1	0,018	0,05	0,006
TCPP	0,1	0,054	0,05	0,018
TPP	0,1	0,003	0,05	0,001
TBEP	0,1	0,027	0,05	0,009
DPEHP	0,1	0,005	0,05	0,002
TEHP	0,1	0,016	0,05	0,005
MX	0,1	0,020	0,05	0,007

Substanz	BG	BG berechnet	NWG	NWG berechnet
MK	0,1	0,031	0,05	0,010
AHTN	0,1	0,009	0,05	0,003
HHCB	0,1	0,004	0,05	0,001
HHCB-Lacton	0,1	0,008	0,05	0,003
OTNE (Handelsname Iso E Super)	0,1	0,065	0,05	0,022
DnHP	0,1	0,018	0,05	0,006

### Linearität

Zur Bestimmung der Linearität der Methode wurden ein Blindwert sowie 5 externe Standards mit den Konzentrationen  $0,1 \text{ ng}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ ,  $1,0 \text{ ng}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ ,  $10 \text{ ng}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ ,  $50 \text{ ng}\cdot\mu\text{L}^{-1}$  und  $100 \text{ ng}\cdot\mu\text{L}^{-1}$  vermessen. Die Werte der Bestimmtheitsmaße der Methode wurden in Tabelle 17 eingetragen. Die Regressionskoeffizienten über den Arbeitsbereich waren alle größer 0,99. Damit wurde die Linearität der Methode hinreichend bestätigt.

**Tabelle 17: Regressionskoeffizienten unter Verwendung externer Standards**

Substanz	R <sup>2</sup> im Bereich 0,1-100 mg·kg <sup>-1</sup>
DMP	0,99534
DEP	0,99591
n-DBP	0,99762
DIBP	0,99705
BBP	0,99790
DcHP	0,99898
DIHP	0,99312
DEHP	0,99962
DINP	0,99939
DIDP	0,99634
DPHP	0,99889
DIUP	0,99984
DBA	0,99913
DEHA	0,99918
DINA	0,99990
DEHAz	0,99984

Substanz	R <sup>2</sup> im Bereich 0,1-100 mg·kg <sup>-1</sup>
DEHS	0,99995
ATBC	0,99975
DEHT	0,99795
DINCH	0,99732
TEHTM	0,99557
TBP	0,99530
TCEP	0,99340
TCPP	0,99560
TPP	0,99594
TBEP	0,99579
DPEHP	0,99287
TEHP	0,99250
MX	0,99406
MK	0,99613
AHTN	0,99896
HHCB	0,99880
HHCB-Lacton	0,99587
OTNE (Handelsname Iso E Super)	0,99924
DnHP	0,99990

### Wiederfindung

In Tabelle 18 wurde die Wiederfindungsrate der GC-MS-Methode aufgelistet, dabei ist WDF [%] die Wiederfindung, welche über Dotierversuche einer Staubprobe ermittelt wurde. Bei der Wiederfindung handelt es sich genauer um die Extraktionsausbeute des Verfahrens, berechnet nach der Formel 1).

**Tabelle 18: Wiederfindungsrate der GC-MS Methode für alle 34 Analyten**

Substanz	WDF [%]
DMP	83,4
DEP	91,5
n-DBP	89,3
DIBP	71,7

Substanz	WDF [%]
BBP	76,6
DcHP	83,0
DIHP	91,4
DEHP	10,2
DINP	81,4
DIDP	89,3
DPHP	75,9
DIUP	103,2
DBA	73,0
DEHA	73,0
DINA	63,5
DEHAz	87,6
DEHS	104,0
ATBC	73,7
DEHT	98,8
DINCH	93,1
TEHTM	86,0
TBP	97,4
TCEP	84,1
TCPP	83,1
TPP	71,3
TBEP	106,3
DPEHP	77,5
TEHP	87,0
MX	82,0
MK	78,0
AHTN	96,9
HHCB	79,7
HHCB-Lacton	99,3
OTNE (Handelsname Iso E Super)	96,3
DnHP	95,3

### Spezifität und Robustheit

Zur Bestimmung der Spezifität und Robustheit wurde der aus Erfahrung am stärksten einflussnehmende Parameter die Matrix variiert. Hierzu wurden fünf verschiedene Feinstäube aufgereinigt um etwaige Hintergrundbelastungen zu entfernen und im Anschluss mit einer Konzentration im Staub von  $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  dotiert. Damit sollte der Einfluss einer externen Quantifizierung auf unterschiedliche Staubmatrices erfasst werden. Die Ergebnisse der Standardabweichung sind in Tabelle 19 eingetragen. Für die meisten Analyten wurde der angestrebte Wert von 20% unterschritten nur für die Analyten DIDP, DIUP, DPEHP und TEHP wurde dieser überschritten. Die Methode erwies sich überwiegend als spezifisch und robust.

**Tabelle 19: Spezifität und Robustheit der GC-MS Methode für alle 34 Analyten**

Substanz	Spezifität und Robustheit [%]
DMP	14,82
DEP	7,98
n-DBP	12,40
DIBP	18,77
BBP	13,37
DcHP	13,39
DIHP	10,59
DEHP	12,23
DINP	16,26
DIDP	23,19
DPHP	10,98
DIUP	46,41
DBA	18,20
DEHA	19,17
DINA	12,94
DEHAz	11,86
DEHS	9,98
ATBC	14,42
DEHT	13,05
DINCH	19,44
TEHTM	16,77
TBP	10,40
TCEP	17,67
T CPP	16,22
TPP	14,02

Substanz	Spezifität und Robustheit [%]
TBEP	16,25
DPEHP	22,34
TEHP	28,94
MX	14,79
MK	12,16
AHTN	16,59
HHCB	9,02
HHCB-Lacton	11,30
OTNE (Handelsname Iso E Super)	15,70
DnHP	15,78

### 2.3.5.2 Validierung des LC-ESI-MS/MS -Verfahrens

Im Folgenden werden die Validierungsdaten der LC-ESI-MS/MS -Methode beschrieben. Die Validierung wurde für die zehn Verbindungen DIHP, DEHP, DINP, DIDP, DPHP, DIUP, DINACH, DINCH, TEHTM und TEHP durchgeführt. Die Validierung wurde für das LC-ESI-MS/MS-Verfahren im Gegensatz zum GC-MS Verfahren deutlich ausgeweitet, da es sich hier nicht um ein Standardverfahren, sondern um ein spezialisiertes Verfahren handelt.

#### Präzision

Zur Überprüfung der Präzision wurden sieben Aufbereitungen mit Blindproben sowohl im unteren Arbeitsbereich als auch im oberen Arbeitsbereich durchgeführt. Hierfür wurden die Proben-DOTs im unteren Arbeitsbereich auf das Zehnfache des Ziel-BG-Wertes ( $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) und im oberen Arbeitsbereich auf das Tausendfache ( $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) aufbereitet. Die Messungen zur Bestimmung der Wiederholpräzision erfolgten am gleichen Tag, während die Laborpräzision an verschiedenen Tagen bestimmt wurde.

Die Blankproben wurden abgewogen und mit dem Extraktionslösungsmittel versetzt. Nach Zugabe der Dotierung wurde die Mischung extrahiert. Den Extrakten wurde ein interner Standard hinzugefügt und danach auf ein Volumen von 1 mL aufkonzentriert.

Es wurde ein Variationskoeffizient von unter 20 % angestrebt. Die Ergebnisse des unteren Arbeitsbereichs für die Wiederholpräzision sind in Tabelle 20 zusammengefasst. Die überwiegende Mehrheit der analysierten Substanzen wiesen bei den Quantifier konsistente Werte innerhalb des zulässigen Bereichs auf. Eine Ausnahme bildete DEHP, dessen VK 26,5 % betrug und somit über der akzeptablen Grenze von 20 % lag.

Bei den Qualifiern wiesen die Verbindungen DEHP, DINACH, DINCH und TEHTM Variationskoeffizienten über 20 % auf, während die übrigen Verbindungen unter diesem Grenzwert blieben. Die Ergebnisse für die Wiederholpräzision des oberen Arbeitsbereichs sind in Tabelle 21 zusammengefasst. Alle untersuchten Verbindungen im oberen Arbeitsbereich lagen innerhalb des akzeptablen Bereichs der relativen Standardabweichung sowohl für Quantifier als auch für Qualifier.

**Tabelle 20: Ergebnisse zur Wiederholpräzision im unteren Arbeitsbereich der LC-ESI-MS/MS Methode**

Substanz	VK / % (Quantifier)	VK / % (Qualifier)
DIHP	10,7	8,8
DEHP	7,3	8,4
DINP	13,9	7,6
DIDP	12,8	18,2
DPHP	26,5	29,3
DIUP	11,8	14,4
DINA	11,1	22,0
DINCH	16,0	25,5
TEHTM	12,7	44,3
TBEP	7,7	6,4

**Tabelle 21: Ergebnisse zur Wiederholpräzision im oberen Arbeitsbereich der LC-ESI-MS/MS Methode**

Verbindung	VK / % (Quantifier)	VK / % (Qualifier)
DIHP	17,0	16,2
DEHP	14,6	14,3
DINP	15,8	16,4
DIDP	15,9	16,7
DPHP	15,4	16,5
DIUP	14,9	16,7
DINA	16,1	15,6
DINCH	15,1	14,4
TEHTM	18,1	18,1
TBEP	13,8	14,3

Zur Beurteilung der Laborpräzision wurden Messungen an verschiedenen Tagen durchgeführt. Die Ergebnisse für die Laborpräzision des unteren Arbeitsbereichs sind in Tabelle 22 zusammengefasst. Die Variationskoeffizienten der Quantifier schwankten zwischen 6 % und 17 %. Lediglich die Verbindungen DEHP und TEHTM wiesen Variationskoeffizienten auf, die über dem angestrebten Bereich lagen. Die Auswertung der VK der Qualifier ergab, dass die Mehrheit der Verbindungen unter

20 % lag. Eine Ausnahme hiervon bildeten die Verbindungen DEHP, TEHTM und DIUP, deren Variationskoeffizienten über 20 % lagen.

**Tabelle 22: Ergebnisse zur Laborpräzision im unteren Arbeitsbereich der LC-ESI-MS/MS Methode**

Verbindung	VK / % (Quantifier)	VK / % (Qualifier)
DIHP	17,0	16,5
DEHP	12,1	13,9
DINP	17,5	19,4
DIDP	14,8	11,7
DPHP	37,0	29,7
DIUP	6,0	31,2
DINA	12,7	18,5
DINCH	8,1	12,9
TEHTM	22,0	32,3

Die Ergebnisse für die Laborpräzision des oberen Arbeitsbereichs sind in Tabelle 23 zusammengefasst. Es wurde festgestellt, dass alle für die zehn Verbindungen berechneten Variationskoeffizienten im oberen Arbeitsbereich bei den Quantifiern unter 20 % lagen. Bei den Qualifiern ergab sich für die Verbindung TEHTM ein VK-Wert von ca. 22 %, während die anderen Verbindungen unter 20 % betrugen. Zusammenfassend konnte festgestellt werden, dass sowohl für die Wiederholpräzision als auch für die Laborpräzision bei der 1000-fachen Bestimmungsgrenze die Variationskoeffizienten kleiner waren als bei der 10fachen Bestimmungsgrenze. Obwohl der angestrebte VK von 20% nicht immer eingehalten wurde, lagen alle Analyten im ausreichenden Bereich der Präzision.

**Tabelle 23: Ergebnisse zur Laborpräzision im oberen Arbeitsbereich der LC-ESI-MS/MS Methode**

Verbindung	VK / % (Quantifier)	VK / % (Qualifier)
DIHP	14,2	13,3
DEHP	10,7	10,1
DINP	12,4	12,1
DIDP	11,8	14,8
DPHP	13,0	16,1
DIUP	12,2	13,2
DINA	11,3	11,6
DINCH	13,3	10,1
TEHTM	14,6	21,8
TBEP	9,9	10,1

### Unsicherheit

Um eine umfassende Beurteilung der Genauigkeit einer Messung zu ermöglichen, wurden die kombinierte Messunsicherheit und erweiterte Ergebnisunsicherheit berechnet, worin die systematischen und die zufälligen Unsicherheitsquellen einbezogen wurden. Der zufällige Fehler ( $u_{RW}$ ), der durch die relative Standardabweichung repräsentiert wird, wurde aus den gemittelten Daten der Wiederholpräzision bestimmt, wobei die zufälligen Fehler die Schwankungen des Gesamtsystems widerspiegeln. Diese Bestimmung wurden separat im unteren Arbeitsbereich bei 1 mg·kg<sup>-1</sup> und im oberen Arbeitsbereich bei 100 mg·kg<sup>-1</sup> durchgeführt. Der systematische Fehler ( $u_{bias}$ ) wurde aus den Kalibrierwerten für die Arbeitsbereiche von 1 und 10 mg·kg<sup>-1</sup> berechnet. Aufgrund der im Bereich von 1 mg·kg<sup>-1</sup> auftretenden systematischen Fehler ergab sich eine signifikante Erhöhung der Messunsicherheit, sodass eine separate Kalibrierung der Arbeitsbereiche erforderlich war.

Die kombinierte Messunsicherheit ( $u_c$ ) und die erweiterte Messunsicherheit ( $U$ ) bei einem Vertrauensniveau von etwa 95 % ( $k=2$ ) wurden sowohl für den unteren als auch für den oberen Arbeitsbereich sowie für den gesamten Arbeitsbereich berechnet. Die Ergebnisunsicherheiten sind in Tabelle 24 zusammengefasst. Die Ergebnisunsicherheiten wurden für die Arbeitsbereiche 10 mg·kg<sup>-1</sup> und 100 mg·kg<sup>-1</sup> sowie für die Kombination beider Arbeitsbereiche bestimmt. Wobei der untere Arbeitsbereich als analytische Kenngröße die relevantere Unsicherheit darstellt.

Für die Verbindung DPHP schlossen die Unsicherheitsgrenzen die tatsächliche Konzentration nicht ein. Dies wurde sowohl im unteren als auch im oberen Bereich festgestellt, was auf potenzielle systematische oder instrumentelle Fehler hinweisen kann. Im unteren Arbeitsbereich wurde für die Verbindung DINP ersichtlich, dass die Grenzen der Messunsicherheit sehr hoch lagen. Zum Vergleich der Messunsicherheitswerte der Qualifier sind die Daten in Tabelle 25 zusammengestellt. Insgesamt zeigen die Messunsicherheitswerte ( $u_c$  und  $U$ ) der Quantifier bessere Ergebnisse als die der Qualifier.

**Tabelle 24: Quantifier, kombinierte und erweiterte Messunsicherheit**

Verbindung	Unterer Bereich 10 mg·kg <sup>-1</sup> u <sub>c</sub> / %	Unterer Bereich 10 mg·kg <sup>-1</sup> U / %	Oberer Bereich 100 mg·kg <sup>-1</sup> u <sub>c</sub> / %	Oberer Bereich 100 mg·kg <sup>-1</sup> U / %	Ges. Bereich 10 + 100 mg·kg <sup>-1</sup> u <sub>c</sub> / %	Ges. Bereich 10 + 100 mg·kg <sup>-1</sup> U / %
DIHP	19,85	39,70	25,32	50,64	34,20	68,41
DEHP	18,21	36,41	31,65	63,30	25,76	51,52
DINP	56,30	112,59	36,19	72,38	46,96	93,93
DIDP	22,83	45,67	45,99	91,98	36,30	72,60
DPHP	61,65	123,30	154,67	309,34	117,71	235,42
DIUP	16,21	32,42	29,99	59,99	24,10	48,19
DINA	27,09	54,17	28,82	57,63	27,91	55,81
DINCH	23,71	47,43	20,76	41,52	22,28	44,57
TEHTM	20,38	40,76	31,85	63,69	26,70	53,41
TBEP	15,71	31,42	36,77	73,53	28,23	56,47

**Tabelle 25: Qualifier, Kombinierte und erweiterte Messunsicherheit**

Verbindung	Unterer Bereich 10 mg·kg <sup>-1</sup> u <sub>c</sub> / %	Unterer Bereich 10 mg·kg <sup>-1</sup> U / %	Oberer Bereich 100 mg·kg <sup>-1</sup> u <sub>c</sub> / %	Oberer Bereich 100 mg·kg <sup>-1</sup> U / %	Gesamtbereich 10 + 100 mg·kg <sup>-1</sup> u <sub>c</sub> / %	Gesamtbereich 10 + 100 mg·kg <sup>-1</sup> U / %
DIHP	16,43	32,85	67,05	134,1	48,78	97,57
DEHP	18,78	37,56	43,60	87,20	33,54	67,08
DINP	38,63	77,26	55,28	110,56	47,64	95,28
DIDP	30,62	61,23	47,46	94,92	39,93	79,87
DPHP	64,08	128,16	55,89	111,97	60,09	120,18
DIUP	24,88	49,77	25,76	51,53	25,32	50,64
DINA	28,51	57,02	18,52	37,03	23,99	47,98
DINCH	49,35	98,70	34,40	68,80	42,46	84,91
TEHTM	68,03	136,06	72,76	145,53	70,17	140,33
TBEP	13,44	26,88	39,41	78,83	29,39	58,77

## Bereichsgrenzen

Innerhalb der Tabelle 26 wurden die Daten der Bereichsgrenzen des LC-ESI-MS/MS Verfahrens nach dem folgenden Schema dargestellt:

BG ist die für jede Probe garantierte Bestimmungsgrenze. Diese garantierte Bestimmungsgrenze wird als „Berichtsgrenze“ bezeichnet. Die angegebenen Ergebnisse beziehen sich auf diese Berichtsgrenze. Die Berichtsgrenze als Konzept entstammt der Lebensmittelchemie (SANTE/11312/2021).

BG berechnet ist die berechnete Bestimmungsgrenze aus den Validierungsdaten. Diese wurde anhand des Signal/Noise-Verhältnisses eines externen Standards bestimmt. Die Bestimmungsgrenze entspricht einem Signal/Noise-Verhältnis von 9. Die berechnete BG ist immer niedriger als die Berichtsgrenze.

NWG ist die abgeleitete garantierte Nachweisgrenze aus der Berichtsgrenze. Diese entspricht die Hälfte der Berichtsgrenze. Die angegebenen Ergebnisse beziehen sich auf diese Nachweisgrenze.

NWG berechnet ist die berechnete Nachweisgrenze aus den Validierungsdaten. Diese wurde anhand des Signal/Noise-Verhältnisses eines externen Standards bestimmt. Die Nachweisgrenze entspricht einem Signal/Noise-Verhältnis von 3. Die berechnete Nachweisgrenze ist immer niedriger als die garantierte Nachweisgrenze in Spalte G.

**Tabelle 26: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für alle 10 Analyten der LC-ESI-MS/MS Methode**

Abkürzung	BG	BG berechnet	NWG	NWG berechnet
DIHP	0,1	0,01	0,1	0,003
DEHP	0,1	0,01	0,1	0,003
DINP	0,5	0,06	0,3	0,020
DIDP	1,0	0,12	0,5	0,040
DPHP	0,1	0,03	0,1	0,010
DIUP	1,0	0,10	0,5	0,033
DINA	0,5	0,10	0,3	0,033
DINCH	1,0	0,10	0,5	0,033
TEHTM	0,1	0,04	0,1	0,013
TBEP	0,1	0,01	0,1	0,003

## Linearität

Zur Linearitätsbestimmung wurden zwei Methoden verwendet, zum einen die Ermittlung mit externen Standards und zum anderen mit dotierter Matrix. Zur Ermittlung der Linearität mit externen Standards wurde Methanol als Blindprobe verwendet. Anschließend wurden sechs Analytkonzentrationen von der Bestimmungsgrenze bis zum oberen Arbeitsbereich in gleichmäßigen Abständen hergestellt.

Zur Linearitätsprüfung mit dotierter Matrix wurde zunächst eine undotierte Probe hergestellt. Anschließend wurden Dotierungen vorgenommen, beginnend mit der halben Bestimmungsgrenze

(0,05 mg·kg<sup>-1</sup>), gefolgt von Dotierungen von der Bestimmungsgrenze (0,1 mg·kg<sup>-1</sup>) bis zum oberen Arbeitsbereich (100 mg·kg<sup>-1</sup>).

Hinblick auf den großen Messbereich wurde die Linearität der externen Standards in drei spezifischen Bereichen berechnet: 0 bis 0,1 mg·kg<sup>-1</sup>, 0,1 bis 10 mg·kg<sup>-1</sup> und 10 bis 100 mg·kg<sup>-1</sup>. Bei der Dotierungsmethode wurde die Linearität von der halben Bereichsgrenze bis zu einer Konzentration von 100 mg·kg<sup>-1</sup> bestimmt. Das Bestimmtheitsmaß (R<sup>2</sup>) wurde berechnet und ein Wert größer 0,99 wurde angestrebt.

Tabelle 27 zeigt die Regressionswerte der externen Standards ausschließlich für die Quantifier. Die R<sup>2</sup> für die meisten untersuchten Verbindungen bewegte sich im Bereich von 0,9687 bis 0,9994. Allerdings fallen die Verbindungen DEHP und DIUP auf, deren R<sup>2</sup> in niedrigeren Konzentrationsbereichen bei 0,8599 bzw. 0,7470 lagen.

Der Vergleich zu den Qualifier-Werten für die Regressionskoeffizienten ist in Tabelle 28 dargestellt. Die ermittelten R<sup>2</sup>-Werte zeigten, dass die Linearität im niedrigen Konzentrationsbereich von 0 bis 0,1 mg·kg<sup>-1</sup> für die Verbindungen DEHP, DPHP und DIUP R<sup>2</sup> unter 0,9 lagen. Für die Verbindungen DIDP und DINCH lagen in diesem Bereich keine Daten vor. Im höheren Konzentrationsbereich wurde eine Linearität größer 0,9 erzielt. Im Allgemeinen zeigten die Quantifier eine bessere Linearität mit höheren Korrelationskoeffizienten als die Qualifier. Die Evaluierung der Linearität unter Dotierungsbedingungen ergaben R<sup>2</sup> zwischen 0,9882 und 0,9997, was die Einhaltung der Linearität der Messmethode bestätigt.

Die Tabelle 29 verdeutlicht die ermittelten R<sup>2</sup>-Werte bei Verdünnungen (1:100 und 1:1000) für die Quantifier. Die Kalibriergeraden der analysierten Substanzen erfüllten die Anforderungen, was durch ein R<sup>2</sup> von über 0,9 bestätigt wurde.

Die Ergebnisse der linearen Regression für die Qualifier sind in Tabelle 28 dargestellt. Die Regressionsanalyse für die Qualifier-Verbindungen ergaben ausschließlich Regressionskoeffizienten über 0,9. Die Regressionskoeffizienten für die Quantifier lagen ähnlich wie bei den Qualifieren, damit kann die Linearität der Methode ebenfalls unter Verwendung der Dotierung bestätigt werden.

**Tabelle 27: Regressionskoeffizienten für die Quantifier (Verwendung externer Standards)**

Verbindung	R <sup>2</sup> im Bereich von 0 - 0,1 mg·kg <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup> im Bereich von 0,1 - 10 mg·kg <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup> im Bereich von 10 - 100 mg·kg <sup>-1</sup>
DIHP	0,9799	0,9984	0,9994
DEHP	0,8599	0,9998	0,9909
DINP	0,9237	0,9968	0,9985
DIDP	0,9111	0,9982	0,9894
DPHP	0,9322	0,9973	0,9934
DIUP	0,747	0,9998	0,9974
DINA	0,9441	0,9988	0,9949
DINCH	-	0,999	0,9869
TEHTM	0,7543	0,9941	0,9964
TBEP	0,9687	0,9994	0,9995

**Tabelle 28: Regressionskoeffizienten für die Qualifier (Verwendung externer Standards)**

Verbindung	R <sup>2</sup> im Bereich von 0 - 0,1 mg·kg <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup> im Bereich von 0,1 -10 mg·kg <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup> im Bereich von 10 -100 mg·kg <sup>-1</sup>
DIHP	0,9877	0,9994	0,9994
DEHP	0,8508	0,9997	0,9944
DINP	0,9668	0,9987	0,9986
DIDP	-	0,9922	0,9903
DPHP	0,8755	0,9953	0,9902
DIUP	0,7564	0,9986	0,997
DINA	0,9856	0,997	0,9977
DINCH	-	0,9989	0,9868
TEHTM	0,9403	0,9852	0,9959
TBEP	0,9541	0,9996	0,9994

**Tabelle 29: Regressionskoeffizienten für die Quantifier (Verwendung der Dotierung)**

Verbindung	R <sup>2</sup> bei 100-facher Verdünnung	R <sup>2</sup> bei 1000-facher Verdünnung
DIHP	0,9940	0,9832
DEHP	0,9981	0,9887
DINP	0,9908	0,9841
DIDP	0,9977	0,9900
DPHP	0,9984	0,9901
DIUP	0,9954	0,9916
DINA	0,9947	0,9909
DINCH	0,9997	0,9910
TEHTM	0,9936	0,9880
TBEP	0,9882	0,9848

**Tabelle 30: Regressionskoeffizienten für die Qualifier (Verwendung der Dotierung)**

Verbindung	R <sup>2</sup> bei 100-facher Verdünnung	R <sup>2</sup> bei 1000-facher Verdünnung
DIHP	0,9923	0,9823
DEHP	0,9937	0,9906
DINP	0,9907	0,9835
DIDP	0,9978	0,9876
DPHP	0,9987	0,9911
DIUP	0,9964	0,9948
DINA	0,9951	0,9913
DINCH	0,9990	0,9787
TEHTM	0,9933	0,9863
TBEP	0,9887	0,9868

### Wiederfindung

Zur Ermittlung der Wiederfindungsrate wurde eine Probe mit dem 100-fachen der Bestimmungsgrenze, Methanol als Blindwert, eine undotierte Feinstaub-Blankprobe, ein externer Standard, eine Probe-DOT und eine Probe-Spike analysiert. Die DOT-Probe und Spike-Probe wurden analog zu den Vorversuchen hergestellt, die eigentlichen Versuche zur Wiederfindung fanden jedoch von den Vorversuchen getrennt statt. Zur Bestimmung der Wiederfindungsrate der Extraktionsausbeute wurden verschiedene Extrahierungsverfahren getestet. Zunächst wurde die Staubmatrix im Ultraschallbad behandelt, gefolgt von zwei weiteren Extraktionen durch Schütteln: einmal für 6 Stunden und einmal für 24 Stunden.

Die Berechnung der Wiederfindung wurde analog zur GC-MS Methode nach der Formel 1) durchgeführt.

Die Zusammenfassung der Herstellung der Proben ist in Tabelle 31 eingefügt.

**Tabelle 31: Darstellung des Schemas zur Vorbereitung der Proben**

Art der Probe	Einsatz	V <sub>Val-Standard</sub>	V <sub>MeOH</sub>
MeOH	reines Methanol	-	100 µL
Blindprobe	Extraktionslösungsmittel + ISTD	-	-
Externer STD	Val-Mix [0,1 ng·µL <sup>-1</sup> ]	100 µL	-
Probe	Staub + Extraktionslösungsmittel + ISTD	-	-
Probe-DOT (10 mg·kg <sup>-1</sup> )	Staub + Extraktionslösungsmittel + ISTD + Val-Mix [100 ng·µL <sup>-1</sup> ]	10 µL	-
Probe Spike (10 mg·kg <sup>-1</sup> )	10 µL Probe + Val-Mix [1 ng·µL <sup>-1</sup> ]	10 µL	980 µL

Die Ergebnisse der Wiederfindungsrate in einem Konzentrationsbereich von 100 mg·kg<sup>-1</sup> sind in Tabelle 32 für die Quantifier aufgeführt. Die in der Tabelle dargestellten Ergebnisse geben die jeweilige Extraktionsausbeute in Prozent für die untersuchten Substanzen an. Die Extraktionsausbeuten mit dem Ultraschallbad lagen zwischen 63 % und 79 % und somit im akzeptablen Toleranzbereich. Die Extraktion mit dem Schüttler über 6 Stunden ergab Ausbeuten zwischen 75 % und 86 % damit war diese Methode effizienter als die Ultraschallextraktion. Die Ausbeuten bei der Schüttelextraktion über 24 Stunden lagen zwischen 67 % und 81 %.

Die Schüttelextraktion, insbesondere nach 6 Stunden, lieferte für viele Substanzen höhere Ausbeuten als die 15-minütige Ultraschallextraktion. Bei einigen Substanzen nahm die Ausbeute jedoch nach 24-Stunden Schütteln wieder ab. Dies könnte darauf hindeuten, dass eine längere Expositionszeit zu einer Resorption an das Material oder zu einer Zersetzung der Substanzen führte.

Um die Wiederfindungsraten mit den Werten der Qualifier zu vergleichen, sind die Extraktionsausbeuten in Tabelle 33 dargestellt. Bei der Extraktion mit dem Schüttler für 6 Stunden wurde die maximale Wiederfindung für die Qualifier erzielt. Die Werte für Quantifier und Qualifier waren insgesamt vergleichbar.

**Tabelle 32: Extraktionsausbeuten für die Quantifier der LC-ESI-MS/MS Methode**

Verbindung	Extraktion im Ultraschallbad 15 min Extraktionsausbeute / %	Extraktion im Schüttler 6 h Extraktionsausbeute / %	Extraktion im Schüttler 24 h Extraktionsausbeute / %
DIHP	67	77	69
DEHP	69	79	72
DINP	68	83	74
DIDP	71	78	75
DPHP	67	86	81
DIUP	70	75	69
DINA	63	77	70
DINCH	79	77	77
TEHTM	70	77	67
TBEP	68	76	71

**Tabelle 33: Extraktionsausbeuten für die Qualifier der LC-ESI-MS/MS Methode**

Verbindung	Extraktion im Ultraschallbad 15 min Extraktionsausbeute / %	Extraktion im Schüttler 6 h Extraktionsausbeute / %	Extraktion im Schüttler 24 h Extraktionsausbeute / %
DIHP	65	77	70
DEHP	66	79	71
DINP	66	81	72
DIDP	72	82	74
DPHP	61	76	70
DIUP	73	78	70
DINA	64	78	70
DINCH	68	78	75
TEHTM	77	65	77
TBEP	64	77	69

### Spezifität und Robustheit

Zur Bestimmung der Spezifität und Robustheit der Methode erfolgte die Probenvorbereitung analog zur Bestimmung der Wiederfindungsrate mit einer Konzentration des 100-fachen der Bestimmungsgrenze ( $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Allerdings wurden die Methodenparameter variiert. Außerdem wurden die Spezifität und Robustheit durch Verwendung unterschiedlicher Matrices überprüft. Tabelle 34 enthält einen Überblick über die gegenüber den Standardparametern geänderten Verfahrensparameter.

**Tabelle 34: Variierte Parameter zur Bestimmung der Spezifität und Robustheit**

Verfahrensparameter	Standard-Parameter	Abänderung
Extraktionszeit	15 min im Ultraschallbad	5 min im Ultraschallbad
		30 min im Ultraschallbad
		6 h an Kreisschüttler
		24 h an Kreisschüttler
Wärme des Rotations- verdampfer- Heizbad	Extraktion: 15 min im Ultra-schallbad, Aufkonzentrierung bei 50 °C und 680 mbar	45 °C bei 680 mbar
		55 °C bei 680 mbar
		60 °C bei 680 mbar
unterschiedliche Matrices	15 min im Ultraschallbad bei 50 °C und 680 mbar	1. neue Staubprobe
		2. neue Staubprobe
		3. neue Staubprobe

Die Spezifität sowie die Robustheit der angewandten Methode wurden anhand der Berechnung der relativen Standardabweichungen und daraus der Variationskoeffizienten für unterschiedliche Parameter und Matrizen ausgehend von den erhaltenen Resultaten bestimmt.

Die Ergebnisse der ermittelten Variationskoeffizienten sind in Tabelle 35 zusammengefasst. Sie enthält die Variationskoeffizienten für die Änderungen aller Verfahrensparameter außer der unterschiedlichen Matrices. Die Daten wurden für den Konzentrationsbereich von 10 mg·kg<sup>-1</sup> und nur für Quantifier und Qualifier erfasst. Die Ergebnisse für die Quantifier zeigen, dass die Variationskoeffizienten für alle Verbindungen unter 20 % lagen, mit Werten zwischen 5,6 % und 12,7 %. Auch die Variationskoeffizienten der Qualifier lagen unter 20 %, zwischen 5,5 % und 12,3 %. Die Ergebnisse der ermittelten Variationskoeffizienten unterstreichen die Spezifität der Methode bei der Bestimmung des Zielanalyten sowie ihre Robustheit, da sie auch unter variablen Bedingungen stabile Ergebnisse liefert.

Hinsichtlich der ermittelten relativen Standardabweichungen mit unterschiedlichen Staubmatrices wurde die Tabelle 36 für die Quantifier und Qualifier zusammengestellt. Die Quantifier wiesen signifikante Variationen der Variationskoeffizienten für die verschiedenen Matrices auf, wobei die VK zwischen 8,6 % und 19,1 % lagen. Die Substanzen DINCH und DPHP befanden sich außerhalb des Akzeptanzbereichs, deren Variationskoeffizienten betragen 24,2 % und 48,1 %.

Bei den Qualifiern lagen die Abweichungskoeffizienten für die akzeptablen Werte zwischen 3,8 % und 19,2 %. Wobei die Variationskoeffizienten für DPHP, DINA und DINCH außerhalb des Akzeptanzbereichs mit 48,3%, 24,8% und 21,3% lagen.

Die niedrigen Variationskoeffizienten zeigen für die Analyten, dass die Methode eine hohe Spezifität und Robustheit bei der Verwendung unterschiedlicher Matrices aufweist. Für DPHP, DINA und DINCH zeigten die höheren Variationskoeffizienten eine vergleichsweise geringere Spezifität und Robustheit der Methode. Dies bedeutet, dass die Methode bei DPHP, DINA und DINCH stärker von Matrixeffekten beeinflusst wird und bei komplexen Matrices weniger zuverlässige Ergebnisse liefert.

**Tabelle 35: Beurteilung der Robustheit und Spezifität anhand verschiedener Parameter**

Verbindung	VK / % (Quantifier)	VK / % (Qualifier)
DIHP	6,53	5,47
DEHP	5,64	5,86
DINP	6,55	6,16
DIDP	7,35	11,1
DPHP	12,6	7,62
DIUP	6,80	8,42
DINA	6,01	7,93
DINCH	7,20	7,92
TEHTM	6,94	12,3
TBEP	5,74	5,92

**Tabelle 36: Beurteilung der Robustheit und Spezifität bei unterschiedlichen Staubmatrizes**

Verbindung	VK % (Quantifier)	VK % (Qualifier)
DIHP	17,8	16,8
DEHP	19,1	19,2
DINP	9,85	3,84
DIDP	18,8	15,78
DPHP	48,1	48,3
DIUP	16,5	16,3
DINA	18,3	24,8
DINCH	24,2	21,3
TEHTM	8,45	9,89
TBEP	18,4	17,8

### 2.3.5.3 Externe Qualitätssicherung/ Ringversuche

Die folgende Tabelle 37 gibt eine Übersicht über die in den Jahren 2022/2023 durchgeführten Ringversuche des Labors Friedle:

**Tabelle 37: Übersicht der Ringversuchsergebnisse in den Jahren 2022/2023**

Jahr	Veranstalter	Matrix	Parameter	Verfahren/Method e	z-score	Wert	Einheit	Spiked level	compared to spiked level / %	assigned level	compared to assigned value / %	Bestanden	
20 21	FAPAS 12103_Lab 40	Öl	Di-(2-ethylhexyl) phthalate	GC- MS/MS	-	0,2	1,376	mg- kg <sup>-1</sup>	1,5	92	1,43	96,22	ja
20 21	FAPAS 12103_Lab 40	Öl	Benzyl butyl phthalate	GC- MS/MS	-	1,1	0,726	mg- kg <sup>-1</sup>	1	73	0,893	81,30	ja
20 21	FAPAS 12103_Lab 40	Öl	Diisobutyl phthalate	GC- MS/MS	+	0,5	1,352	mg- kg <sup>-1</sup>	1,4	97	1,26	107,30	ja
20 22	EUPT- SRM17_Lab 47	TP	Captan	GC- MS/MS	-	0,6	0,147	mg- kg <sup>-1</sup>			0,172	85,47	ja
20 22	EUPT- SRM17_Lab 47	TP	Chlorothalonil	GC- MS/MS	-	0,3	0,139	mg- kg <sup>-1</sup>			0,151	92,05	ja
20 22	EUPT- SRM17_Lab 47	TP	Cyromazin	LC- MS/MS	+	1	0,194	mg- kg <sup>-1</sup>			0,154	125,97	ja
20 22	EUPT- SRM17_Lab 47	TP	Dithiocarbamat e ber. als CS2	Headsp ace GC-MS	-	0,6	0,159	mg- kg <sup>-1</sup>			0,187	85,03	ja
20 22	EUPT- SRM17_Lab 47	TP	Dodine	LC- MS/MS	-	0,4	0,091	mg- kg <sup>-1</sup>			0,1	91,00	ja
20 22	EUPT- SRM17_Lab 47	TP	Emamectin B1a	LC- MS/MS	-	1,5	0,029	mg- kg <sup>-1</sup>			0,046	63,04	ja

Jahr	Veranstalter	Matrix	Parameter	Verfahren/Method e		z-score	Wert	Einheit	Spiked level	compared to spiked level / %	assigned level	compared to assigned value / %	Bestanden
20 22	EUPT- SRM17_Lab 47	TP	Folpet	GC- MS/MS	+	0,5	0,282	mg- kg <sup>-1</sup>			0,249	113,25	ja
20 22	EUPT- SRM17_Lab 47	TP	Phthalimid	GC- MS/MS	+	0,6	0,113	mg- kg <sup>-1</sup>			0,098	115,31	ja
20 22	EUPT- SRM17_Lab 47	TP	Pymetrozin	LC- MS/MS	+	1,4	0,203	mg- kg <sup>-1</sup>			0,15	135,33	ja
20 22	EUPT- SRM17_Lab 47	TP	THPI	GC- MS/MS	+	0,3	0,631	mg- kg <sup>-1</sup>			0,59	106,95	ja
20 22	EUPT- SRM17_Lab 47	TP	Bifenazat (Summe)	LC- MS/MS	+	0,2	0,313	mg- kg <sup>-1</sup>			0,296	105,74	ja
20 22	EUPT- SRM17_Lab 47	TP	Chloridazon- desphenyl	LC- MS/MS	+	0,9	0,074	mg- kg <sup>-1</sup>			0,061	121,31	ja
20 22	EUPT- SRM17_Lab 47	TP	ETU	Headsp ace GC-MS	-	1,5	0,039	mg- kg <sup>-1</sup>			0,063	61,90	ja
20 22	EUPT- SRM17_Lab 47	TP	Formetanat-HCl	LC- MS/MS	-	0,2	0,831	mg- kg <sup>-1</sup>			0,873	95,19	ja
20 22	EUPT- SRM17_Lab 47	TP	Maleinsäurehyd razid	LC- MS/MS	-	0,6	0,463	mg- kg <sup>-1</sup>			0,544	85,11	ja
20 22	EUPT- SRM17_Lab 47	TP	Oxymatrin	LC- MS/MS	+	2,2	0,308	mg- kg <sup>-1</sup>			0,198	155,56	nein
20 22	EUPT- SRM17_Lab 47	TP	2,4-DNOP (freies Phenol)	LC- MS/MS	+	1,5	0,077	mg- kg <sup>-1</sup>	0,05 6	137,5 0			ja
20 22	EUPT- SRM17_Lab 47	TP	Meptyldinocap Summe	LC- MS/MS	-	0,2	0,159	mg- kg <sup>-1</sup>	0,16 9	94,08			ja
20 22	EUPT-FV- SM14_Lab007	TP	8- Hydroxyquinolin	LC- MS/MS			ja				ja		ja
20 22	EUPT-FV- SM14_Lab007	TP	Aclonifen	LC- MS/MS			ja				ja		ja
20 22	EUPT-FV- SM14_Lab007	TP	Bifenazat / Bifenazat-diazin	LC- MS/MS			ja				ja		ja
20 22	EUPT-FV- SM14_Lab007	TP	Captan	GC- MS/MS			ja				ja		ja
20 22	EUPT-FV- SM14_Lab007	TP	Chlorthalonil	GC- MS/MS			ja				ja		ja
20 22	EUPT-FV- SM14_Lab007	TP	Cyflumetofen	LC- MS/MS			ja				ja		ja
20 22	EUPT-FV- SM14_Lab007	TP	Cyhalofop butyl	GC- MS/MS			ja				ja		ja
20 22	EUPT-FV- SM14_Lab007	TP	Fonicamid	LC- MS/MS			ja				ja		ja
20 22	EUPT-FV- SM14_Lab007	TP	Folpet	GC- MS/MS			ja				ja		ja

Jahr	Veranstalter	Matrix	Parameter	Verfahren/Method e		z-score	Wert	Einheit	Spiked level	compared to spiked level / %	assigned level	compared to assigned value / %	Bestanden
20 22	EUPT-FV- SM14_Lab007	TP	Formetanat	LC- MS/MS			ja				ja		ja
20 22	EUPT-FV- SM14_Lab007	TP	Mefentriflucona zol	LC- MS/MS			ja				ja		ja
20 22	EUPT-FV- SM14_Lab007	TP	Oxadiargyl	LC- MS/MS			ja				ja		ja
20 22	EUPT-FV- SM14_Lab007	TP	Oxyfluorfen	GC- MS/MS			ja				ja		ja
20 22	EUPT-FV- SM14_Lab007	TP	Pencycuron	LC- MS/MS			ja				ja		ja
20 22	EUPT-FV- SM14_Lab007	TP	Penflufen	LC- MS/MS			ja				ja		ja
20 22	EUPT-FV- SM14_Lab007	TP	Permethrin	GC- MS/MS			ja				ja		ja
20 22	EUPT-FV- SM14_Lab007	TP	Propamocarb	LC- MS/MS			ja				ja		ja
20 22	EUPT-FV- SM14_Lab007	TP	Pymetrozin	LC- MS/MS			ja				ja		ja
20 22	EUPT-FV- SM14_Lab007	TP	Pyraclostrobin	LC- MS/MS			ja				ja		ja
20 22	EUPT-FV- SM14_Lab007	TP	Pyridat	LC- MS/MS			ja				ja		ja
20 22	EUPT-FV- SM14_Lab007	TP	Spirotetramat	LC- MS/MS			ja				ja		ja
20 22	EUPT-FV- SM14_Lab007	TP	Triazophos	GC- MS/MS			ja				ja		ja
20 22	FAPAS_19331 _Lab 13	APF	Aclonifen	LC- MS/MS	-	0,2	92	µg· kg <sup>-1</sup>	140	65,71	95,6	96,23	ja
20 22	FAPAS_19331 _Lab 13	APF	Aldicarb-sulfon (Aldoxycarb)	LC- MS/MS	+	0,2	69	µg· kg <sup>-1</sup>	70	98,57	66,4	103,92	ja
20 22	FAPAS_19331 _Lab 13	APF	Benalaxyl	LC- MS/MS	+	0,3	52	µg· kg <sup>-1</sup>	60	86,67	48,6	107,00	ja
20 22	FAPAS_19331 _Lab 13	APF	Bifenthrin (Summe der Isomere)	GC- MS/MS	+	0,6	139	µg· kg <sup>-1</sup>	150	92,67	123	113,01	ja
20 22	FAPAS_19331 _Lab 13	APF	Buprofezin	GC- MS/MS	+	0,2	103	µg· kg <sup>-1</sup>	140	73,57	99,3	103,73	ja
20 22	FAPAS_19331 _Lab 13	APF	Diphenylamin	GC- MS/MS	-	0,3	43	µg· kg <sup>-1</sup>	80	53,75	46,2	93,07	ja
20 22	FAPAS_19331 _Lab 13	APF	Fenvalerat (Summe)	GC- MS/MS	+	0,6	47	µg· kg <sup>-1</sup>	50	94,00	41,9	112,17	ja
20 22	FAPAS_19331 _Lab 13	APF	Fluvalinat (tau)	GC- MS/MS	+	0,7	68	µg· kg <sup>-1</sup>	70	97,14	59,3	114,67	ja

Jahr	Veranstalter	Matrix	Parameter	Verfahren/Method e		z-score	Wert	Einheit	Spiked level	compared to spiked level / %	assigned level	compared to assigned value / %	Bestanden
20 22	FAPAS_19331 _Lab 13	APF	Imidacloprid	LC- MS/MS	-	0,4	36	µg· kg <sup>-1</sup>	40	90,00	39,4	91,37	ja
20 22	FAPAS_19331 _Lab 13	APF	Methidathion	GC- MS/MS	+	0,2	52	µg· kg <sup>-1</sup>	60	86,67	49,7	104,63	ja
20 22	FAPAS_19331 _Lab 13	APF	Oxadiazon	GC- MS/MS	-	0,4	51	µg· kg <sup>-1</sup>	80	63,75	55,8	91,40	ja
20 22	FAPAS_19331 _Lab 13	APF	Pyrimethanil	LC- MS/MS	+	0,2	42	µg· kg <sup>-1</sup>	50	84,00	40	105,00	ja
20 22	FAPAS_19331 _Lab 13	APF	Quintozen	GC- MS/MS	-	0,6	28	µg· kg <sup>-1</sup>	60	46,67	32,4	86,42	ja
20 22	FAPAS_19331 _Lab 13	APF	Spirotetramat	LC- MS/MS	0		170	µg· kg <sup>-1</sup>	200	85,00	170	100,00	ja
20 22	FAPAS_19331 _Lab 13	APF	Spirotetramat- enol (als Spirotetramat)	LC- MS/MS			12	µg· kg <sup>-1</sup>			not set		-
20 22	FAPAS_19332 _Lab 2	KT	Bifenthrin (Summe der Isomere)	GC- MS/MS	+	0,7	131	µg· kg <sup>-1</sup>	150	87,33	113	115,93	ja
20 22	FAPAS_19332 _Lab 2	KT	Chlorpyrifos- Ethyl	GC- MS/MS	+	0,5	35	µg· kg <sup>-1</sup>	40	87,50	33,4	104,79	ja
20 22	FAPAS_19332 _Lab 2	KT	Cypermethrin	GC- MS/MS	+	0,7	122	µg· kg <sup>-1</sup>	140	87,14	105	116,19	ja
20 22	FAPAS_19332 _Lab 2	KT	DDD-pp	GC- MS/MS	+	1,6	50	µg· kg <sup>-1</sup>	50	100,0 0	36,9	135,50	ja
20 22	FAPAS_19332 _Lab 2	KT	Dimethoat	LC- MS/MS	+	0,2	47	µg· kg <sup>-1</sup>	50	94,00	45	104,44	ja
20 22	FAPAS_19332 _Lab 2	KT	Endosulfan- sulfat	GC- MS/MS	+	0,2	52	µg· kg <sup>-1</sup>	60	86,67	49,3	105,48	ja
20 22	FAPAS_19332 _Lab 2	KT	Fenpropathrin	GC- MS/MS	+	0,8	57	µg· kg <sup>-1</sup>	60	95,00	48,8	116,80	ja
20 22	FAPAS_19332 _Lab 2	KT	HCH-G Lindan	GC- MS/MS	+	0,1	62	µg· kg <sup>-1</sup>	70	88,57	61,1	101,47	ja
20 22	FAPAS_19332 _Lab 2	KT	Imidacloprid	LC- MS/MS	-	0,2	62	µg· kg <sup>-1</sup>	70	88,57	64,4	96,27	ja
20 22	FAPAS_19332 _Lab 2	KT	Malathion	GC- MS/MS	+	0,3	71	µg· kg <sup>-1</sup>	80	88,75	66	107,58	ja
20 22	FAPAS_19332 _Lab 2	KT	Phosalon	GC- MS/MS	+	0,3	73	µg· kg <sup>-1</sup>	80	91,25	69	105,80	ja
20 22	FAPAS_19332 _Lab 2	KT	Pirimiphos- methyl	GC- MS/MS	+	0,1	81	µg· kg <sup>-1</sup>	90	90,00	79,2	102,27	ja

## 2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse Teilabschnitt a

In Tabelle 38 bis Tabelle 42 sind die Ergebnisse des Teilabschnitts a zusammengefasst. Hierzu wurden die Verteilung der Messwerte sowie der Mittelwert, der geometrische Mittelwert, der Median und die 95/90/75/25/10-% Perzentile bestimmt. Alle Mittelwerte und Min/Max Werte wurden ohne Werte < BG bestimmt. Die Perzentile wurden für alle Werte bestimmt, wobei zwischen <BG und <NWG unterschieden wurde.

### 2.4.1 Ergebnisse GC-MS

**Tabelle 38: Zusammenfassung der Ergebnisse der GC-MS der Analyten 1 - 10**

Substanzen	DMP	DEP	n-DBP	DIBP	BBP	DcHP	DIHP	DEHP	DINP	DIDP
Anzahl Messwerte	406	406	406	406	406	406	406	406	406	406
Werte > NWG [%]	82	100	100	100	100	2	61	100	100	100
Anzahl > NWG	331	406	406	406	404	10	248	406	406	404
Werte > BG [%]	47	99	100	100	99	1	51	100	100	99
Anzahl > BG	191	401	406	406	403	5	207	406	406	400
Mittelwert [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]*	0,42	1,18	9,93	8,75	12,65	1,04	48,13	162,45	228,55	20,19
Geo.Mittel [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]*	0,23	0,59	5,41	4,03	1,91	0,86	5,22	72,95	100,31	12,20
Min-Wert [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	< BG	0,53	0,59	< BG	<NWG	<NWG	2,68	2,24	0,45
Max-Wert [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	11,07	85,44	213,25	588,58	826,78	2,11	1604,07	4080,59	6883,23	328,39
95%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	0,65	2,84	30,75	20,97	64,64	<NWG	130,69	649,33	842,17	60,65
90%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	0,36	2,08	20,23	13,04	16,81	<NWG	40,34	314,76	481,59	42,97
75%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	0,19	1,16	9,20	6,27	3,95	<NWG	2,91	126,74	204,89	23,11
Median [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	< BG	0,52	4,80	3,38	1,48	<NWG	0,34	61,15	88,14	12,51
25%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	< BG	0,29	2,96	2,25	0,63	<NWG	<NWG	35,24	46,89	6,56
10%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	0,16	1,77	1,57	0,29	<NWG	<NWG	21,06	27,65	2,99

\* Nur für Werte >BG bestimmt

**Tabelle 39: Zusammenfassung der Ergebnisse der GC-MS der Analyten 10 - 20**

Substanzen	DPHP	DIUP	DBA	DEHA	DINA	DEHAz	DEHS	ATBC	DEHT	DINCH
Anzahl Messwerte	406	406	406	406	406	406	406	406	406	406
Werte > NWG [%]	100	11	9	96	2	3	89	100	100	99
Anzahl > NWG	406	43	37	390	7	12	363	406	406	401
Werte > BG [%]	100	8	7	93	1	1	78	100	100	98
Anzahl > BG	406	34	28	378	4	6	316	406	406	399
Mittelwert [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]*	10,29	3,82	1,85	1,78	1,15	0,17	3,86	10,67	549,82	55,01
Geo.Mittel [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]*	6,81	1,49	0,41	0,82	1,06	0,16	0,77	4,43	217,85	13,58
Min-Wert [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	0,43	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	0,21	4,51	<NWG
Max-Wert [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	148,62	62,25	25,74	28,43	1,68	0,32	265,58	1425,63	14669,73	3196,64
95%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	28,87	1,01	0,20	6,20	<NWG	< BG	11,86	19,89	2180,31	155,79
90%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	22,29	<BG	<NWG	3,43	<NWG	< BG	4,97	14,73	1160,42	77,40
75%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	11,42	<NWG	<NWG	1,55	<NWG	<NWG	1,31	8,33	520,78	29,19
Median [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	6,52	<NWG	<NWG	0,66	<NWG	<NWG	0,33	4,45	204,05	11,31
25%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	3,90	<NWG	<NWG	0,30	<NWG	<NWG	0,11	2,28	84,96	5,42
10%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	2,40	<NWG	<NWG	0,14	<NWG	<NWG	<NWG	1,44	46,12	2,41

\* Nur für Werte >BG bestimmt

**Tabelle 40: Zusammenfassung der Ergebnisse der GC-MS der Analyten 20 - 30**

Substanzen	TEHTM	TBP	TCEP	TCPP	TPP	TBEP	DPEHP	TEHP	MX	MK
Anzahl Messwerte	406	406	406	406	406	406	406	406	406	406
Werte > NWG [%]	100	31	68	100	95	97	91	21	2	5
Anzahl > NWG	406	125	275	405	384	394	368	85	7	22
Werte > BG [%]	100	11	40	100	85	93	74	13	1	3
Anzahl > BG	405	44	163	405	345	379	301	52	3	11
Mittelwert [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]*	3,87	0,22	0,59	3,16	0,55	11,24	2,13	0,93	5,01	4,50
Geo.Mittel [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]*	2,10	0,18	0,23	1,73	0,29	1,12	0,27	0,28	0,64	0,34
Min-Wert [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<BG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG
Max-Wert [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	208,71	0,78	46,85	107,55	32,08	2446,85	516,47	18,90	14,75	47,20
95%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	10,48	0,17	0,49	8,93	1,06	18,46	0,78	0,22	<NWG	<NWG
90%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	6,30	0,10	0,32	5,43	0,69	8,60	0,53	0,12	<NWG	<NWG
75%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	3,31	< BG	0,15	2,77	0,38	2,55	0,31	<NWG	<NWG	<NWG
Median [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	1,96	<NWG	<BG	1,60	0,21	0,77	0,18	<NWG	<NWG	<NWG
25%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	1,19	<NWG	<NWG	0,94	0,12	0,31	< BG	<NWG	<NWG	<NWG
10%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	0,73	<NWG	<NWG	0,61	< BG	0,14	< BG	<NWG	<NWG	<NWG

\* Nur für Werte >BG bestimmt

**Tabelle 41: Zusammenfassung der Ergebnisse der GC-MS der Analyten 30 - 35**

Substanzen	AHTN	HHCB	HHCB-Lacton	OTNE (Handelsname Iso E Super)	DnHP
Anzahl Messwerte	406	406	406	406	406
Werte > NWG [%]	40	68	83	100	10
Anzahl > NWG	162	275	338	404	42
Werte > BG [%]	19	48	73	97	6
Anzahl > BG	77	193	297	395	23
Mittelwert [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]*	0,27	0,79	0,55	3,38	0,47
Geo.Mittel [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]*	0,19	0,30	0,35	0,99	0,33
Min-Wert [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG
Max-Wert [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	2,72	44,31	7,90	101,67	1,73
95%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	0,22	1,10	1,53	14,81	0,13
90%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	0,15	0,53	0,90	6,82	< BG
75%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	< BG	0,22	0,43	1,91	< NWG
Median [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	< NWG	< BG	0,22	0,74	< NWG
25%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	< NWG	< NWG	< BG	0,35	< NWG
10%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	< NWG	< NWG	< NWG	0,21	< NWG

\* Nur für Werte >BG bestimmt

## 2.4.2 Ergebnisse LC-ESI-MS/MS

**Tabelle 42: Zusammenfassung der Ergebnisse der LC-ESI-MS/MS**

Substanzen	DIHP	DEHP	DINP	DIDP	DPHP	DIUP	DINA	DINCH	TEHTM	TBEP
Anzahl Messwerte	406	406	406	406	406	406	406	406	406	406
Werte > NWG [%]	98	100	100	100	100	19	9	99	100	100
Anzahl > NWG	397	406	406	406	406	78	35	402	405	406
Werte > BG [%]	93	100	100	99	100	6	3	97	98	98
Anzahl > BG	379	406	406	403	406	25	11	394	397	398
Mittelwert [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]*	17,37	102,87	244,80	15,76	9,89	4,15	0,83	46,19	3,19	5,16
Geo.Mittel [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]*	1,29	58,77	117,02	10,44	6,54	2,36	0,76	14,13	1,89	1,00
Min-Wert [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	1,10	6,92	0,47	0,42	<NWG	<NWG	<BG	<NWG	<NWG
Max-Wert [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	565,99	1373,69	4180,86	126,39	192,60	37,88	1,58	1734,07	119,58	471,44
95%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	99,36	407,68	998,70	47,06	27,71	6,83	1,19	147,65	8,59	17,16
90%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	32,04	237,78	627,92	35,65	20,59	< BG	< NWG	68,40	5,38	7,05
75%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	3,10	103,54	266,76	18,61	11,29	< NWG	< NWG	26,99	2,74	2,34
Median [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	0,61	54,68	98,56	10,31	6,23	< NWG	< NWG	10,98	1,72	0,74
25%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	0,26	30,43	50,96	5,59	3,62	< NWG	< NWG	6,07	1,14	0,33
10%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	0,14	17,14	29,09	3,23	2,33	< NWG	< NWG	3,63	0,68	0,19

\* Nur für Werte >BG bestimmt

### 2.4.3 Kurzzusammenfassung der Ergebnisse aus Teilabschnitt a

Die Bewertung und Diskussion der Ergebnisse aus Teilabschnitt a werden zusammen mit den Ergebnissen aus Teilabschnitt b in Kapitel 4 erörtert.

#### Erfolgte Arbeitsschritte aus Teilabschnitt a

- ▶ Die Vorversuche wurden erfolgreich durchgeführt und ein Lösungsmittelgemisch Aceton:n-Hexan (1:1) für den Teilabschnitt a wurde erarbeitet
- ▶ Es wurde erfolgreich die GC-MS Standardmethode für die Analyten validiert
- ▶ Die Methode für die LC-ESI-MS/MS wurde validiert und akzeptiert
- ▶ Die Staubproben wurden erfolgreich verbraucht und für die Analyse für die GC-MS und LC-ESI-MS/MS präpariert
- ▶ Alle 406 Staubproben konnten für die Target-Analyten erfolgreich analysiert und diese quantifiziert werden
- ▶ Für die Ergebnisse wurden die statistischen Kenngrößen Median, geometrisches Mittel, Mittelwert und die Perzentile bestimmt

## 3 Teilabschnitt b: Suspected-/Non-Target Screening

Teilabschnitt b umfasst die Charakterisierung des Stoffspektrums in Hausstäuben durch ein Suspected-Target Screening bzw. die Identifizierung neuer relevanter Schadstoffe im Hausstaub durch ein Non-Target Screening.

### 3.1 Literaturrecherche

Im Rahmen der Deutschen Umweltstudie zur Gesundheit von Erwachsenen, GerES VI (2023–2024) werden aktuelle Daten zur Umweltbelastung der erwachsenen Bevölkerung erhoben.

Die Gesamtheit aller nicht-genetischen, endogenen wie exogenen Umwelteinflüsse, denen ein Individuum lebenslang ausgesetzt ist, ist das Exposom. Das Exposom repräsentiert die Summe aller lebenslangen Veränderungen der menschlichen Physiologie und Pathophysiologie durch Umweltfaktoren. Der Begriff „Exposom“ wurde erstmals im Jahr 2005 von Christopher P. Wild publiziert und im Detail beschrieben (Wild et al. 2005).

Einen Umweltrisikofaktor für die menschliche Gesundheit stellt die Exposition mit chemischen Schadstoffen dar, wobei die Exposition über unterschiedliche Umweltmedien wie Wasser, Luft, Boden, Staub und Lebensmitteln erfolgen kann.

#### 3.1.1 Hausstaub als relevanter Parameter für die Exposition in Innenräumen

Hausstaub ist ein Sammelbecken für mittel- bis schwerflüchtige Stoffe und hat damit für diese Substanzen zur Untersuchung des Exposoms in Innenräumen eine wichtige Indikatorfunktion. Unter ungünstigen Bedingungen kann Hausstaub auch eine Quelle für die korporale Belastung mit diesen Stoffen z.B. über den inhalativen oder den oralen (bei kleineren Kindern) Aufnahmepfad darstellen. Auch wenn der Aufnahmemechanismus noch nicht genau quantifizierbar ist, konnten solche Effekte in Forschungsvorhaben nachgewiesen werden (UBA GerES VI, 2023).

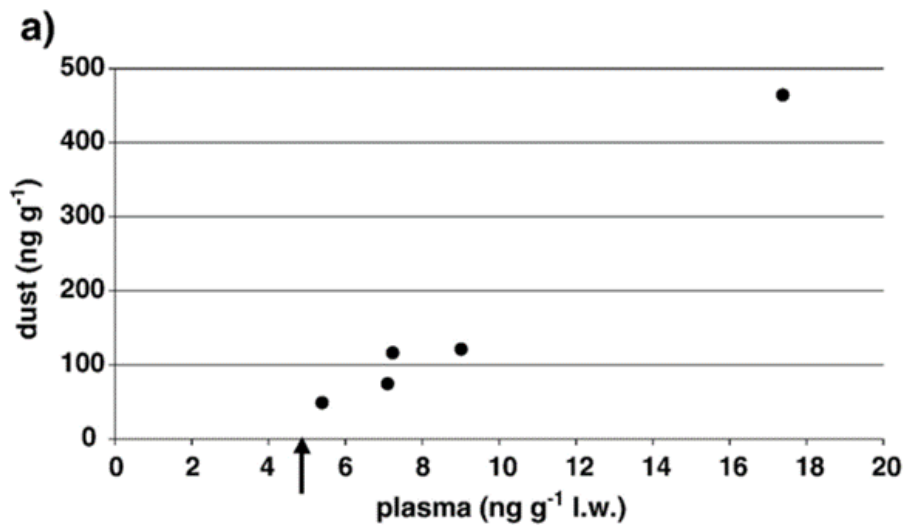
So konnte im Rahmen der Pilotstudie GerES IV festgestellt werden, dass die Exposition von Kindern gegenüber Pyrethroiden u.a. durch die Verwendung von Bioziden in Innenräumen zu Hause beeinflusst wird. Dabei konnte eine signifikante Korrelation zwischen Permethrin im Hausstaub und den Metabolitenkonzentrationen im Urin beobachtet werden. Daher scheint es wahrscheinlich, dass die Aufnahme von Hausstaub zur Exposition von Kindern beiträgt (Becker et al. 2006).

Die Metastudie von Lanphear et al. (1998) umfasst 18 epidemiologische Studien zur Korrelation von Blei im Hausstaub und im Blutserum von Kindern, davon wurden 12 Studien als auswertbar erachtet. Dabei wurde ein starker Zusammenhang zwischen erhöhten Leveln von Blei im Staub und Blut gefunden. Der Aufnahmeweg wird dabei durch Hand zu Mund Aktivität bei Kindern postuliert. Es wurde keine einheitliche Methodik der Staubprobenahme angewandt.

Stapleton et al. (2012) untersuchten PBDE (PolyBromierteDiphenylEther) in Wischproben von Oberflächen, Hausstaubproben von Innenräumen und korrelieren den Gehalt mit den Blutgehalten der Bewohner\*innen. Es wurde eine Korrelation zwischen dem Penta-BDE im Staub / auf den Wischtüchern und im Blut gefunden. Eine Aufnahme von PBDE's durch Hand zu Mund Aktivität wird aufgrund der Korrelation als wahrscheinlich eingestuft. Die Studie umfasste n = 83 Kinder aus variablen Haushalten in North Carolina USA.

Karlsson et al. (2007) haben sich in einer Studie mit der Frage nach einer Korrelation zwischen den Gehalten an BDE (BromierteDiphenylEther) in Staub, Luft und Blutplasma in Schweden anhand von 5 Haushalten befasst. Dabei wurde ein Zusammenhang zwischen der BDE-Summe im Hausstaub und im Blutplasma gefunden. Es wurde kein Zusammenhang bezüglich der Hauseigenschaften wie Bodenmaterial und Nutzung von elektrischen Geräten gefunden.

**Abbildung 4: Korrelation zwischen Hausstaubgehalt und Blutplasmagehalt**



Quelle: nach Karlsson et al. 2007

Johnson et al. (2013) haben einen möglichen Zusammenhang zwischen der Exposition durch bromierte Flammschutzmittel (PolyBromierteDiphenylEther, PBDE) im Hausstaub und dem Hormonhaushalt von Männern untersucht. Dabei wurden Hinweise auf eine Korrelation zwischen der Staubkonzentration von PBDE's in Innenräumen und einem veränderten Hormonvorkommen bei Männern gefunden. Die Studiengröße betrug  $n = 38$  ( $n = 62$  bei PentaBDE). Die Probanden wurden aus Paaren, welche wegen Unfruchtbarkeit in Behandlung waren, ausgewählt.

Das BfR und UBA empfehlen 2008, den Einsatz von Organozinnverbindungen in Verbraucherprodukten weiter zu begrenzen (BfR und UBA, 2008). Über eine Expositionsabschätzung wurde festgestellt, dass die Ausschöpfung des TDI durch die Aufnahme eines Kleinkindes im typischen (=mittleren) Fall mit 2 % als gering anzusetzen ist. Bei worst case-Annahmen wird der TDI jedoch zu 78 % ausgeschöpft. Die Aufnahme von Hausstaub kann bei Kleinkindern daher zu einer hohen Auslastung des TDI führen.

Fromme et al. (2014) untersuchten in einer Studie Organophosphorverbindungen in Raumluft- und Staubproben aus 63 Kindertagesstätten in Deutschland sowie den Urin von 312 Kindern im Alter zwischen 22 und 80 Monaten, die diese Einrichtungen regelmäßig besuchten. Dabei wurde eine signifikante Korrelation zwischen den Staubkonzentrationen von Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP) und Tri-(2-butoxyethyl)phosphat (TBEP) sowie den jeweiligen Metabolitenkonzentrationen im Urin beobachtet. Insgesamt zeigt unsere Studie, dass Kindertagesstätten Innenräume sind, die zur Exposition mit Organophosphorverbindungen beitragen.

### 3.1.2 Screeningverfahren zur Identifizierung von relevanten Schadstoffen im Hausstaub

Zur Identifizierung von relevanten Schadstoffen im Hausstaub werden wie in der Umweltanalytik allgemein verschiedene Strategien eingesetzt, um Substanzen in Proben zu identifizieren und zu quantifizieren. Dabei unterscheiden sich Target-Screening, Suspected-Target-Screening und Non-Target-Screening hinsichtlich ihrer Zielsetzung, Methodik und Flexibilität.

#### 3.1.2.1 Target-Screening

Die zur Verfügung stehende Literatur zeigt, dass das Target-Screening (Zielgerichtete Untersuchung) die bis in die 2010er Jahre die am häufigsten verwendete Methode war, bei der spezifisch bekannte Substanzen anhand vordefinierter Analyten identifiziert und quantifiziert werden. Hierbei werden

standardisierte Methoden, Referenzmaterialien und bekannte Spezifikationen genutzt, um genau die Substanzen nachzuweisen, für die man bereits Referenzdaten besitzt. Diese Strategie ist hoch sensitiv und präzise, eignet sich jedoch nur für die Analyse vordefinierter Verbindungen. Sie ist ideal, wenn die zu untersuchenden Schadstoffe bereits bekannt sind oder es Verdachtsmomente aus Marktstudien gibt und eine hohe Nachweisempfindlichkeit erforderlich ist.

### 3.1.2.2 Suspected-Target-Screening

Im Gegensatz dazu steht das Suspected-Target-Screening (Verdacht auf bestimmte Substanzen). Hierbei werden Proben auf eine vordefinierte Gruppe von Substanzen untersucht, die aufgrund von vorherigen Hinweisen, Umweltfaktoren oder bekannten Kontaminationsquellen vermutet werden. Es handelt sich um eine erweiterte Form des Target-Screenings, bei der man auf bekannte, aber noch nicht vollständig quantifizierte oder charakterisierte Verbindungen fokussiert. Bei diesem Verfahren werden die aus der Probe erhaltenen Informationen mit einem Referenzstandard abgeglichen und eine Liste von Identifikationskriterien erstellt, wie z. B. Retentionszeit, Vorläufer-Ion, Summenformel oder MS/MS-Spektren.

### 3.1.2.3 Non-Target-Screening

Um auch Substanzen identifizieren zu können bezüglich deren Vorkommen bisher kein Verdacht besteht, wurden Screeningverfahren entwickelt, um die "Nadel im Heuhaufen" zu finden (Braeuning et al. 2016). Das Non-Target-Screening (Nicht-Zielgerichtete Untersuchung) ist die flexibelste und umfassendste Strategie. Hierbei werden Proben ohne vorherige Annahmen auf alle vorhandenen Substanzen analysiert. Ziel ist es, unbekannte oder unerwartete Verbindungen zu entdecken, die in den Umweltmedien vorhanden sind.

Bei der Untersuchung von Staubinhaltsstoffen mittels GC war immer schon ein Non-Target-Screening möglich. Die Nachweisverfahren für Umweltschadstoffe in Umweltmedien haben in den späten 1960er Jahren bedeutende Fortschritte gemacht, insbesondere durch die Entwicklung der Gaschromatographie in Kombination mit der Elektroneneinfangdetektion (GC/ECD). Ihre hohe Empfindlichkeit und Selektivität für chlorierte Verbindungen ermöglichte chlorierte Chemikalien wie DDT auch als „Nadel im Heuhaufen“ in verschiedensten Umweltmedien nachzuweisen, was zu einer Regulierung von DDT bereits in den frühen 1970er Jahren führte.

Mit der Verfügbarkeit der Kopplung von GC und Massenspektrometrie in der Routineanalytik in den 1990er Jahren war es bereits möglich Non-Target-Screening durchzuführen, indem die Massenspektren unbekannter Peaks im TIC analysiert und mit denen von Referenzbibliotheken verglichen wurden. Auf diese Weise wurde bereits in den 1990er Jahren das Flammschutzmittel (Tris(2-chlorethyl)phosphat) als relevanter Schadstoff in Innenräumen entdeckt (Ingerowski et al. 1998) und in Folge dessen die Belastung in Innenräumen in einer Interlaborstudie untersucht (Ingerowski et al. 2001).

Mit der Einführung der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie gekoppelt mit Tandem-Massenspektrometrie (HPLC-MS/MS) Anfang der 2000er Jahre konnten zahlreiche Substanzen erfasst werden, die sich zuvor über die Gaschromatographie nicht nachweisen ließen. Hier wurden beispielsweise in der Lebensmittelüberwachung umfangreiche Screenings entwickelt, die durch hohe Sensitivität, Selektivität und Präzision die simultane Erfassung von über 500 Bioziden möglich macht. Solche Verfahren wurden jedoch bislang noch nicht systematisch zur Erfassung von Staubinhaltsstoffen angewendet.

Bei dieser Analyse wird das System auf die spezifische Detektion vordefinierter Substanzen eingestellt. Hierbei kommen meist Multiple Reaction Monitoring (MRM)-Modi zum Einsatz, bei denen das Massenspektrometer auf bestimmte Massenübergänge zwischen Vorstufen- und

Fragmentationen eingestellt ist, so dass ein Non-Target-Screening mittels HPLC-MS-MS praktisch nicht möglich ist.

Erst mit der breiteren Verfügbarkeit hochauflösender Massenspektrometrie (HRMS) mit HPLC-Kopplung und komplexere Datenanalyseverfahren Mitte der 2010er Jahre wurde ein Non-Target-Screening auch mit der HPLC möglich. Solche hochauflösende Massenspektrometer (HRMS), wie Orbitrap- oder Time-of-Flight (QqTOF-MS)-Geräte bieten die Möglichkeit, eine exakte Massenbestimmung mit hoher Massengenauigkeit durchzuführen. Sie erfassen alle Signale in einem breiten Massenbereich, ohne vorher festgelegte Massenübergänge, so dass die Detektion unbekannter Substanzen anhand ihrer genauen Masse und Fragmentierungsmuster ermöglicht wird.

### 3.1.3 Aktuelle Literatur

Für Teilabschnitt b wurde eine Literaturrecherche durchgeführt, um eine Übersicht über die aktuelle Literatur von verschiedenen Screening-Methoden zu gewinnen. Die initiale Suche erfolgte mit einem Suchbegriff, der aus signalgebenden Schlüsselwörtern entwickelt wurde. Die Suchbegriffe wurden sowohl in englischer als auch in deutscher Sprache formuliert und in die folgenden deutsch- und englischsprachigen Online-Literaturdatenbanken eingegeben:

1. Academia, SciFinder,
2. Google Scholar,
3. ACS Publications,
4. Pubmed

Im Vorfeld der Recherche wurden spezifische Kriterien hinsichtlich Publikationszeitraum, Sprache und Impact Factor festgelegt. Die Auswahl der Literatur erfolgte ausschließlich unter Berücksichtigung von Veröffentlichungen, die im Zeitraum von 2016 bis 2024 publiziert wurden. Dadurch konnte sichergestellt werden, dass die Erkenntnisse zum Forschungsthema auf dem aktuellen Stand sind.

Im Jahr 2023 wurde ein Review von Manz et al. veröffentlicht, der eine Übersicht der aktuellsten Studien der letzten Jahre zeigt, in denen sowohl Suspect-Target Screening- und Non-Target-Screening-Analysemethoden zur Charakterisierung und Detektion von chemischen Substanzen im Exposom angewendet wurden. Die in den von Manz et al. vorgestellten Studien angewandten Screening Methoden wurden in verschiedenen Umweltmedien wie Wasser, Luft, Boden, Staub, Lebensmitteln sowie Verbraucherprodukten und Humanproben durchgeführt.

Besonders bei Staubproben wurden mit Hilfe von hochauflösender Massenspektrometrie (HRMS) zahlreiche Chemikalien identifiziert. So enthielten Innenstaubproben sowohl mit LC-HRMS als auch mit GC-HRMS analysierte Proben eine Vielzahl an Substanzen, darunter PFAS, Parabene, Nikotin, Organophosphat-Dünger, PAHs, halogenierte Verbindungen sowie eine breite Palette an Weichmachern, Duftstoffen, Pestiziden, illegalen Drogen und Inhaltsstoffen in Körperpflegeprodukten (Tian et al. 2016; Rager et al. 2016; Ouyang et al. 2017; Moschet et al. 2018; Kim et al. 2022).

Weiterhin wurden in Staubproben auch unerwartete und neu auftretende Chemikalien entdeckt, wie chlorierte PFOS-Vorläufer, UV-Absorber, Phthalimide sowie diverse organische Verbindungen, die bisher kaum in Staubanalysen berücksichtigt wurden (Zhang et al., 2019; Castro et al., 2019; Newton et al., 2020).

In der Studie von Rager et al., 2016 wurden beispielsweise über eine Kombination von Suspect-Target-Screening und anschließendem Target-Screening über LC-TOF/MS insgesamt 33 chemische Stoffe in den Staubproben durch Übereinstimmung von Formel und Retentionszeit bestätigt; fast die Hälfte davon scheint in der bislang veröffentlichten Literatur nicht mit Hausstaub in Verbindung

gebracht worden zu sein. Zu den chemischen Übereinstimmungen, die in mindestens 10 der 56 Staubproben gefunden wurden, gehören Piperin, N,N-Diethyl-m-toluamid (DEET), Triclocarban, Diethylphthalat (DEP), Propylparaben, Methylparaben, Tris(1,3-dichloro-2-propyl)phosphat (TDCPP) und Nikotin.

2017 untersuchten Ouyang et al. in Ihrer Studie in einem Non-Target-Screening Ansatz Hausstaubproben und Wäschetrocknerflusen über eine zweidimensionale Flüssigkeitschromatographie in Verbindung mit einer Time-of-flight-Massenspektrometrie (LC × LC-ToF MS). Dabei konnten sie eine Reihe von Umweltschadstoffen anhand ihrer genauen Massen und Isotopenmuster vorläufig identifizieren, darunter Weichmacher, Flammschutzmittel, Pestizide, Drogenmetaboliten usw. Die Identität von sieben Verbindungen (Tris(2-butoxyethyl)-phosphat, Tris(2-chlorpropyl)-phosphat, n-Benzylbutylphthalat, Dibutylphthalat, Tributylphosphat, Triethylphosphat und N,N-Diethyl-meta-toluamid) wurden durch zweidimensionales Retentionsalignment bestätigt und ihre Konzentrationen in den Proben halbquantitativ bestimmt.

Christia et al. (2019) beschreiben in ihrer Veröffentlichung die Untersuchung von 10 Hausstaubproben aus Guangzhou, China deren Analytik mit LC-MS/MS und GC-EI-MS erfolgte, wobei die dominierenden Verbindungen DEHP, DINP, DIDP und DNBP waren.

Eine der jüngsten Studien zur Untersuchung von Hausstaub aus südkoreanischen Haushalten in einem Non-Target-Screening mittels GC-QTOF-MS stellt die Arbeit von Kim et al. von 2022 dar. Im Non-Target-Screening Ansatz konnten zahlreiche SVOC-Verbindungen im Hausstaub identifiziert werden, darunter Verbindungen wie Triphenylphosphinoxid, (Z)-9-Octadecenamid, Cyclosiloxane, Organophosphat-Flammschutzmitteln wie Tris(1-chloro-2-propyl)phosphat (TCPP) und Tris(1,3-dichlorisopropyl)-phosphat (TDCPP) sowie Weichmacher. In den höchsten Konzentrationen wurden beim Target-Screening Ansatz Bis(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP), Dibutylphthalat (DBP), Diisobutylphthalat (DiBP) und DEHP nachgewiesen.

Die aktuellen Studien unterstreichen die Bedeutung der HRMS-basierten Non-Target Screening - Methoden für die Identifikation potenziell schädlicher Umweltchemikalien in Innenräumen, wobei viele Substanzen in mehr als der Hälfte der untersuchten Staubproben nachgewiesen wurden. Die Kombination verschiedener analytischer Screening-Methoden erhöht die Detektionsreichweite erheblich und ermöglicht eine umfassende chemische Profilierung.

Diese Erkenntnisse sind essenziell, um die Quellen der Chemikalien zu verstehen und potenzielle Gesundheitsrisiken im Exposom für den Menschen besser einschätzen zu können.

Die Ergebnisse der aktuellen Publikationen mittels Suspected-Target Screening- und Non-Target-Screening-Analysemethoden zeigen, dass hauptsächlich folgende Substanzgruppen in Hausstaubproben nachgewiesen werden:

1. Fettsäuren,
2. Polyethylenglykole,
3. PFAS,
4. Weichmacher und Kunststoffzusatzstoffe, insbesondere Phthalate,
5. Organophosphatester,
6. bromierte Flammschutzmittel,
7. Aromen und Duftstoffe,
8. polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK),
9. Nikotin,
10. Biozide/ Pestizide,
11. illegale Drogen,
12. Parabene und Chemikalien, die üblicherweise in Körperpflegeprodukten vorkommen.

### **3.1.4 Prüfung Methoden zur Anwendung auf die Matrix Hausstaub**

Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der vorgegebenen Zielanalyten insbesondere in Bezug auf Polarität und Flüchtigkeit ist die Verwendung unterschiedlicher chromatographischer Verfahren zur Auftrennung der Analyten vor der Detektion notwendig. Als wesentliche Verfahren haben sich hierfür in der Umweltanalytik die Gaschromatographie und die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie gekoppelt mit Tandem-Massenspektrometrie etabliert.

Für die Analytik von Hausstaub mittels GC/MS liegen im Kreise der Verfasser seit den 1990er Jahren umfangreiche Erfahrungen vor. Die in diesem Rahmen durchgeführte Untersuchung von Hausstaubproben im TIC-Modus ermöglichte bereits neben dem Target-Screening auch in der Routine ein Non-Target-Screening. In einem Inter-Labor-Vergleich konnte gezeigt werden, dass eine breite Variation des Extraktionsmittel für phosphororganische Flammschutzmittel zu vergleichbaren Ergebnissen führt (Ingerowski et al. 2001).

Die HPLC-MS/MS (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie gekoppelt mit Tandem-Massenspektrometrie) wird seit den frühen 2000er Jahren insbesondere in der Lebensmittelüberwachung eingesetzt.

Mit dem bereits im Labor-Friedle praktizierten Non-Target-Screening (NTS) mittels GC/MS im Full-Scan-Modus lassen sich die Gruppen a) „Phthalat-freie Weichmacher“ und b) „Moschus-Duftstoffe“ vollständig erfassen.

Die Gruppe c) „Heterozyklische Biozide zur Konservierung und Schimmelverhütung“ lässt sich vollständig über LC/MS-MS und teilweise über GC/MS analysieren. Über GC/MS bestimmbare Substanzen werden zusätzlich mit GC/MS im Full-Scan-Modus bestimmt.

## **3.2 Beschreibung der in Teil b eingesetzten Verfahren**

### **3.2.1 GC-MS**

#### **3.2.1.1 Substanzspektrum**

Folgende Substanzen, zusammengefasst in Tabelle 43, wurden mittels GC/MS im Suspected-Target Screening untersucht.

**Tabelle 43: Liste des Substanzspektrums GC-MS**

Substanz	Abkürzung	CAS-Nr.
MIT (Methyl-4-isothiazolin-3-on)	MIT	2682-20-4
CMIT (Chlormethylisothiazolinon)	CMIT	26172-55-4
BIT (Benzisothiazolinon)	BIT	2634-33-5
Ambroxan	-	6790-58-5
Cyclopentadecanon	-	502-72-7
OIT (2-n-Oktyl-4-isothiazolinon-3-on)	OIT	26530-20-1
BBIT (Benzylbenzisothiazolinon)	BBIT	4299-07-4
Muscon (3-Methylcyclopentadecanon)	Muscon	541-91-3
Musk MC4 (1,4-dioxacyclohexadecane-5,16-dione)	Musk MC4	54982-83-1
Musk T (1,4-Dioxacycloheptadecane-5,17-dione)	Musk T	105-95-3
DOIT (4,5-Dichloro-2-n-oktyl-4-isothiazolin-3-on)	DOIT	64359-81-5
Mesamoll	-	91082-17-6
DIDS (Diisodecylsebacat)_semiquantitativ *	DIDS	28473-19-0
TOTM (Tri-n-oktyl-Trimellitat)_semiquantitativ *	TOTM	89-04-3
TDTM (Tri-n-decyl-Trimellitat)_semiquantitativ *	TDTM	94109-09-8

\*Keine Referenzsubstanz vorhanden Massenspektrum und Retentionszeit hergeleitet

Die in Tabelle 44 gelisteten Quantifier und Qualifier sind die m/z-Verhältnisse der Ionen in der GC, welche für die Quantifizierung und Qualifizierung verwendet wurden.

**Tabelle 44: Quantifier und Qualifierionen mit m/z-Verhältnissen**

Substanz	Quantifier [m/z]	Qualifier [m/z]
MIT	115	87
CMIT	149	121
BIT	151	96
Ambroxan	221	137
Cyclopentadecanon	224	125
OIT	101	114
BBIT	151	136
Muscon	238	209
Musk MC4	213	98
Musk T	227	98
DOIT	246	169
Mesamoll	94	-
DIDS	185	325
TOTM	305	193
TDTM	333	193

### 3.2.1.2 Reagenzien

Die in Tabelle 45 gelisteten Reagenzien wurden für die GC-MS Methode verwendet.

**Tabelle 45: Reagenzien zur GC-MS Methode**

Chemikalien	CAS-Nr.	Reinheit	Hersteller
Aceton	67-64-1	99,90 %	Carl Roth GmbH & Co. KG
n-Hexan	110-54-3	97,50 %	Carl Roth GmbH & Co. KG
Dichlormethan	75-09-2	99,80 %	Carl Roth GmbH & Co. KG
Methanol	67-56-1	98,80 %	Scharlab S.L.
Cyclohexan	110-82-7	99,50 %	Carl Roth GmbH & Co. KG
Interner Standard (GC)	-	-	LGC Standard GmbH
Ethylacetat	141-78-6	99,50 %	Carl Roth GmbH & Co. KG
Ameisensäure	64-18-6	98,00 %	Carl Roth GmbH & Co. KG
Acetonitril	75-05-08	99,95 %	Carl Roth GmbH & Co. KG
Methyl-4-isothiazolin-3-on	2682-20-4	99,05	HPC
Chlormethylisothiazolinon	26172-55-4	99,9	HPC
Benzisothiazolinon	2634-33-5	98	HPC
Ambroxan	6790-58-5	97	BLD Pharmatech
Cyclopentadecanon	502-72-7	98	BLD Pharmatech
2-n-Oktyl-4-isothiazolinon-3-on	26530-20-1	99,9	HPC
Benzylbenzisothiazolinon	4299-07-4	97	BLD Pharmatech
3-Methylcyclopentadecanon	541-91-3	97	BLD Pharmatech
1,4-dioxacyclohexadecane-5,16-dione	54982-83-1	100	Sigma-Aldrich
1,4-Dioxacycloheptadecane-5,17-dione	105-95-3	98	BLD Pharmatech
4,5-Dichloro-2-n-oktyl-4-isothiazolin-3-on	64359-81-5	98	BLD Pharmatech
Mesamoll	91082-17-6	99,34	HPC

### 3.2.1.3 Geräte und Materialien

Die für das GC-MS Suspected-Target Screening verwendeten Geräte sind dieselben zum GC-MS Verfahren aus Teilabschnitt a und werden hier nicht erneut beschrieben.

### 3.2.1.4 GC-MS Methodik

Der verwendete analytische Apparat war wie in Teilabschnitt a der Agilent Technologies 6890N gekoppelt mit einem Massenspektrometer Agilent Technologies 5973 inert. Die grundlegende Methode wurde analog zum Teilabschnitt a in der GC-MS gefahren. Es wurden keine Veränderungen vorgenommen nur die Analyten und externen Standards wurden dem Suspected-Target Screening angepasst.

### 3.2.1.5 Non-Target Screening

Die grundlegende Methode wurde analog zum Teilabschnitt a in der GC-MS gefahren. Es wurden keine Veränderungen vorgenommen. Eine Kalibrierung mit externem Standard fand nicht statt, die qualitativen Ergebnisse wurden aufgrund des Abgleichs der Massenspektren mit den Referenzdatenbanken RTLpest3.L (Pestiziddatenbank von Agilent Technologies) und die NIST08.L (universelle Datenbank für GC-MS mit (EI+)-Massenspektren) erhalten.

Es wurden nur die Komponenten ausgewertet, welche einen eindeutigen Vorschlag bei der Bibliothekssuche gezeigt haben. Falls Referenzsubstanz im Hause war, wurde diese für die eindeutige Qualifizierung im System injiziert und die Retentionszeiten abgeglichen.

## 3.2.2 HPLC-Q-TOF

### 3.2.2.1 Substanzspektrum HPLC-Q-TOF Suspected-Target Screening

Folgende Substanzen zusammengefasst in Tabelle 46, wurden mittels HPLC-Q-TOF im Suspected-Target screening untersucht.

**Tabelle 46: Liste des Substanzspektrums HPLC-Q-TOF**

Substanz	Abkürzung	CAS-Nr.
Benzalkonium (chlorid) -08	BA(C)-08	959-55-7
Benzalkonium (chlorid) -10	BA(C)-10	965-32-2
Benzalkonium (chlorid) -12	BA(C)-12	139-07-1
Benzalkonium (chlorid)-14	BA(C)-14	147228-81-7
Benzalkonium (chlorid) -16	BA(C)-16	122-18-9
Benzalkonium (chlorid) -18	BA(C)-18	122-19-0
Oktyltrimethylammonium	C-08-TMA	15461-38-8
Decyltrimethylammonium	C-10-TMA	15053-09-5
Dodecyltrimethylammonium	C-12-TMA	10182-91-9
Tetradecyltrimethylammonium	C-14-TMA	8044-71-1
Hexadecyltrimethylammonium	C-16-TMA	6899-10-1

Substanz	Abkürzung	CAS-Nr.
Octadecyltrimethylammonium	C-18-TMA	1120-02-1
Dioktyldimethylammonium (Chloride)	Di-C-08-DMA	5538-94-3**
Didecyldimethylammonium	Di-C-10-DMA	20256-56-8
Didodecyldimethylammonium (Bromide)	Di-C-12-DMA	3282-73-3**
Ditetradecyldimethylammonium (Bromide)	Di-C-14-DMA	68105-02-2**
Dihexadecyldimethylammonium (Bromide)	Di-C-16-DMA	70755-47-4**
Diocadecyldimethylammonium	Di-C-18-DMA	14357-21-2
Methyl-4-isothiazolin-3-on	MIT	2682-20-4
Chlormethylisothiazolinon	CMIT	26172-55-4
Benzisothiazolinon	BIT	2634-33-5
Ambroxan	-	6790-58-5
Cyclopentadecanon	-	502-72-7
2-n-Oktyl-4-isothiazolinon-3-on	OIT	26530-20-1
Benzylbenzisothiazolinon	BBIT	4299-07-4
3-Methylcyclopentadecanon	Muscon	541-91-3
1,4-dioxacyclohexadecane-5,16-dione	Musk MC4	54982-83-1
1,4-Dioxacycloheptadecane-5,17-dione	Musk T	105-95-3
4,5-Dichloro-2-n-oktyl-4-isothiazolin-3-on	DOIT	64359-81-5
Epoxidiertes Sojabohnenöl_1	ESBO_1	8013-07-8
Epoxidiertes Sojabohnenöl_2	ESBO_2	8013-07-8
Epoxidiertes Sojabohnenöl_3	ESBO_3	959-55-7
Mesamoll_Qualitativ	-	91082-17-6

Die in Tabelle 47 gelisteten Quantifier und Qualifier sind die m/z-Verhältnisse der Ionen in der LC, welche für die Quantifizierung und Qualifizierung verwendet wurden.

**Tabelle 47: Quantifier und Qualifierionen mit m/z-Verhältnissen**

Substanz	Retentionszeit [min]	Qualifier [m/z]
BA-08	10,593	248,2378
BA-10	12,159	276,2693
BA-12	13,583	304,3007
BA-14	14,982	332,332
BA-16	16,381	360,3634
BA-18	17,796	388,3946
C-08-TMA	8,349	172,2063
C-10-TMA	10,35	200,2376
C-12-TMA	11,967	228,2692
C-14-TMA	13,466	256,3005
C-16-TMA	14,965	284,332
C-18-TMA	16,498	312,3634
Di-C-08-DMA	13,123	270,3162
Di-C-10-DMA	15,685	326,379
Di-C-12-DMA	18,223	382,4418
Di-C-14-DMA	20,53	438,5043
Di-C-16-DMA	21,749	494,5665
Di-C-18-DMA	23	550,6296
MIT	2,141	116,0165
CMIT	5,563	149,9779
BIT	6,552	152,0165
Ambroxan	16,848	237,2228
Cyclopentadecanon	17,371	225,2212
OIT	12,833	214,1263
BBIT	11,195	208,0792

Substanz	Retentionszeit [min]	Qualifier [m/z]
Muscon	18,126	239,2372
Musk MC4	14,161	257,1747
Musk T	15,116	271,1905
DOIT	15,667	282,0481
ESBO_1	18,427	703,4766
ESBO_2	21,45	997,6956
ESBO_3	20,3	1011,674
Mesamoll_1	16,7	670,2167
Mesamoll_2	17	684,2324
Mesamoll_3	17,367	698,2493
Mesamoll_4	17,627	712,2644
Mesamoll_5	17,627	726,2798
Mesamoll_6	17,841	528,2456
Mesamoll_7	18,218	542,2613
Mesamoll_8	18,608	556,2767
Mesamoll_9	18,955	570,2924
Mesamoll_10	19,391	584,3073

### 3.2.2.2 Reagenzien

Die in Tabelle 48 gelisteten Reagenzien wurden für die HPLC-Q-TOF Methode verwendet.

**Tabelle 48: Reagenzien zur HPLC-Q-TOF Methode**

Chemikalien	CAS-Nr.	Reinheit	Hersteller
Aceton	67-64-1	99,90 %	Carl Roth GmbH & Co. KG
n-Hexan	110-54-3	97,50 %	Carl Roth GmbH & Co. KG
Dichlormethan	75-09-2	99,80 %	Carl Roth GmbH & Co. KG
Methanol	67-56-1	98,80 %	Scharlab S.L.
Cyclohexan	110-82-7	99,50 %	Carl Roth GmbH & Co. KG
Interner Standard (GC)	-	-	LGC Standard GmbH
Ethylacetat	141-78-6	99,50 %	Carl Roth GmbH & Co. KG
Ameisensäure	64-18-6	98,00 %	Carl Roth GmbH & Co. KG

Chemikalien	CAS-Nr.	Reinheit	Hersteller
Acetonitril	75-05-08	99,95 %	Carl Roth GmbH & Co. KG
BAC-08	959-55-7	100 ng·µL <sup>-1</sup> -Lösung	HPC
BAC-10	965-32-2	100 ng·µL <sup>-1</sup> -Lösung	HPC
BAC-12	139-07-1	100 ng·µL <sup>-1</sup> -Lösung	HPC
BAC-14	147228-81-7	100 ng·µL <sup>-1</sup> -Lösung	HPC
BAC-16	122-18-9	100 ng·µL <sup>-1</sup> -Lösung	HPC
BAC-18	122-19-0	97,5	HPC
C-08-TMA	15461-38-8	98	Sigma-Aldrich
C-10-TMA	15053-09-5	98,1	Sigma-Aldrich
C-12-TMA	10182-91-9	98	Sigma-Aldrich
C-14-TMA	8044-71-1	99	Sigma-Aldrich
C-16-TMA	6899-10-1	99	Sigma-Aldrich
C-18-TMA	1120-02-1	98	Sigma-Aldrich
Di-C-08-DMA	5538-94-3**	99,5	HPC
Di-C-10-DMA	20256-56-8	97,87	HPC
Di-C-12-DMA	3282-73-3**	98	Sigma-Aldrich
Di-C-14-DMA	68105-02-2**	97	Sigma-Aldrich
Di-C-16-DMA	70755-47-4**	97	Sigma-Aldrich
Di-C-18-DMA	14357-21-2	97	Sigma-Aldrich
MIT	2682-20-4	99,05	HPC
CMIT	26172-55-4	99,9	HPC
BIT	2634-33-5	98	HPC
Ambroxan	6790-58-5	97	BLD Pharmatech
Cyclopentadecanon	502-72-7	98	BLD Pharmatech
OIT	26530-20-1	99,9	HPC
BBIT	4299-07-4	97	BLD Pharmatech
Muscon	541-91-3	97	BLD Pharmatech

Chemikalien	CAS-Nr.	Reinheit	Hersteller
Musk MC4	54982-83-1	100	Sigma-Aldrich
Musk T	105-95-3	98	BLD Pharmatech
DOIT	64359-81-5	98	HPC
ESBO_1	8013-07-8	100	TRC Canada
ESBO_2	8013-07-8	100	TRC Canada
ESBO_3	8013-07-8	100	TRC Canada
Mesamoll_Qualitativ	91082-17-6	99,34	HPC

\*\* Cas-Nr. vom Salz

### 3.2.2.3 Geräte und Materialien

Die für das HPLC-Q-TOF Suspected -Target Screening verwendeten Geräte sind dieselben des LC-MS/MS Verfahrens aus Teilabschnitt a und werden hier nicht erneut beschrieben.

### 3.2.2.4 HPLC-Q-TOF Methodik

Die Methodenparameter für die LC sind analog Teilabschnitt a, mit dem Unterschied, dass das Massenspektrometer ein anderes ist. Hier wurde mit einem LC-Q-TOF 6546A von Agilent Technologies gearbeitet. Die chromatographischen Bedingungen sind dieselben wie in Teilabschnitt a. Die Geräteeinstellungen von Massenspektrometer sind folgende:

Die verwendeten Quellenparameter waren die Gas Temperatur 300°C, das Dry Gas 8 L·min<sup>-1</sup>, die Sheath Gas Temp bei 300°C und der Sheath Gas Flow von 10 L·min<sup>-1</sup>.

Für die Messung wurden der Modus ESI+ mit centroid data und ein Massbereich von 50-1050 m/z. Die Aufzeichnung der Spektren waren 2 Spektren pro Sekunde. Es wurde mit zwei Referenzmassen gemessen. Eine im niedrigen Massenbereich (m/z = 121,050873) und eine im hohen Massenbereich (m/z = 922,009798).

## 3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse Teilabschnitt b

Um die gesamte Information nutzen zu können, wurden für die Berechnung der Perzentil-Werte beim Suspected-Target Screening, sofern keine quantitativen Zahlen <BG durch das Labor ermittelt wurden, die Nachweise <BG als 0,5-mal BG-Wert ausgewertet. Daher wurden die Perzentile auch für Messergebnisse <BG bestimmt.

### 3.3.1 Suspected-Target Screening

#### 3.3.1.1 GC-MS

Die Ergebnisse des GC-MS-Suspected-Target Screenings wurden mit den statistischen Kenndaten in Tabelle 49 und Tabelle 50 zusammengefasst.

**Tabelle 49: Ergebnisse GC-MS Suspected-Target Screening Analyten 1-7**

Substanzen	MIT	CMIT	BIT	Ambroxan	Cyclopentadecanon	OIT	BBIT
Anzahl Messwerte	100	100	100	100	100	100	100
Werte > NWG [%]	6	0	0	53	0	4	0
Anzahl > NWG	6	0	0	53	0	4	0
Werte > BG [%]	6	0	0	35	0	4	0
Anzahl > BG	6	0	0	35	0	4	0
Mittelwert [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]*	0,06	-	-	0,36	-	0,18	-
Geo.Mittel [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]*	0,06	-	-	0,25	-	0,13	-
Min-Wert [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG
Max-Wert [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	0,08	<NWG	<NWG	1,38	<NWG	0,36	<NWG
95%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	0,0405	<NWG	<NWG	0,54	<NWG	<NWG	<NWG
90%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	<NWG	<NWG	0,39	<NWG	<NWG	<NWG
75%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	<NWG	<NWG	0,14	<NWG	<NWG	<NWG
Median [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	<NWG	<NWG	0,05	<NWG	<NWG	<NWG
25%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG
10%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG

\* Nur für Werte >BG bestimmt

**Tabelle 50: Ergebnisse GC-MS Suspected-Target Screening Analyten 8-16**

Substanzen	Muscon	Musk MC4	Musk T	DOIT	Mesamoll	DIDS	TOTM	TDTM
Anzahl Messwerte	100	100	100	100	100	100	100	100
Werte > NWG [%]	0	8	30	2	97	0	0	0
Anzahl > NWG	0	8	30	2	97	0	0	0
Werte > BG [%]	0	8	30	2	92	0	0	0
Anzahl > BG	0	8	30	2	92	0	0	0
Mittelwert [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]*	-	3,92	3,69	0,24	26,04	-	-	-
Geo.Mittel [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]*	-	2,10	1,67	0,19	5,62	-	-	-
Min-Wert [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG
Max-Wert [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	15,03	45,06	0,38	724,37	<NWG	<NWG	<NWG
95%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	1,33	5,08	<NWG	89,53	<NWG	<NWG	<NWG
90%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	<NWG	2,32	<NWG	43,98	<NWG	<NWG	<NWG
75%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	<NWG	0,53	<NWG	12,12	<NWG	<NWG	<NWG
Median [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	3,53	<NWG	<NWG	<NWG
25%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	1,42	<NWG	<NWG	<NWG
10%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	0,54	<NWG	<NWG	<NWG

\* Nur für Werte >BG bestimmt

### 3.3.1.2 HPLC-Q-TOF

Die Ergebnisse des HPLC-Q-TOF-Suspected-Target Screenings wurden mit allen statistischen Kenndaten in Tabelle 51 bis Tabelle 54 zusammengefasst.

**Tabelle 51: Ergebnisse HPLC-Q-TOF Suspected-Target Screening Analyten 1-9**

Substanzen	BA-08	BA-10	BA-12	BA-14	BA-16	BA-18	C-08-TMA	C-10-TMA	C-12-TMA
Anzahl Messwerte	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Werte > NWG [%]	0	9	100	99	96	99	1	11	35
Anzahl > NWG	0	9	100	99	96	99	1	11	100
Werte > BG [%]	0	4	99	99	86	87	1	4	15
Anzahl > BG	0	4	99	99	86	87	1	4	100
Mittelwert [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]*	-	0,25	5,39	3,52	0,88	0,39	0,10	0,26	0,32
Geo.Mittel [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]*	-	0,22	3,04	1,67	0,36	0,25	0,10	0,20	0,21
Min-Wert [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	0,00
Max-Wert [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	0,36	24,58	23,12	11,22	4,72	0,10	0,61	1,42
95%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	0,05	16,88	15,94	4,28	0,83	<NWG	0,05	0,25
90%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	<NWG	15,58	7,57	0,98	0,51	<NWG	0,05	0,11
75%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	<NWG	7,15	3,38	0,50	0,31	<NWG	<NWG	0,05
Median [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	<NWG	2,52	1,42	0,22	0,19	<NWG	<NWG	<NWG
25%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	<NWG	1,41	0,71	0,13	0,12	<NWG	<NWG	<NWG
10%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	<NWG	0,919	0,44	0,05	0,05	<NWG	<NWG	<NWG

\* Nur für Werte >BG bestimmt

**Tabelle 52: Ergebnisse HPLC-Q-TOF Suspected-Target Screening Analyten 10-16**

Substanzen	C-14-TMA	C-16-TMA	C-18-TMA	Di-C-08-DMA	Di-C-10-DMA	Di-C-12-DMA	Di-C-14-DMA	Di-C-16-DMA
Anzahl Messwerte	100	100	100	100	100	100	100	100
Werte > NWG [%]	23	98	85	30	99	10	16	0
Anzahl > NWG	23	98	85	30	99	10	16	0
Werte > BG [%]	8	96	76	19	99	2	10	0
Anzahl > BG	8	96	76	19	99	2	10	0
Mittelwert [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]*	0,37	1,72	0,62	1,61	5,74	0,27	0,18	-
Geo.Mittel [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]*	0,28	0,84	0,37	0,56	3,09	0,25	0,16	-
Min-Wert [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG
Max-Wert [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	0,89	16,64	4,81	16,68	38,92	0,38	0,43	<NWG
95%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	0,15	6,11	2,40	0,88	19,29	0,05	0,12	<NWG
90%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	0,05	3,58	0,89	0,40	16,50	0,01	0,06	<NWG
75%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	2,04	0,38	0,05	7,27	<NWG	<NWG	<NWG
Median [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	0,74	0,23	<NWG	2,64	<NWG	<NWG	<NWG
25%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	0,24	0,10	<NWG	1,49	<NWG	<NWG	<NWG
10%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	0,15	<NWG	<NWG	0,79	<NWG	<NWG	<NWG

\* Nur für Werte >BG bestimmt

**Tabelle 53: Ergebnisse HPLC-Q-TOF Suspected-Target Screening Analyten 17-25**

Substanzen	Di-C-18-DMA	MIT	CMIT	BIT	Ambroxan	Cyclopenta decanon	OIT	BBIT
Anzahl Messwerte	100	100	100	100	100	100	100	100
Werte > NWG [%]	0	6	0	0	74	0	9	0
Anzahl > NWG	0	6	0	0	74	0	9	0
Werte > BG [%]	0	1	0	0	47	0	5	0
Anzahl > BG	0	1	0	0	47	0	5	0
Mittelwert [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]*	-	0,13	-	-	0,37	-	0,23	-
Geo.Mittel [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]*	-	0,13	-	-	0,25	-	0,21	-
Min-Wert [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG
Max-Wert [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	0,13	<NWG	<NWG	2,31	<NWG	0,46	<NWG
95%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	0,05	<NWG	<NWG	0,77	<NWG	0,05	<NWG
90%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	0,43	<NWG	<NWG	<NWG
75%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	0,19	<NWG	<NWG	<NWG
Median [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	0,05	<NWG	<NWG	<NWG
25%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG
10%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG

\* Nur für Werte >BG bestimmt

**Tabelle 54: Ergebnisse HPLC-Q-TOF Suspected-Target Screening Analyten 26-32**

Substanzen	Muscon	MusK MC4	Musk T	DOIT	ESBO_1	ESBO_2	ESBO_3	Mesamoll_ Qualitativ
Anzahl Messwerte	100	100	100	100	100	100	100	100
Werte > NWG [%]	0	5	14	2	52	84	84	99
Anzahl > NWG	0	5	14	2	52	84	84	99
Werte > BG [%]	0	3	7	2	34	84	76	99
Anzahl > BG	0	3	7	2	34	84	76	99
Mittelwert [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]*	-	14,99	20,77	0,32	2,32	5,63	2,74	-
Geo.Mittel [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]*	-	13,91	12,68	0,27	1,33	2,44	1,46	-
Min-Wert [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG
Max-Wert [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	23,60	89,12	0,48	27,59	147,49	53,09	<NWG
95%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	0,12	7,33	<NWG	1,94	12,90	5,69	<NWG
90%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	<NWG	2,50	<NWG	1,53	8,77	2,85	<NWG
75%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	0,83	3,40	1,41	<NWG
Median [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	0,25	1,65	0,99	<NWG
25%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	0,90	0,57	<NWG
10%-Perzentil [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG

\* Nur für Werte >BG bestimmt

### 3.3.2 Non-Target-Screening

#### 3.3.2.1 GC-MS

In Tabelle 55 wurden die aggregierten Nachweise aller Substanzen aus dem GC-MS Non-Target-Screening zusammengefasst, hierbei wurden Nachweise bei welchen die Retentionszeit durch einen Standard bestätigt wurden hervorgehoben.

**Tabelle 55: Ergebnisse des qualitativen Non-Target-Screenings mittels GC-MS**

Substanz	Retentionszeit [min]	Anmerkung	Anzahl Nachweise aus 100 Staubproben
C8-Säure	6,4*	explizit danach gesucht	100
C9-Säure	7,8*	explizit danach gesucht	100
C10-Säure	9,2*	explizit danach gesucht	100
langkettiger Alkohol (evtl. 1-Dodecanol)	10,7	explizit danach gesucht	99
C12-Säure	12,1*	explizit danach gesucht	100
Benzoessäureesterderivat (evtl. Atrarinsäure)	14,1	explizit danach gesucht	100
C14-Säure	14,9*	explizit danach gesucht	100
langkettiger Alkohol	16,2	explizit danach gesucht	95
C16:1-Säure	17,1*	explizit danach gesucht	100
C16-Säure	17,7*	explizit danach gesucht	99
langkettiger Alkohol	18,8	explizit danach gesucht	90
C18:1-Säure	19,7*	explizit danach gesucht	100
C18-Säure	20,0*	explizit danach gesucht	100
Benzoessäuredodecylester	20,1	explizit danach gesucht	52
langkettiger Alkohol	21,0	explizit danach gesucht	8
Benzoessäuretridecylester	21,2	explizit danach gesucht	52

Substanz	Retentionszeit [min]	Anmerkung	Anzahl Nachweise aus 100 Staubproben
Benzoessäuretetradecylester	22,3	explizit danach gesucht	52
Benzoessäurepentadecylester	23,3	explizit danach gesucht	52
Squalen	26,1	explizit danach gesucht	95
Cholest-5-en-2-ol(3beta)-4-methylbenzemsulfonat	26,9	explizit danach gesucht	99
Cholesterol	28,8	explizit danach gesucht	100
Vitamin E acetat	29,0	explizit danach gesucht	98
Tetradecansäure-octadecenylester	30,3	explizit danach gesucht	95
Tetradecansäure-octadecylester	30,5	explizit danach gesucht	97
Hexadecansäure-octadecenylester	32,2	explizit danach gesucht	96
Hexadecansäure-octadecylester	32,4	explizit danach gesucht	99
Octadecansäure-octadecenylester	34,5	explizit danach gesucht	95
Octadecansäure-octadecylester	34,8	explizit danach gesucht	97
HHCB	10*	Teil des target compound screening	1
OTNE	13,5*	Teil des target compound screening	6
DBA	14,7*	Teil des target compound screening	1
TCPP	15,2*	Teil des target compound screening	16
DIBP	16*	Teil des target compound screening	23
DBP	17,2*	Teil des target compound screening	42
ATBC	20,5*	Teil des target compound screening	36
BBP	21,6*	Teil des target compound screening	22

Substanz	Retentionszeit [min]	Anmerkung	Anzahl Nachweise aus 100 Staubproben
DEHA	22*	Teil des target compound screening	3
TBEP	22,3*	Teil des target compound screening	15
TEHP	22,63*	Teil des target compound screening	1
DIHP	23,0*	Teil des target compound screening	5
DIHP	23,5*	Teil des target compound screening	3
DEHP	23,5*	Teil des target compound screening	100
DINCH	25,2*	Teil des target compound screening	10
DEHT	25,5*	Teil des target compound screening	100
DEHS	25,9*	Teil des target compound screening	3
DPHP	26,1*	Teil des target compound screening	8
DINP	26,2*	Teil des target compound screening	57
DIDP	27,0*	Teil des target compound screening	6
TEHTM	31*	Teil des target compound screening	10
Benzoessäure	6,7	-	1
Phthalsäureanhydrid	8,4*	-	8
N-N-Dimethyl-1-decanamin	8,5	-	1
Nikotin	8,9*	-	2
Undecylensäure	10,8	-	1
N-N-Dimethyl-1-dodecanamin	11,2	-	14
2.4-Bis(1.1-dimethylethyl)-Phenol	11,2	-	1
Benzophenon	13	-	1
Triethylcitrat	13	-	6

Substanz	Retentionszeit [min]	Anmerkung	Anzahl Nachweise aus 100 Staubproben
N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin	13	-	1
N-N-Dimethyl-1-tetradecanamin	14	-	12
Isopropylmyristat	15,5	-	6
N-N-Dimethyl-1-hexadecanamin	16,5	-	7
Koffein	16,5*	-	2
Diisobutylterephthalat	18,7	-	1
N-N-Dimethyl-1-octadecanamin	19	-	5
chlorierte Verbindung	19	-	1
n-Methyl-benzyl-dodecanamin	19,2	-	1
Tributylcitrat	20	-	3
n-Methyl-benzyl-tetradecanamin	21,5	-	1
Piperonylbutoxid	22,2*	-	3
Methoxychlor	23*	-	1
Diethylenglycoldibenzoat	23,1	-	1
THC	23,5*	-	2
Bis(2-ethylhexyl) cyclohexane-1,2-dicarboxylate   84-71-9	24	-	4
Cannabinol	24,1*	-	2
Permethrin	25,2*	-	5
Glyceroltricaprylat	27,7	-	1
Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate	29,1	-	1
Oligomere von Polyethylenglycol	Homologe 7,5-30min	-	1
höhersiedende Siloxane nachweisbar	-	-	1
Phenanthren	15*	PAK	2
Anthracen	15,2*	PAK	1
Fluoranthren	18,6*	PAK	2

Substanz	Retentionszeit [min]	Anmerkung	Anzahl Nachweise aus 100 Staubproben
Pyren	19,5*	PAK	1
Benzo[a]anthracen	23*	PAK	2
Chrysen	23,2*	PAK	2
Benzo[b]fluoranthen	26,8*	PAK	2
Benzo[k]fluoranthen	26,9*	PAK	2
Benzo[a]pyren	27,6*	PAK	2
Indeno[c,d]pyren	30,2*	PAK	2
Dibenz[a,h,]anthracen	30,3*	PAK	1
Benzo[g,h,i]perylen	30,8*	PAK	1
n-Alkan - 20	18,2*	n-Alkan	2
n-Alkan - 21	18,9*	n-Alkan	12
n-Alkan - 22	20,0*	n-Alkan	49
n-Alkan - 23	21,1*	n-Alkan	65
n-Alkan - 24	22,2*	n-Alkan	77
n-Alkan - 25	23,2*	n-Alkan	96
n-Alkan - 26	24,1*	n-Alkan	98
n-Alkan - 27	25,0*	n-Alkan	98
n-Alkan - 28	25,9*	n-Alkan	98
n-Alkan - 29	26,8*	n-Alkan	98
n-Alkan - 30	27,6*	n-Alkan	98
n-Alkan - 31	28,4*	n-Alkan	98
n-Alkan - 32	29,1*	n-Alkan	94
n-Alkan - 33	30,0*	n-Alkan	90
n-Alkan - 34	30,7*	n-Alkan	70
n-Alkan - 35	31,6*	n-Alkan	39
n-Alkan - 36	32,4*	n-Alkan	27
n-Alkan - 37	33,8*	n-Alkan	11
n-Alkan - 38	35*	n-Alkan	4

\* Retentionszeit durch Standard abgesichert

### 3.3.2.2 HPLC-Q-TOF

Aus 26 Proben, die in Vorversuchen mit der HPLC-Q-TOF untersucht wurden, wurden jeweils die 20 stärksten Signale anhand von Spektrendatenbanken qualitativ ausgewertet. Dabei wurden in 11 Proben quartäre Ammoniumverbindungen mit hoher Signalintensität gefunden. Des Weiteren wurden Phthalate, Glykole, Carbonsäuren, Acetate und Phosphorsäureester mit hohen Signalintensitäten gefunden.

Um dem qualitativen Hinweis auf das Vorkommen der quartären Ammoniumverbindungen weiter nachgehen zu können, wurde das Suspected-Target-Screening mittels HPLC-Q-TOF um die quartären Ammoniumverbindungen erweitert.

In Tabelle 56 wurden alle Ergebnisse des HPLC-Q-TOF Non-Target-Screenings eingetragen. Alle Substanzen welche nicht eindeutig anhand einer RT oder eines Datenbankeintrags identifiziert werden konnten, wurden anhand der individuellen Betrachtung des Spektrums und Vergleich mit den Spektrendatenbanken näherungsweise händisch identifiziert. Diese Verbindungen wurden in Klammern gesetzt.

**Tabelle 56: Zusammenfassung des HPLC-Q-TOF Non-Target Screenings**

Name	Masse	RT [min]	Datenbank	RT mit Reinstanz bestätigt	Anzahl der Befunde
DEHP / Di(2-ethylhexyl)phthalate oder DNOP / Dioktylphthalate	390,278	19,83	PCDL + MS/MS und NIST	Ja	19
(2-Ethylhexyl octadecanoate)	396,397	19,79	PCDL	Nein	17
(Lignoceric acid)	368,366	18,04	PCDL	Nein	16
Dic-C-10-DMA (Didecyldimethylammonium)	326,379	15,78	PCDL + MS/MS und NIST	Ja	9
(Drotaverine)	397,226	17,17	Nein	Nein	9
(Nonaethylene glycol)	414,247	6,38	Nein (Plausibel)	Nein	8
BA-12 (Benzododecinium ,Ajatin)	304,301	13,65	PCDL + MS/MS	Ja	7
Irgafos 168 Phosphate	662,447	20,61	PCDL + MS/MS und NIST	Ja	7
(Octaethylene glycol)	370,221	6,08	Nein (Plausibel)	Nein	7
(Heptaethylene glycol)	326,194	5,73	Nein (Plausibel)	Nein	6
(Decaethylene glycol)	458,273	6,63	Nein (Plausibel)	Nein	6

Name	Masse	RT [min]	Datenbank	RT mit Reinstanz bestätigt	Anzahl der Befunde
Hexaethylene glycol	282,168	5,30	NIST	Nein	6
BA-14 ( N-Benzyl-N,N-dimethyl-1-tetradecanaminium cation)	331,324	15,06	NIST	Ja	5
(Undecaethylene glycol)	502,299	6,86	Nein (Plausibel)	Nein	4
TBEP / Tris(2-butoxyethyl) phosphate	398,244	14,94	PCDL + MS/MS und NIST	Ja	4
Di(propylene glycol) dibenzoate	342,147	14,94	PCDL + MS/MS	Nein	3
C-16-TMA (Hexadecyltrimethylammonium cation)	283,324	15,10	NIST	Ja	3
ATBC / Tributyl acetylcitrate	402,225	16,37	PCDL + MS/MS und NIST	Nein	3
7-Oxoabieta-8,11,13-trien-18-oic acid	314,188	13,99	NIST + MS/MS passt zu komplexem Molekül	Nein	3
2-Hydroxyethyl benzoate	148,053	13,31	NIST (schlechter Score)	Nein	3
9-Octadecenamide (Oleamide)	281,272	18,24	PCDL + MS/MS und NIST	Nein	3
Di(propylene glycol) dibenzoate	342,147	14,94	PCDL + MS/MS	Nein	2
Diethylene glycol dibenzoate	314,116	13,31	PCDL + MS/MS	Nein	2
(DHEPP / Diheptyl phthalate (DHP)) oder DIHP	362,246	19,05	PCDL	Ja	2
(Bis(2-ethylhexyl) nonanedioate)	412,355	16,23	PCDL	Nein	2
(Dodecaethylene glycol)	546,325	7,06	Nein (Plausibel)	Nein	2

Name	Masse	RT [min]	Datenbank	RT mit Reinstanz bestätigt	Anzahl der Befunde
Triethyl citrate	276,121	9,61	PCDL + MS/MS und NIST	Nein	2
BBP / Benzyl butyl phthalate (Butylbenzylphthalate)	312,136	15,14	PCDL + MS/MS und NIST	Ja	2
Piperonyl butoxide	338,210	15,43	PCDL	Ja	2
(Tridodecylamine)	521,590	19,88	PCDL	Nein	2
(Amiflamine)	192,162	14,74	Nein	Nein	2
HEHP / 2-Ethylhexyl hexyl phthalate	362,246	18,90	Nein	Nein	1
TCP / Tricresylphosphate	368,118	16,17	PCDL + MS/MS und NIST	Ja	1
DPP / Dipentyl phthalate	306,183	16,79	PCDL + MS/MS	Ja	1
(4-tert-Butylcyclohexyl acrylate)	210,162	11,33	PCDL + MS/MS	Nein	1
Avobenzon (BM-DBM)	310,157	17,30	PCDL + MS/MS und NIST	Nein	1
Mecetronium	297,340	15,41	PCDL + MS/MS und NIST	Ja	1
Triethylene glycol dibenzoate	358,142	13,37	PCDL + MS/MS	Nein	1
N-Decyl-N,N-dimethyl-1-decanaminium cation	297,340	14,50	PCDL/NIST	Nein	1
BA-18 (N-Dimethyloctadecylbenzylammonium)	387,387	17,96	PCDL + MS/MS und NIST	Ja	1
Decapropylene glycol monobutyl ether	654,492	16,69	NIST	Nein	1
(DBS / Dibenzylidene sorbitol)	358,142	13,37	PCDL	Nein	1
(DIDP / Diisodecyl phthalate bzw. anderes verzweigtes Phthalat)	446,341	21,48	PCDL (uneindeutig)	Nein	1

Name	Masse	RT [min]	Datenbank	RT mit Reinstanz bestätigt	Anzahl der Befunde
DINP /Diisononylphthalate	418,309	20,42	PCDL	Ja	1
(3-[Diethoxy(methyl)silyl]propan-1-amine)	191,134	14,31	PCDL	Nein	1
(Zileuton)	236,063	14,40	PCDL	Nein	1
(Sulfanylbenzylamine)	262,079	16,73	PCDL	Nein	1
Tributyl citrate	360,215	15,31	PCDL + MS/MS	Nein	1
Piperine	285,137	12,31	PCDL + MS/MS und NIST	Nein	1
(Tacalcitol (Bonalfa))	416,329	19,29	PCDL	Nein	1
(Benzylhexadecyldimethylammonium)	360,363	19,29	PCDL	Nein	1
(Fenaftic acid)	397,225	17,17	PCDL	Nein	1
N,N-Dimethyldodecylamine-N-oxide	229,241	12,16	NIST	Nein	1
N,N-Dimethyldodecan-1-amine	213,246	11,89	Nein	Nein	1
Myristamine oxide (N,N-Dimethyltetradecan-1-amine N-oxide)	257,272	13,67	Nein	Nein	1
(Digalogenin)	432,324	20,83	Nein	Nein	1
Pyriproxyfen	321,137	15,72	PCDL/NIST	Ja	1
Nonapropylene glycol monobutyl ether	596,450	16,06	NIST	Nein	1
(Tridecaethylene glycol)	590,352	7,25	Nein (Plausibel)	Nein	1
Pentaethyleneglycol	238,142	4,78	PCDL/NIST	Nein	1
(Bis(2-ethylhexyl) nonanedioate)	412,356	16,22	PCDL	Nein	1
(Tridodecylmethylammonium cation)	367,418	19,77	NIST	Nein	1
(Amiflamine)	192,162	14,74	PCDL	Nein	1
DEP / Diethylphthalat	176,048	11,65	NIST	Ja	1

Name	Masse	RT [min]	Datenbank	RT mit Reinstanz bestätigt	Anzahl der Befunde
Simvastatin	418,272	15,24	PCDL + MS/MS und NIST	Nein	1

### 3.3.3 Kurzzusammenfassung der Ergebnisse aus Teilabschnitt b

Die Bewertung und Diskussion der Ergebnisse aus Teilabschnitt a werden zusammen mit den Ergebnissen aus Teilabschnitt b in Kapitel 4 erörtert.

#### Erfolgte Arbeitsschritte aus Teilabschnitt b:

- ▶ Eine umfassende Literaturrecherche zu Screenings von Hausstaub auf Weichmacher und andere SVOC wurde durchgeführt
- ▶ Ein Suspected Target-Screening wurde für die GC-MS und LC-MS/MS mit Quantifizierung auf Basis der Methoden aus Teilabschnitt a erarbeitet
- ▶ Mittels Suspected-Target-Screening wurden 100 Hausstaubproben mit GC-MS und LC-MS/MS erfolgreich untersucht
- ▶ Mittels Non-Target-Screening HPLC-Q-TOF wurden 26 Staubproben untersucht
- ▶ Mittels Non-Target-Screening GC-MS wurden 100 Hausstaubproben untersucht
- ▶ Alle 100 bzw. 26 Staubproben konnten erfolgreich analysiert werden
- ▶ Unerwartete Verbindungsklassen (z.B. QAV und Medikamentenwirkstoffe) wurden im Hausstaub nachgewiesen

## 4 Bewertung und Diskussion

### 4.1 Unterschiede in der Quantifizierung zwischen GC-MS und LC-MS/MS

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse der GC-MS und LC-ESI-MS/MS zeigen für zahlreiche Substanzen deutliche Abweichungen, die zu diskutieren sind. Diese Unterschiede in der Quantifizierung zwischen LC und GC werden am Beispiel der Ergebnisse des Target-Screenings aus Teilabschnitt a erörtert.

Zwischen LC und GC zeigen Analyten wie DPHP nahezu keine Abweichung während andere Analyten wie DIHP große Abweichungen bis zum fünffachen der Werte zeigen. In den meisten Fällen fällt dabei der GC-MS Mittelwert deutlich höher aus als der LC-ESI-MS/MS Wert.

Die Analyten DIUP und DINA wurden generell nur selten nachgewiesen.

In der LC-ESI-MS/MS wurde nur für DIHP und DINA signifikant häufiger Nachweise oberhalb der Bestimmungsgrenze erhalten als in der GC-MS.

#### 4.1.1 Vergleich GC-MS und LC-ESI-MS/MS

Die 10 Analyten der LC-ESI-MS/MS wurden auch mittels GC-MS untersucht. Im Folgenden wird die Vergleichbarkeit der Ergebnisse tabellarisch in Tabelle 57 dargestellt. Dazu wurden die Mittelwerte und Min/Max-Werte genutzt und aus diesen die Faktoren der Abweichung zwischen den beiden Analysemethoden berechnet.

**Tabelle 57: Gegenüberstellung der Methoden anhand der 10 Analyten**

Substanz + Methode	Mittelwert* [µg·g <sup>-1</sup> ]	Geo. Mittel* [µg·g <sup>-1</sup> ]	Median [µg·g <sup>-1</sup> ]	Max-Wert [µg·g <sup>-1</sup> ]	Anzahl Messwerte > BG
DIHP: GC-MS	48,13	5,22	0,57	1604,07	207
DIHP: LC-ESI-MS/MS	17,37	1,29	0,50	565,99	379
Abweichungsfaktor DIHP	2,8	4,0	1,1	2,8	-
DEHP: GC-MS	162,45	72,95	54,68	4080,59	406
DEHP: LC-ESI-MS/MS	102,87	58,77	61,15	1373,69	406
Abweichungsfaktor DEHP	1,6	1,2	1,1	3,0	-
DINP: GC-MS	228,55	100,31	98,56	6883,23	406
DINP: LC-ESI-MS/MS	244,80	117,02	88,14	4180,86	406
Abweichungsfaktor DINP	1,1	1,2	1,1	1,6	-
DIDP: GC-MS	20,19	12,20	10,31	328,39	400
DIDP: LC-ESI-MS/MS	15,76	10,44	12,51	126,39	403
Abweichungsfaktor DIDP	1,3	1,2	1,2	2,6	-
DPHP: GC-MS	10,29	6,81	6,23	148,62	406

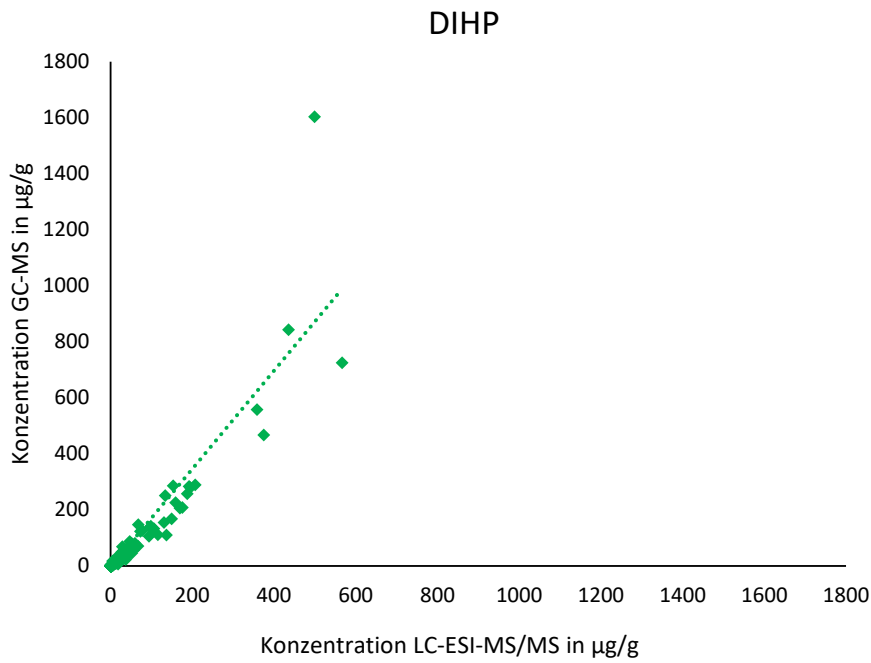
Substanz + Methode	Mittelwert* [µg·g <sup>-1</sup> ]	Geo. Mittel* [µg·g <sup>-1</sup> ]	Median [µg·g <sup>-1</sup> ]	Max-Wert [µg·g <sup>-1</sup> ]	Anzahl Messwerte > BG
DPHP: LC-ESI-MS/MS	9,89	6,54	6,52	192,60	406
Abweichungsfaktor DPHP	1,0	1,0	1,0	1,3	-
DIUP: GC-MS	3,82	1,49	< NWG	62,25	34
DIUP: LC-ESI-MS/MS	4,15	2,36	< NWG	37,88	25
Abweichungsfaktor DIUP	1,1	1,6	-	1,6	-
DINA: GC-MS	1,15	1,06	< NWG	1,68	4
DINA: LC-ESI-MS/MS	0,83	0,76	< NWG	1,58	11
Abweichungsfaktor DINA	1,4	1,4	-	1,1	-
DINCH: GC-MS	55,01	13,58	10,68	3196,64	399
DINCH: LC-ESI-MS/MS	46,19	14,13	11,31	1734,07	394
Abweichungsfaktor DINCH	1,2	1,0	1,1	1,8	-
TEHTM: GC-MS	3,87	2,10	1,71	208,71	405
TEHTM: LC-ESI-MS/MS	3,19	1,89	1,96	119,58	397
Abweichungsfaktor TEHTM	1,2	1,1	1,2	1,7	-
TBEP: GC-MS	11,24	1,12	0,73	2446,85	379
TBEP: LC-ESI-MS/MS	5,16	1,00	0,77	471,44	398
Abweichungsfaktor TBEP	2,2	1,1	1,1	5,2	-

\* Nur Für Werte >BG bestimmt

#### 4.1.2 Graphischer Vergleich der Methoden

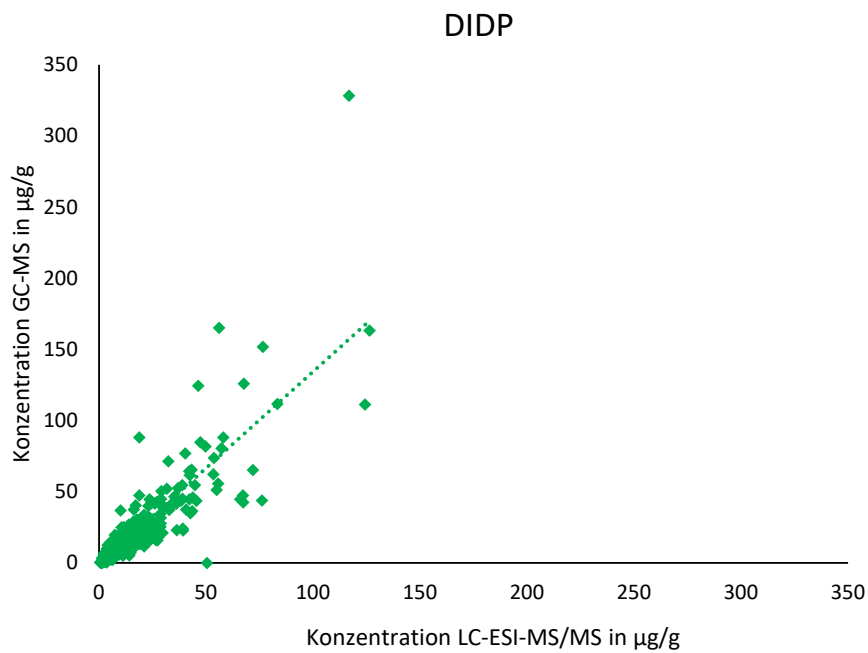
Im Folgenden werden die beiden Analysenmethoden in Abbildung 5 bis Abbildung 14 verglichen. Dazu wurden alle Messwerte gegeneinander aufgetragen. Werte <BG wurden mit dem BG-Wert angezeigt, da der Nachweis positiv war und somit graphisch eine Unterscheidung zwischen <BG und <NWG getroffen werden kann. Der lineare Fit wird dadurch nur gering beeinflusst, da die BG-Werte im Vergleich zu den Messwerten niedrig liegen. Ein Nicht-Nachweis wurde als „0“ angegeben. Bei einer exakten Übereinstimmung ergibt sich aus dem linearen Fit eine Steigung und ein Bestimmtheitsmaß von 1. Anhand der Darstellungen kann dies optisch nachvollzogen werden, dass die GC-MS in der Regel höhere Ergebnisse liefert als die LC-ESI-MS/MS.

**Abbildung 5: DIHP Auftragung GC-MS gegen HPLC-ESI-MS/MS**



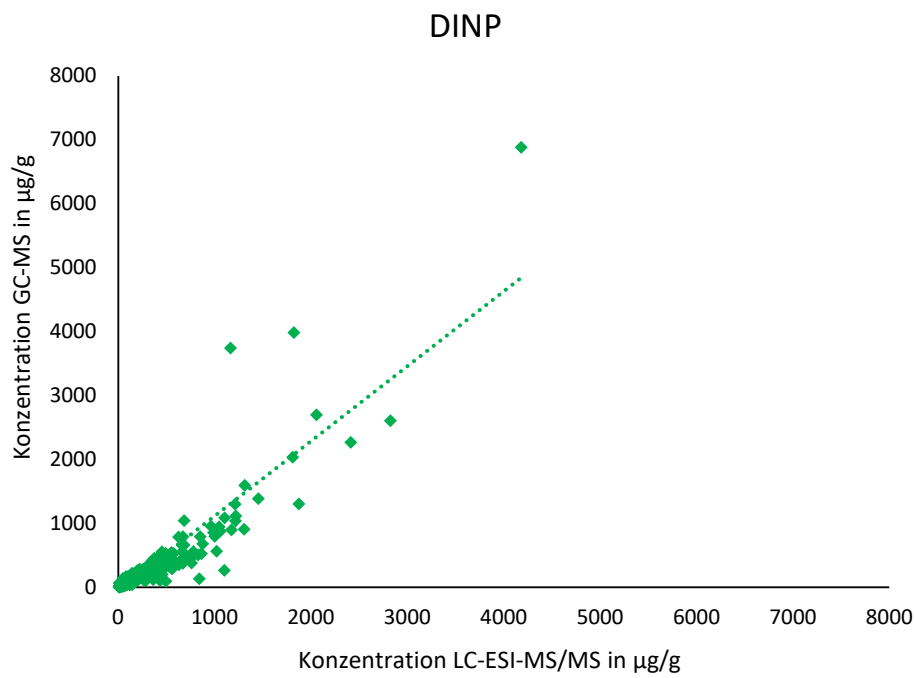
Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

**Abbildung 6: DIDP Auftragung GC-MS gegen HPLC-ESI-MS/MS**



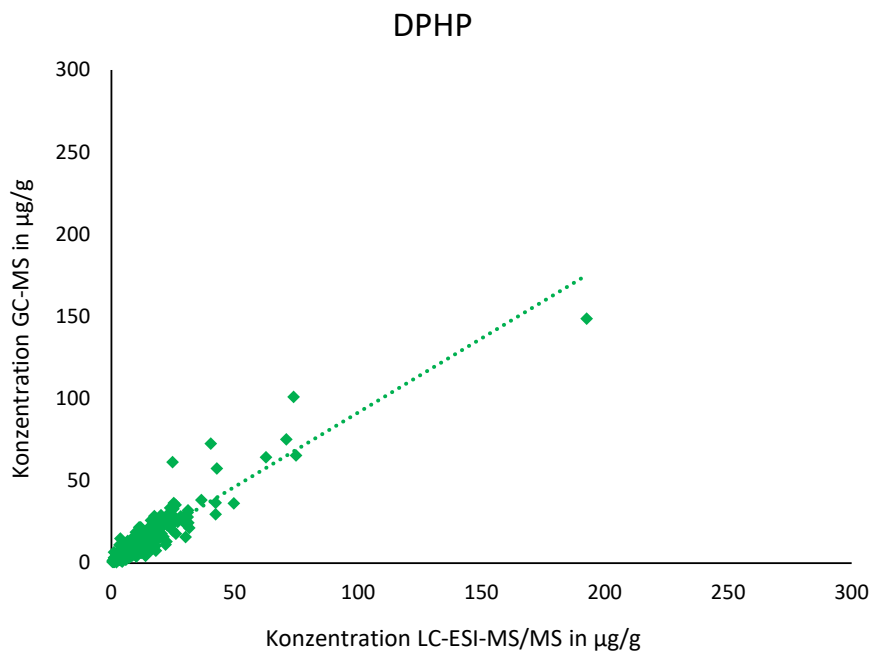
Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

**Abbildung 7: DINP Auftragung GC-MS gegen HPLC-ESI-MS/MS**



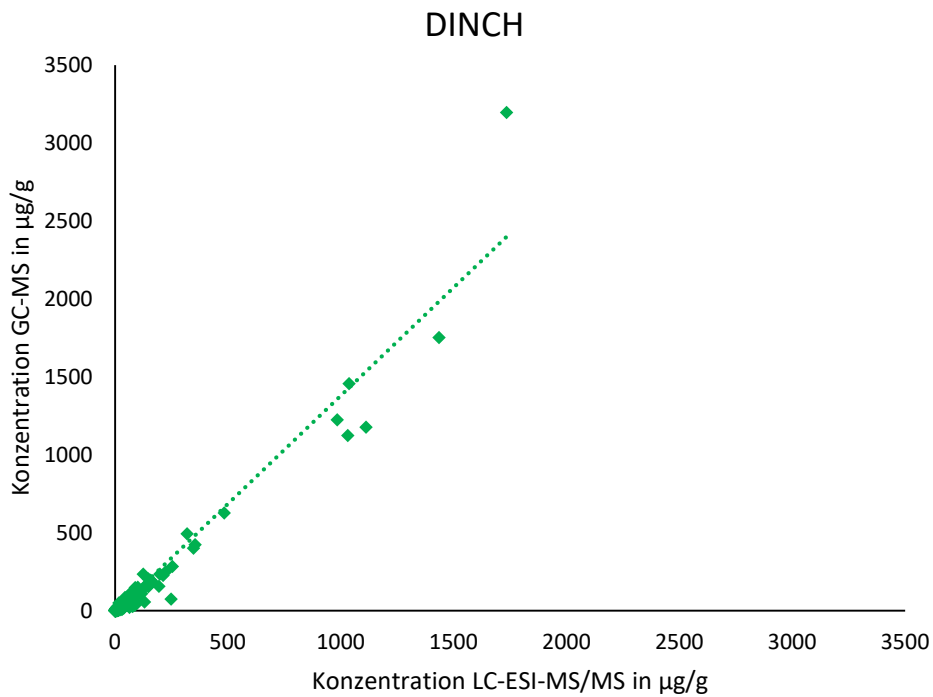
Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

**Abbildung 8: DPHP Auftragung GC-MS gegen HPLC-ESI-MS/MS**



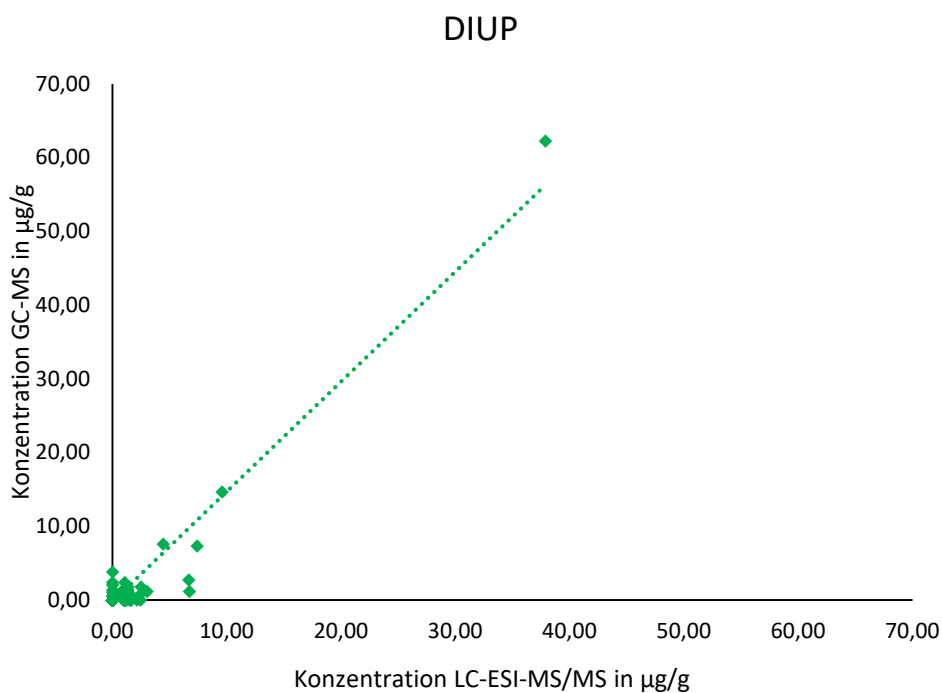
Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

**Abbildung 9: DINCH Auftragung GC-MS gegen HPLC-ESI-MS/MS**



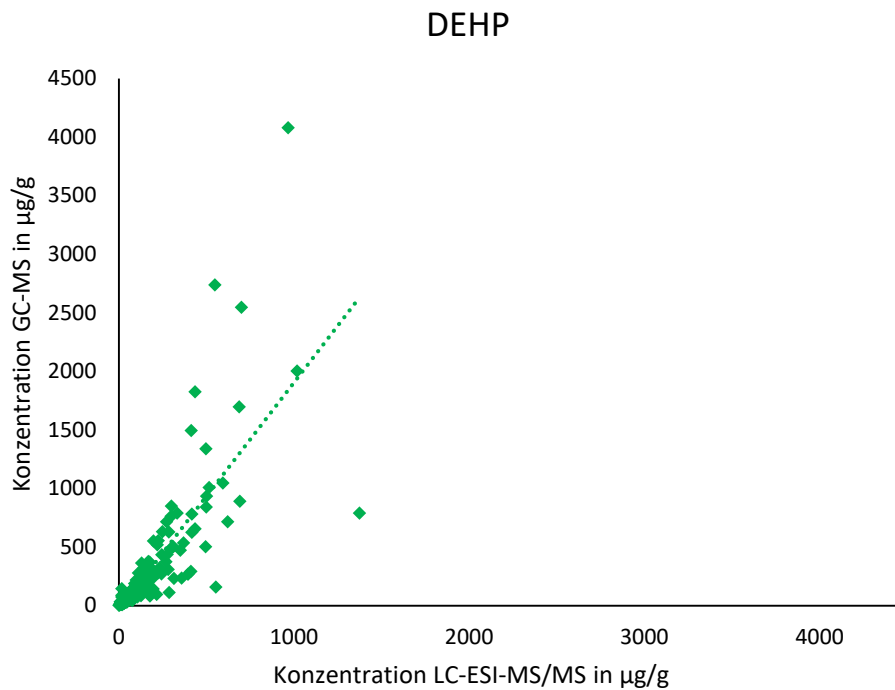
Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

**Abbildung 10: DIUP Auftragung GC-MS gegen HPLC-ESI-MS/MS**



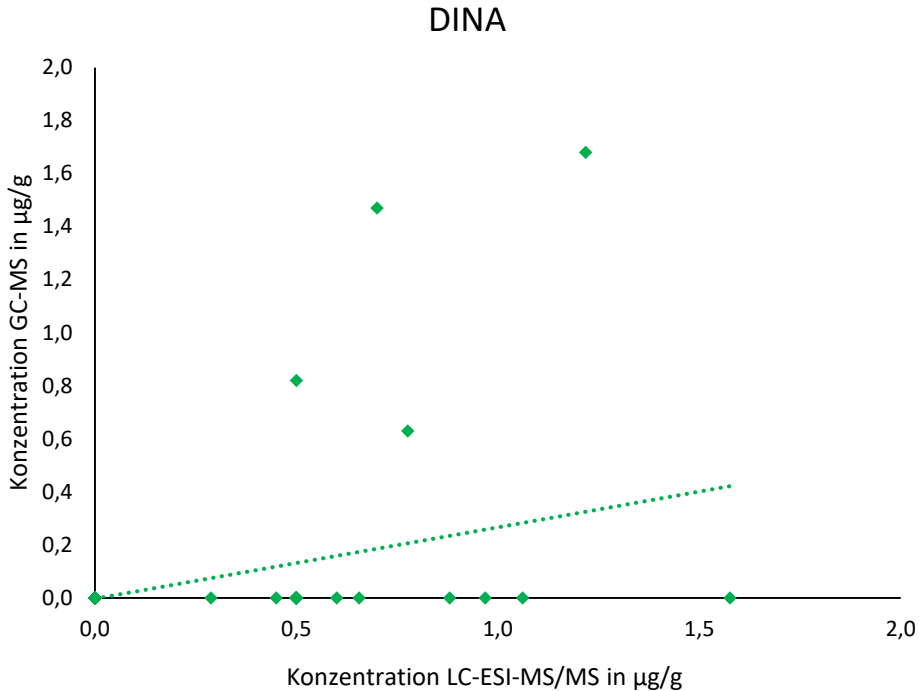
Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

**Abbildung 11: DEHP Auftragung GC-MS gegen HPLC-ESI-MS/MS**



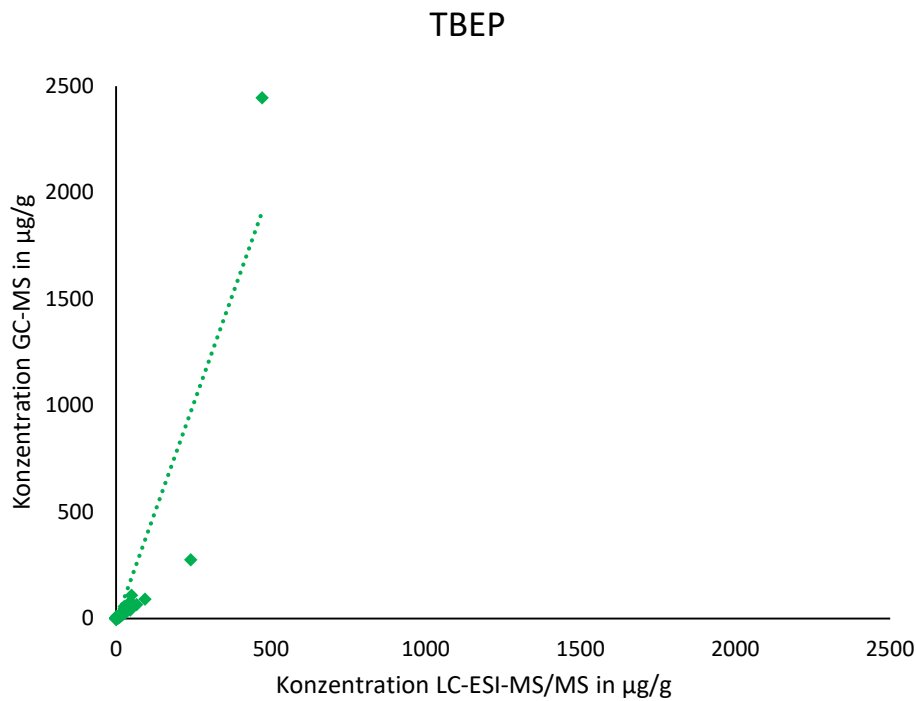
Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

**Abbildung 12: DINA Auftragung GC-MS gegen HPLC-ESI-MS/MS**



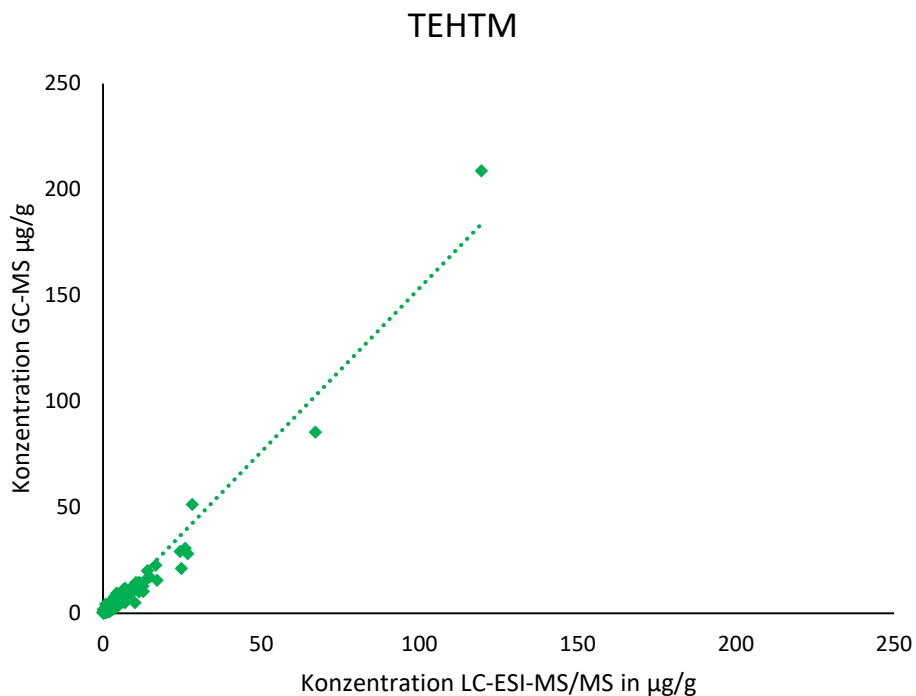
Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

**Abbildung 13: TBEP Auftragung GC-MS gegen HPLC-ESI-MS/MS**



Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

**Abbildung 14: TEHTM Auftragung GC-MS gegen HPLC-ESI-MS/MS**



Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

In Tabelle 58 werden die Regressionsparameter des Vergleichs zwischen GC-MS und HPLC-ESI-MS/MS eingetragen. Besonders bei Substanzen mit einer geringen Menge an positiven Nachweisen werden diese Regressions teilweise durch einzelne Werte stark beeinflusst. Bei der

Regressionsbetrachtung muss berücksichtigt werden, dass die hohen Werte die Regression stärker beeinflussen als die Werte nahe der Bestimmungsgrenze.

**Tabelle 58: Lineare Regression des Vergleichs zwischen GC-MS und HPLC-ESI-MS/MS**

Substanz	Steigung	Achsenabschnitt	R <sup>2</sup>
DIHP	1,751	-3,852	0,850
DIDP	1,356	-1,334	0,714
DINP	1,172	-58,321	0,808
DPHP	0,902	+1,363	0,860
DINCH	1,388	-8,155	0,945
DEHP	1,944	-37,515	0,644
DINA	0,269	+0,0027	0,168
DIUP	1,491	-0,248	0,916
TBEP	4,074	-10,119	0,831
TEHTM	1,545	-0,965	0,958

Eine Steigung >1 weist darauf hin, dass die GC-MS Werte tendenziell über den HPLC-ESI-MS/MS Werten liegen. Für den Analyten DINA wurden oftmals nur mit der HPLC-ESI-MS/MS-Methode Ergebnisse erzielt wo die GC-MS-Methode nichts nachweisen konnte, dadurch ist die Regression hier stark verzerrt und weist einen sehr geringes R<sup>2</sup> auf.

#### 4.1.3 Unterschiedliche Quantifizierung von Isomeregemischen

Unterschiede bei der Quantifizierung ergeben sich zwischen den Ergebnissen zwischen GC und LC insbesondere bei den Isomeregemischen (Isoalkylphthalate, ...):

- ▶ In der GC/MS haben Isomere weitgehend gleiche Massenspektren. Die Quantifizierung ist entsprechend für alle Isomere gleich.
- ▶ In der LC-MS/MS werden die Massenübergänge gemessen, die bei den unterschiedlichen Isomeren unterschiedliche Intensitätsverhältnisse haben. Aufgrund der unterschiedlichen Struktur der einzelnen Isomere sind die Produkt-Ionen zwar gleich, haben aber unterschiedliche Intensitäten zueinander.
- ▶ Die Quantifizierung bei der LC ist damit abhängig von der Isomerenzusammensetzung des eingesetzten Standards. Unterscheidet sich dieser vom Analyten, führt dies zu abweichenden Ergebnissen.

Dies bedeutet, dass das GC-Verfahren für die Isomeregemische das exaktere und robustere Verfahren für die Quantifizierung ist, wohin gegen die LC/MS/MS sensitiver sein kann.

#### 4.1.4 Matrix-Effekte

Die Steigungen der Regressionsgeraden zeigen, dass bis auf das DPHP die LC-MS/MS Ergebnisse tendenziell niedriger liegen, was auf den Einfluss der Matrix-Effekte zurückgeführt werden kann.

Matrixeffekte sind bei der GC/MS weitgehend zu vernachlässigen, weil die starke Ionisierung mit 70 eV die Matrix stark fragmentiert. Die Matrix hat damit keinen Einfluss auf die Ionisierungsausbeute.

Bei der Elektrosprayionisation in der LC findet dagegen eine sehr weiche Ionisierung statt, so dass die Matrix mit dem Analyten bei der Ionisierung konkurriert und somit die Ionisierung beeinflusst. In der Regel wird durch Matrixeffekte die Ionisierungsausbeute verringert, was zu Minderbefunden führt. Um diese Matrixeffekte zu verringern, wurden bei den mit diesem Verfahren durchgeführten Untersuchungen die LC-Analyten um den Faktor 100 verdünnt, was jedoch dazu führt, dass die eigentliche Verbesserung der Sensitivität für die LC wieder ausgeglichen wird.

Die Quantifizierung erfolgte über einen externen Standard, der die Matrixeffekte nicht berücksichtigen kann. Eine Standardisierung der Matrixeffekte über die Dotierung des Standards auf die Matrix Staub und anschließende Extraktion ist anders als in der Lebensmittelanalytik nicht zielführend, weil sich die Matrixeffekte zwischen den Staubproben stark unterscheiden.

Zudem haben die durchgeführten Extraktionsversuche gezeigt, dass ein gereinigter Hausstaub sich anders verhält als ein nativer Staub. Ein gereinigter Hausstaub zeigt ähnlich wie Aktivkohle eine stark adsorbierende Wirkung, so dass aufgebrauchte Standards mit einer deutlich niedrigeren Wiederfindung nachgewiesen werden, als dies für nativen Staub gegeben ist. Die Verwendung nativer Stäube für die Wiederfindung war wegen ihrer hohen Grundbelastung mit den Analyten nicht zielführend.

Sehr unpolare Verbindungen wie das TBEP weisen eine starke Matrixabhängigkeit auf, weil sie schwierig zu ionisieren sind. Die quantitativ im Target-Screening zu analysierenden Substanzen (Phthalate, Ersatzstoffe für Phthalate und Flammschutzmittel) gehören zu den eher unpolaren Verbindungen. Sie sind nicht thermolabil und sollten vorzugsweise über die GC quantifiziert werden, auch wenn sie hohe Molekülmassen und damit einen höheren Siedepunkt aufweisen.

Polarere Verbindungen lassen sich einfacher ionisieren, so dass die Ionisierung weniger stark durch die Matrix gestört wird. Die Ionisierungsausbeute ist damit weniger stark von der Matrix abhängig.

Ionische Verbindungen wie die QAV sind bereits geladen, so dass die Matrix kaum Einfluss mehr auf die Ionisierung haben kann. Für solche Verbindungen ist die LC das bessere Verfahren.

Thermolabile Verbindungen lassen sich ausschließlich mit LC-Methoden untersuchen.

#### **4.1.5 Fazit zum Vergleich zwischen GC-MS und LC-ESI-MS/MS**

##### **Teil A**

Für die im Rahmen des Projektes quantitativ im Target-Screening zu analysierenden Substanzen (Phthalate, Ersatzstoffe für Phthalate und Flammschutzmittel) ist die GC das bessere Verfahren. Der Einsatz der LC bringt hier keine Vorteile.

##### **Teil B**

Für die zusätzlichen Substanzen im Non-Target-Screening, war die LC hilfreich, weil ionische Verbindungen wie die QAV ansonsten nicht entdeckt worden wären.

## 4.2 Allgemeine Hintergrundbelastung, konkrete Quellen und Hotspots

### 4.2.1 Bewertung der Hintergrundbelastung und der Quellsituation

Für die Bewertung der Ergebnisse in Bezug auf die Expositionssituation ist es wichtig, ob die festgestellten Hausstaubbelastungen auf die allgemeine Hintergrundbelastung ohne Hinweise auf konkrete Quellen zurückzuführen sind oder auf konkrete Quellen und Hotspots hinweisen.

Anhand der Perzentildarstellung der GC-MS Ergebnisse aller 34 Analyten ist deutlich erkennbar, dass sich die Verteilung für die einzelnen Zielanalyten deutlich unterscheidet und das Verhältnis zwischen niedrigen und hohen Perzentile stark variiert. Die folgenden Abbildung 15 bis Abbildung 17 zeigen die Konzentrationsverläufe der einzelnen Substanzen mit den ansteigenden Perzentilen für unterschiedliche Konzentrationsbereiche. Innerhalb der Grafiken ist die Krümmung die zentrale Information bezüglich der Verteilungsfunktion, nicht der Start oder Endpunkt der Kurven.

Die weniger gekrümmten Kurven zeigen Verteilungen bei denen die Verhältnisse zwischen den hohen und niedrigen Perzentilen relativ gering sind. Zum Beispiel weisen DMP mit 0,10 und 0,36  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  oder DIBP mit 1,6 und 13  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  ein Verhältnisse zwischen den Perzentilen kleiner dem Faktor 10 auf. Dies weist darauf hin, die Quellen eher diffus sind und durch die allgemeine Hintergrundbelastung verursacht werden. Konkrete Quellen sind für diese Substanzen in den einzelnen Wohnungen beim 90-% Perzentil eher nicht zu erwarten.

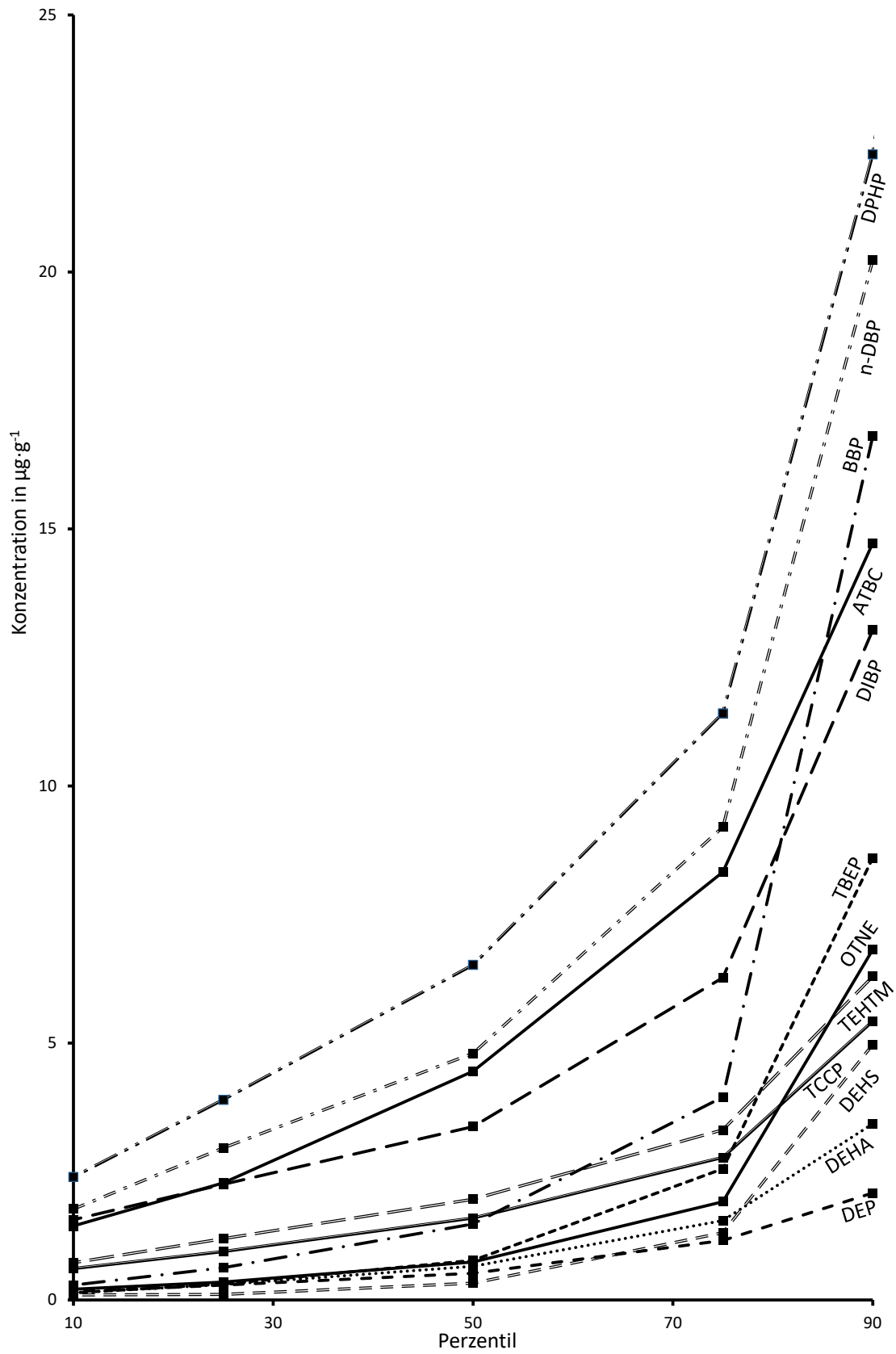
Die gekrümmteren Kurven zeigen Verteilungen bei denen die Perzentile einen vergleichsweise großen Unterschied aufweisen. So liegen bei TBEP mit 0,14 und 8,6  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  oder DIHP mit 0,50 und 40,3  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  die Faktoren zwischen 10- und 90- Perzentil oberhalb von 50. Der große Faktor zwischen 10-% und 90-% Perzentil zeigt, dass die hohen Konzentrationen eindeutig auf Quellen im Innenraum zurückzuführen sind. Die jeweiligen Wohnungen können bereits beim 90-% Perzentil als Hotspots bezeichnet werden.

Bei der graphischen Betrachtung sollte immer auch die Menge an Nachweisen mit bedacht werden, nur weil ein Anstieg flach ist kann dies trotzdem, sollten die meisten Messwerte <BG sein, auf einzelne Quellen hindeuten. Die Analyten TBP, TCEP, TPP, DPEHP, TEHP, MX, MK, AHTN, HHCB, HHCB-Lacton, DnHP, DEHAz, DEHS, DBA, DICP und DINA fallen in die Kategorie wo das 10-% Perzentil <BG lag.

### 4.2.2 Vergleich der der 10-%, 25-%, 50-%, 75-%, und 90-% Perzentile der Analyten

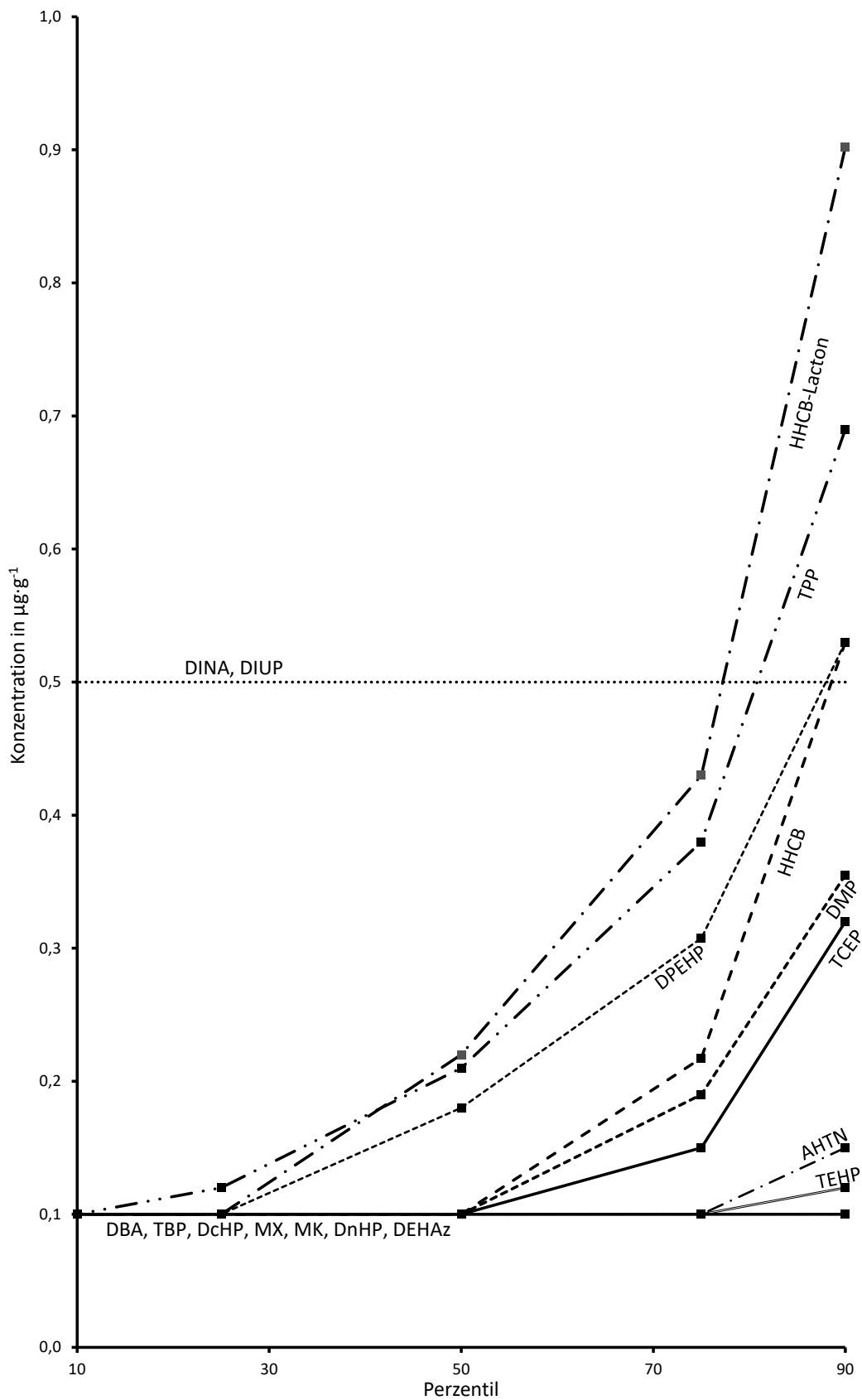
Im Folgenden werden die Unterschiede zwischen den Perzentilen der GC-MS Messungen graphisch in Abbildung 15 bis Abbildung 17 dargestellt. Diese Form der Darstellung ermöglicht es schnell abzuschätzen ob eine Substanz im Innenraum ubiquitär (flacher Anstieg) oder nur sehr einzeln in höheren Konzentrationen (steiler Anstieg) vorhanden ist. Dies lässt Rückschlüsse auf eine wahrscheinlich allgemeine durch verschiedene und vielfältige Quellen verursachte Belastung im ubiquitären Fall oder eher konkreten starken Quellen im einzelnen Fall zu.

Abbildung 15: Auftragung der Perzentile mit Darstellung der Steigung (niedrige Konzentration)



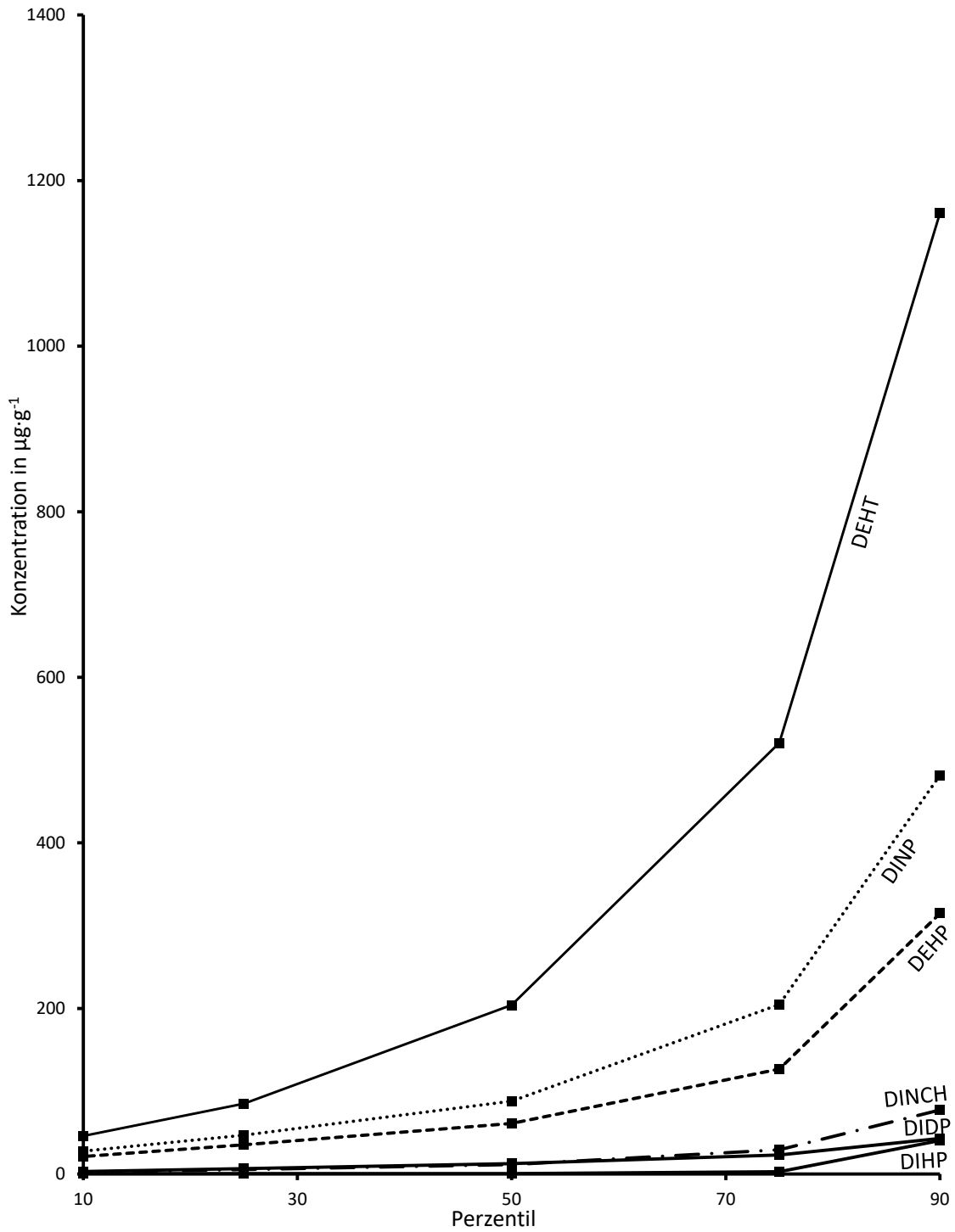
Quelle: eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Abbildung 16: Auftragung der Perzentile mit Darstellung der Steigung (mittlerer Konzentration)



Quelle: eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Abbildung 17: Auftragung der Perzentile mit Darstellung der Steigung (hohe Konzentration)



Quelle: eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

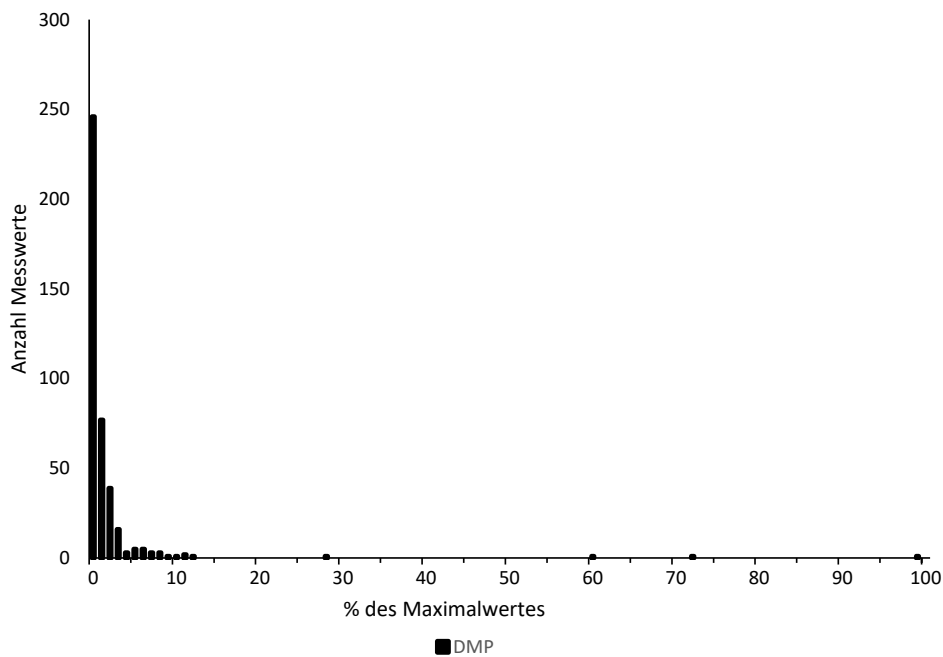
### 4.2.3 Darstellung der Verteilung der Messwerte über die Perzentile hinweg

Die Verteilung der Messwerte wurde neben der Berechnung der Perzentile auch graphisch für alle Perzentile in 1% Klassen aufgetragen. Hierzu wurden alle Werte größer der NWG aber kleiner der BG als halbe BG und alle Werte kleiner der NWG als Null angenommen um die Einteilung in die Klassen zu ermöglichen.

#### 4.2.3.1 GC-MS target compound screening

**Abbildung 18: Verteilung der Messwerte für DMP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert**

Maximalwert: 11,07  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG: 0,05  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 331, Anzahl >BG: 191

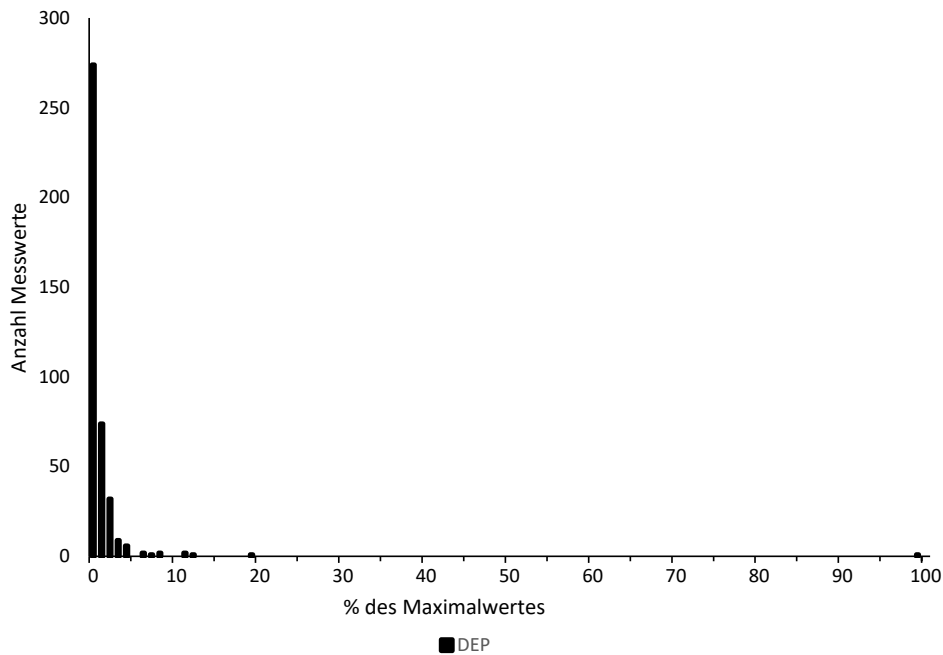


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 12% des Maximalwertes (ca. 1,3  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 19: Verteilung der Messwerte für DEP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert:  $85,44 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG:  $0,05 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 406, Anzahl >BG: 401

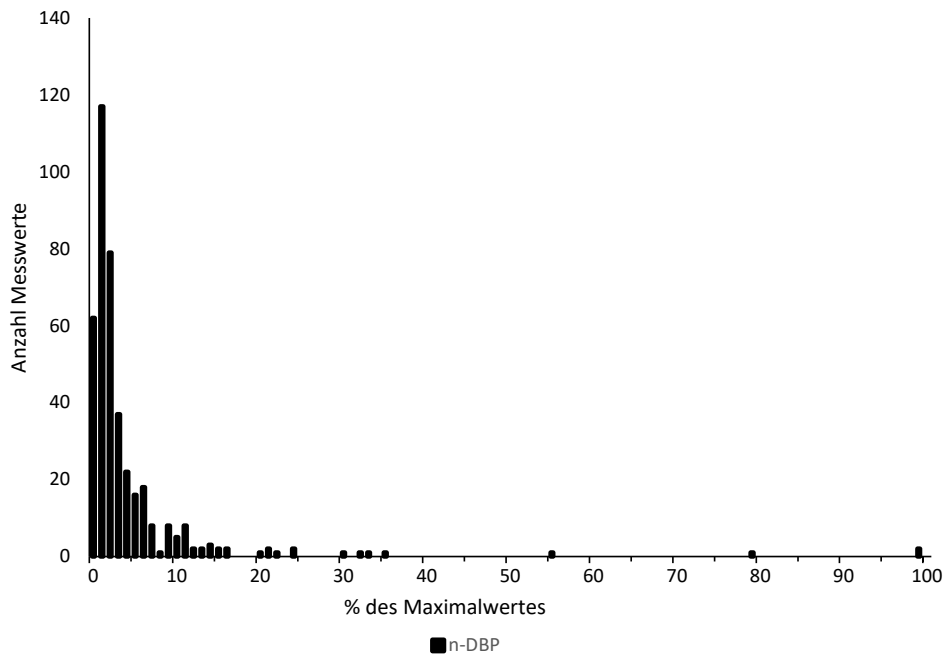


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 9% des Maximalwertes (ca.  $7,7 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 20: Verteilung der Messwerte für n-DBP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert: 213,25  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG: 0,05  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 406, Anzahl >BG: 406

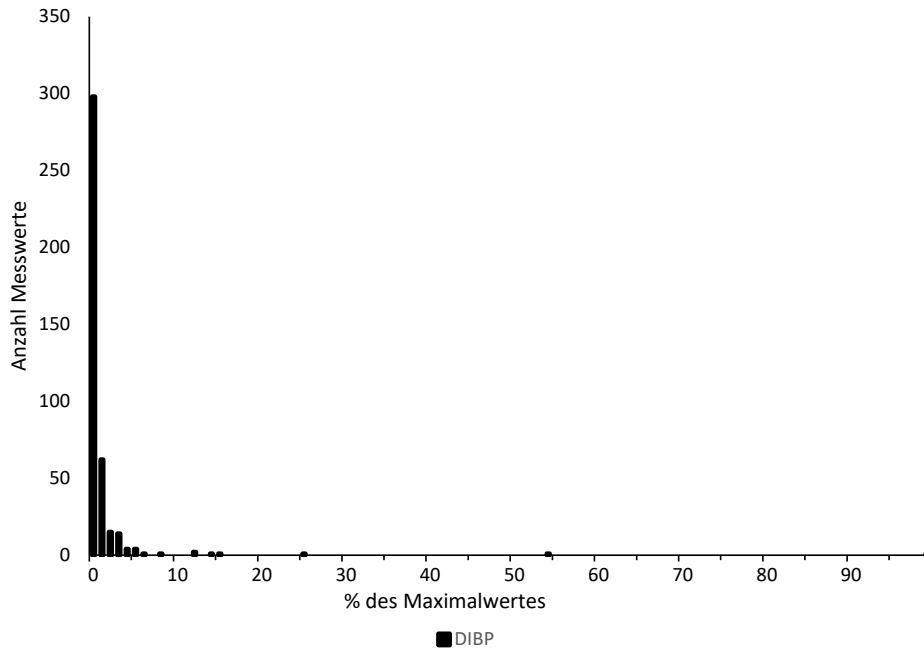


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 16 % des Maximalwertes (ca. 34,1  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 21: Verteilung der Messwerte für DIBP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert: 588,58  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG: 0,05  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 406, Anzahl >BG: 406

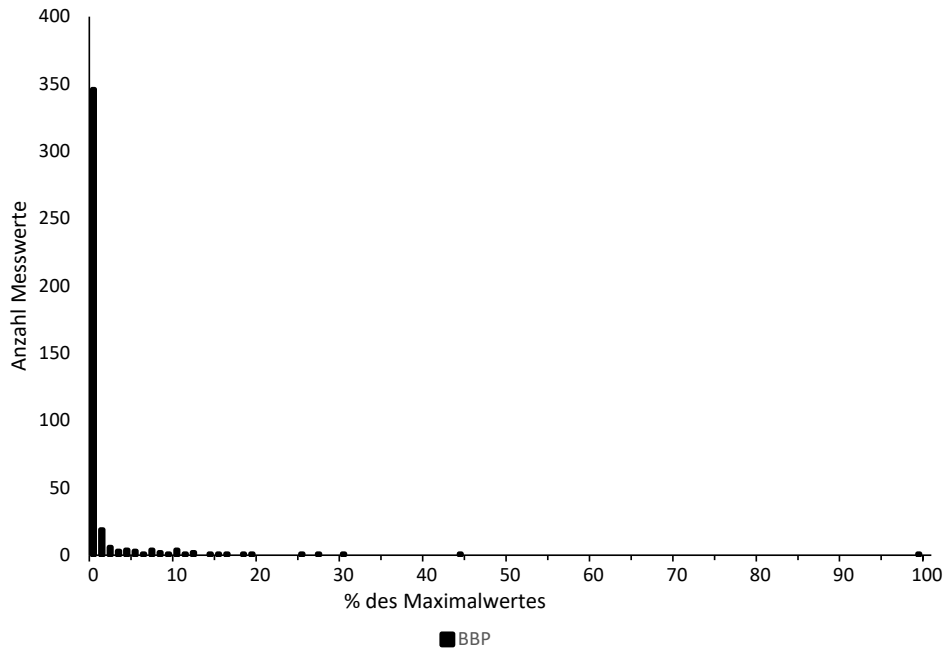


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 7 % des Maximalwertes (ca. 41,2  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

## Abbildung 22: Verteilung der Messwerte für BBP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert: 826,78  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG: 0,05  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 404, Anzahl >BG: 403

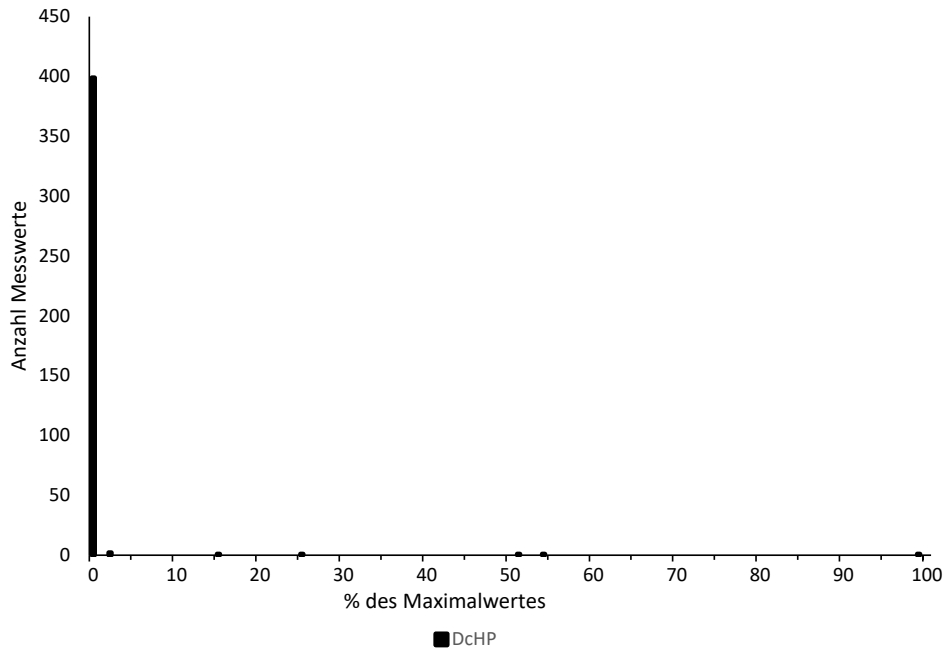


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 7 % des Maximalwertes (ca. 57,9  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 23: Verteilung der Messwerte für DcHP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert: 2,11  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG: 0,05  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 10, Anzahl >BG: 5

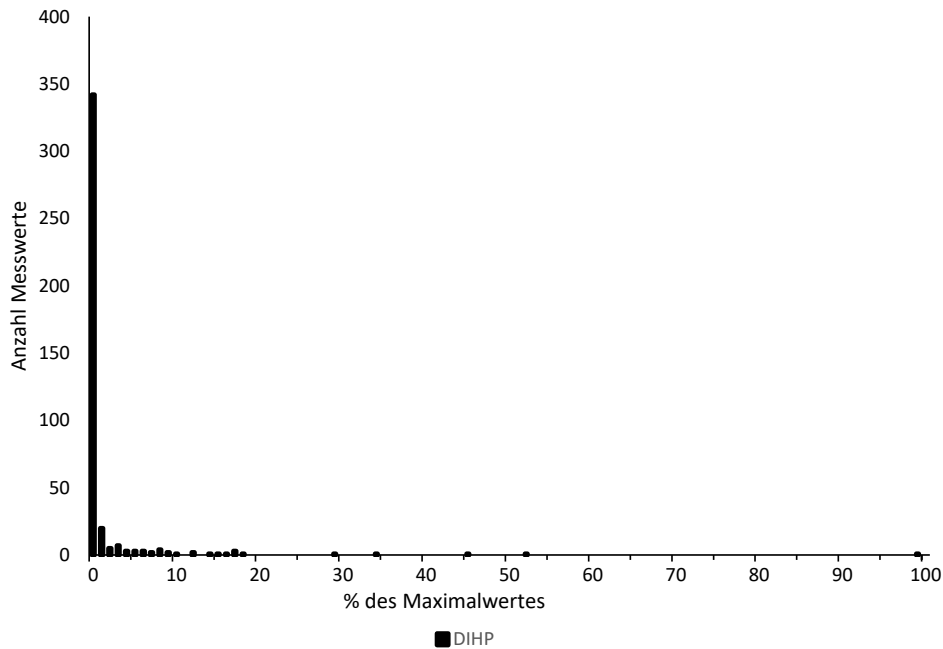


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 3 % des Maximalwertes (ca. 0,06  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 24: Verteilung der Messwerte für DIHP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert: 1604,07  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG: 0,25  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 248, Anzahl >BG: 207

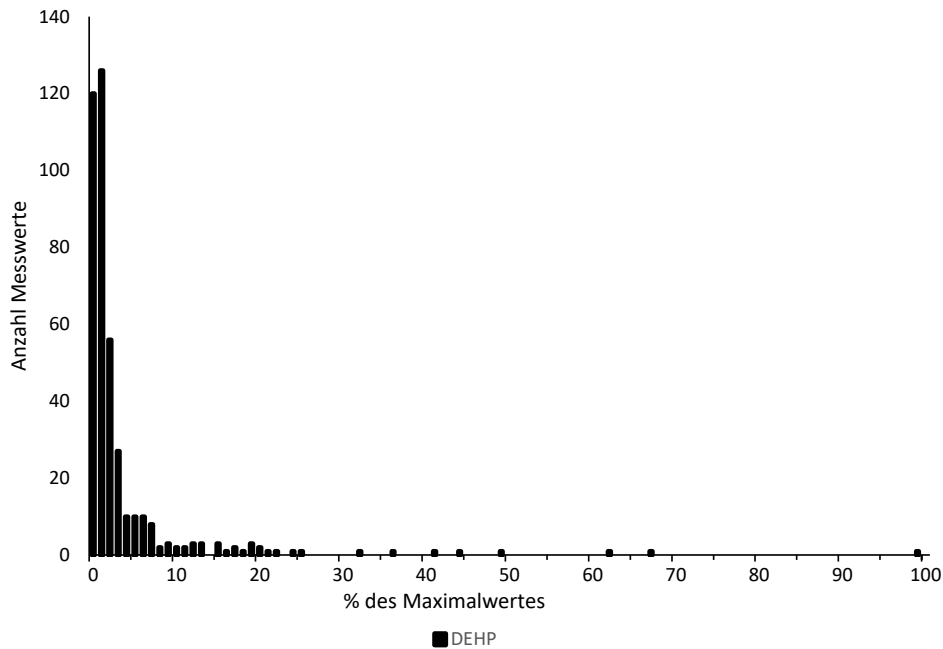


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 10 % des Maximalwertes (ca. 160,4  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 25: Verteilung der Messwerte für DEHP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert: 4080,59  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG: 0,05  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 406, Anzahl >BG: 406

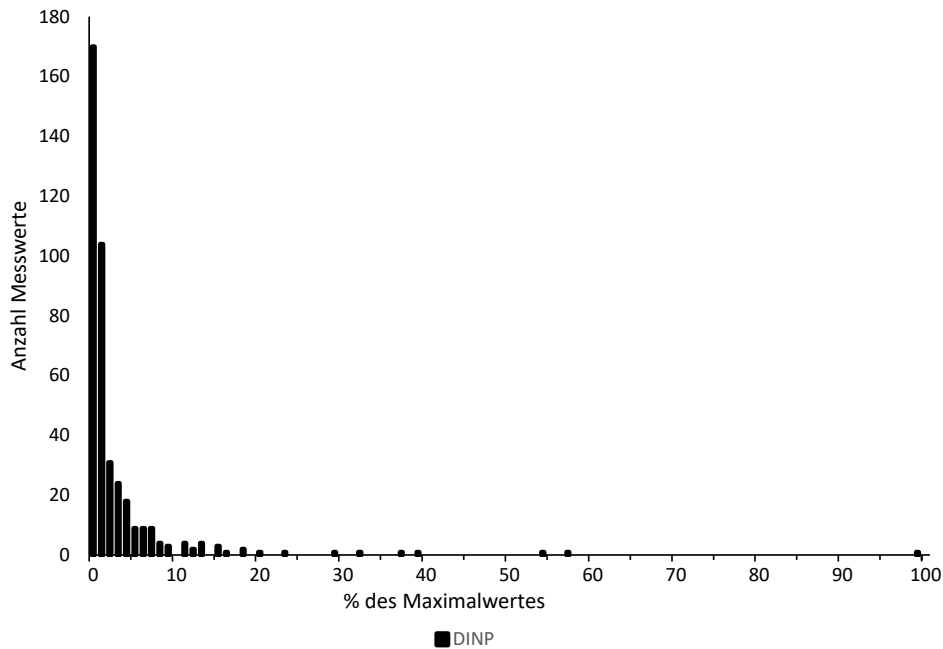


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 14 % des Maximalwertes (ca. 571,3  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

**Abbildung 26: Verteilung der Messwerte für DINP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert**

Maximalwert: 6883,23  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG: 0,25  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 406, Anzahl >BG: 406

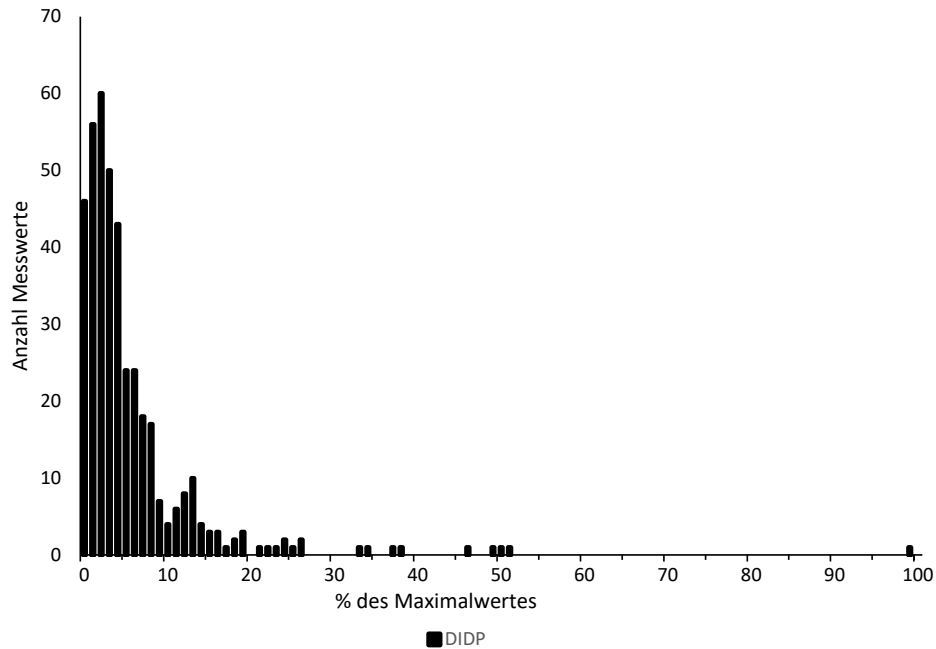


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 14 % des Maximalwertes (ca. 963,7  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 27: Verteilung der Messwerte für DIDP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert: 328,39  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG: 0,25  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 404, Anzahl >BG: 401

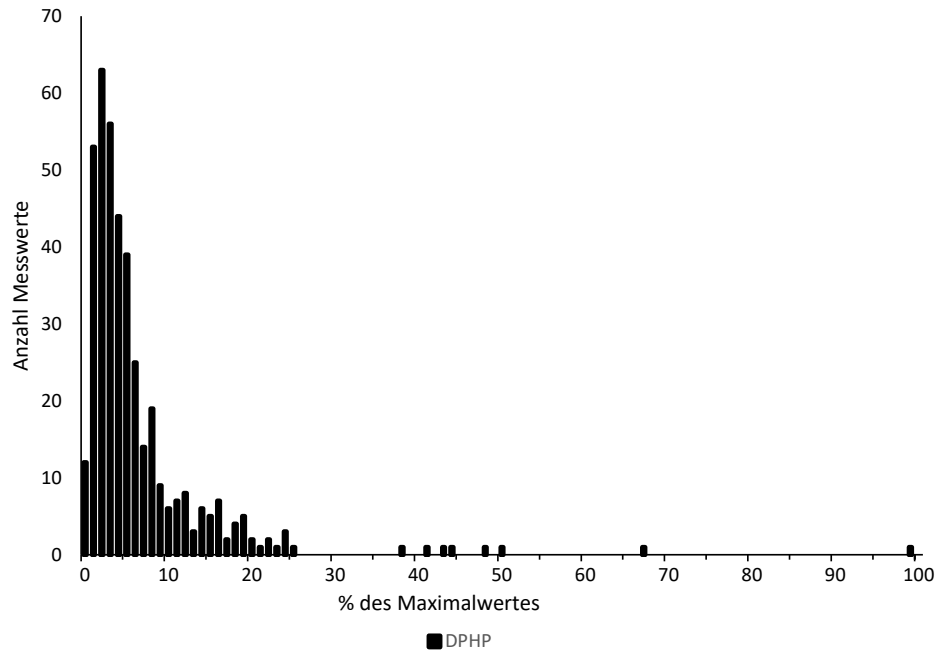


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 20 % des Maximalwertes (ca. 65,7  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 28: Verteilung der Messwerte für DPHP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert: 148,62  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG: 0,05  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 406, Anzahl >BG: 406

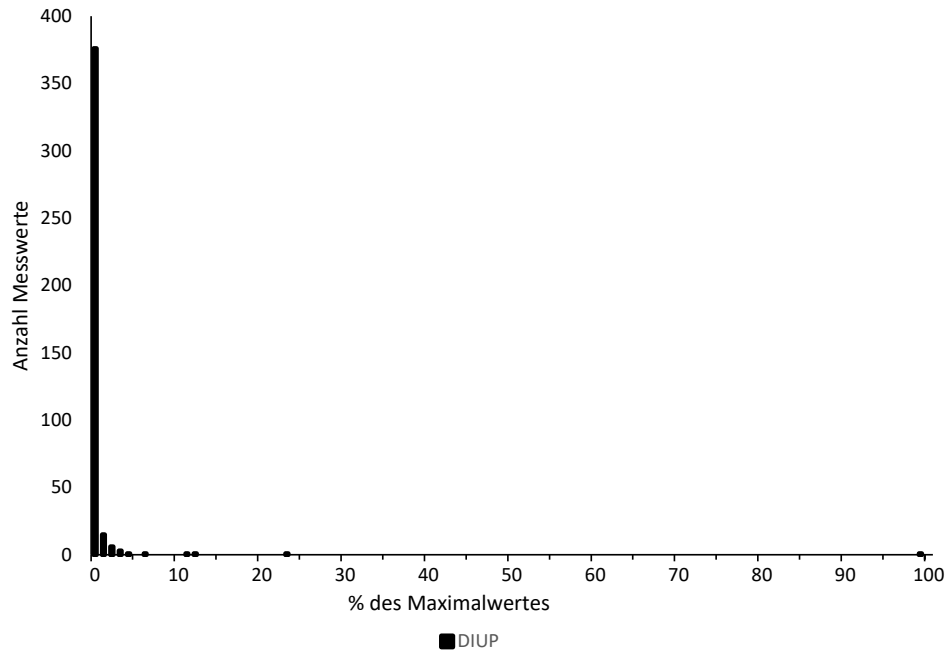


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 25 % des Maximalwertes (ca. 37,2  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 29: Verteilung der Messwerte für DIUP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert:  $62,25 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG:  $0,25 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 43, Anzahl >BG: 34

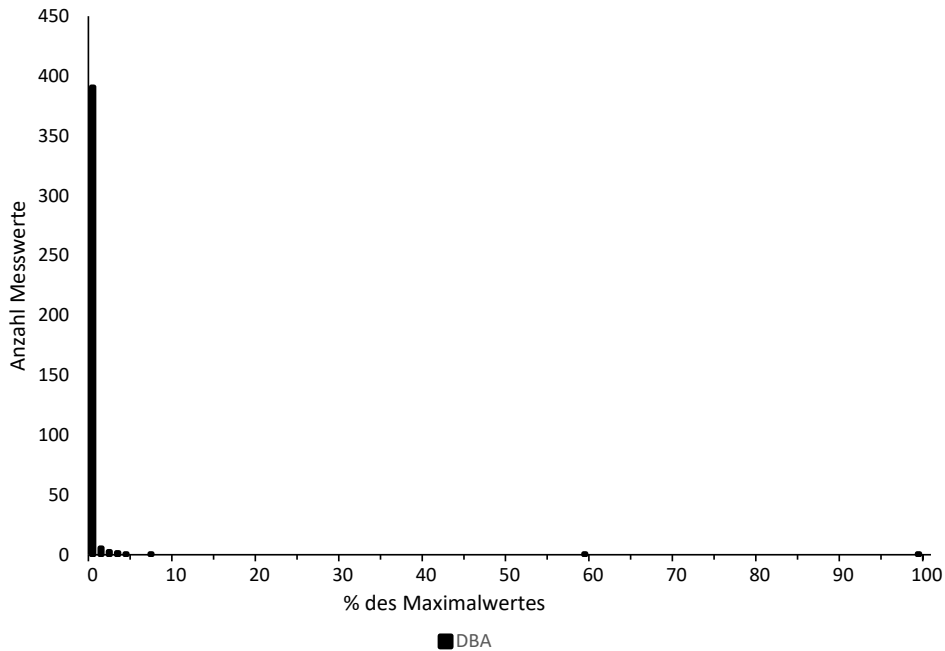


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 5 % des Maximalwertes (ca.  $3,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 30: Verteilung der Messwerte für DBA in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert: 25,74  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG: 0,05  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 9, Anzahl >BG: 7

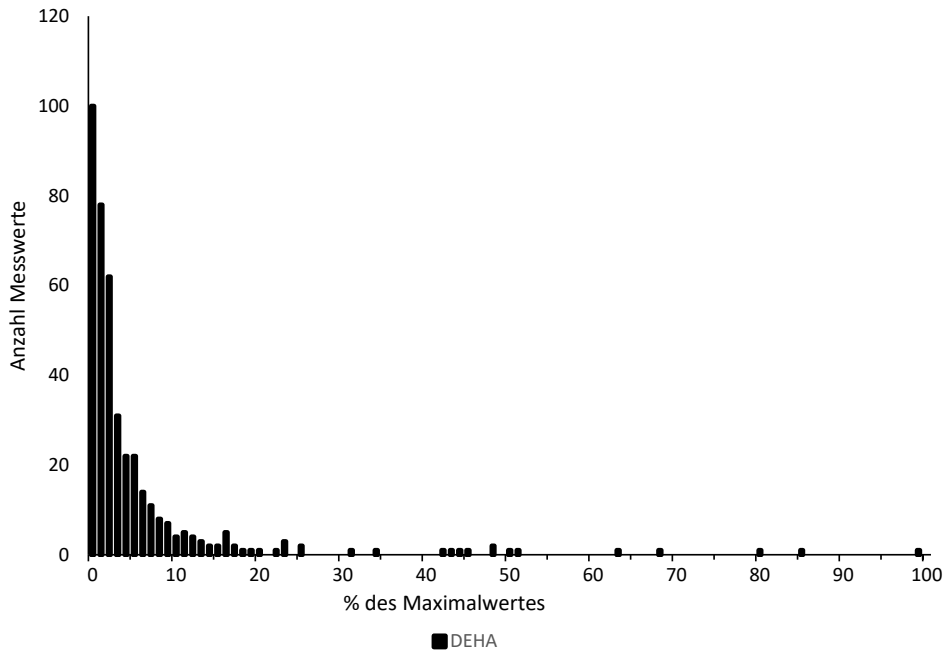


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 5 % des Maximalwertes (ca. 1,3  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 31: Verteilung der Messwerte für DEHA in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert: 28,43  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG: 0,05  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 96, Anzahl >BG: 93

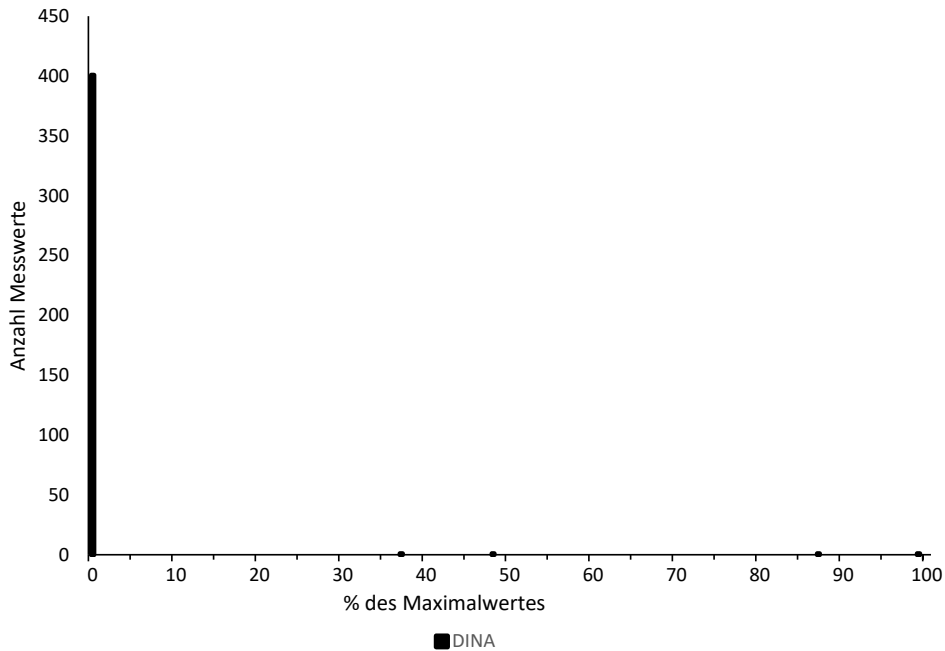


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 21 % des Maximalwertes (ca. 6,0  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 32: Verteilung der Messwerte für DINA in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert: 1,68  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG: 0,25  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 7, Anzahl >BG: 4

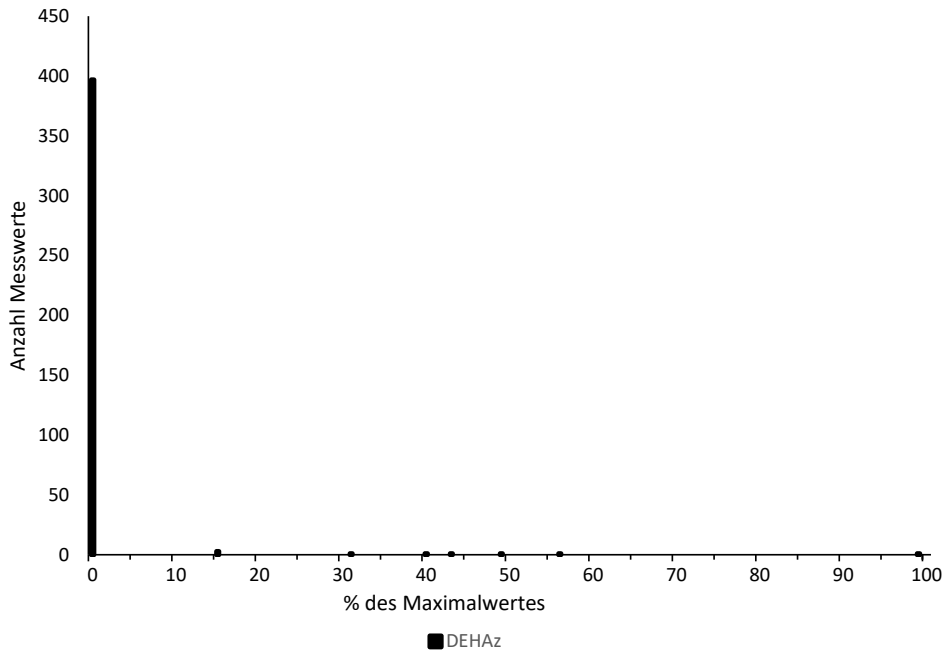


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 1 % des Maximalwertes reicht. Darüberliegende Werte (>NWG) sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 33: Verteilung der Messwerte für DEHAz in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert: 0,32  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG: 0,05  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 12, Anzahl >BG: 6

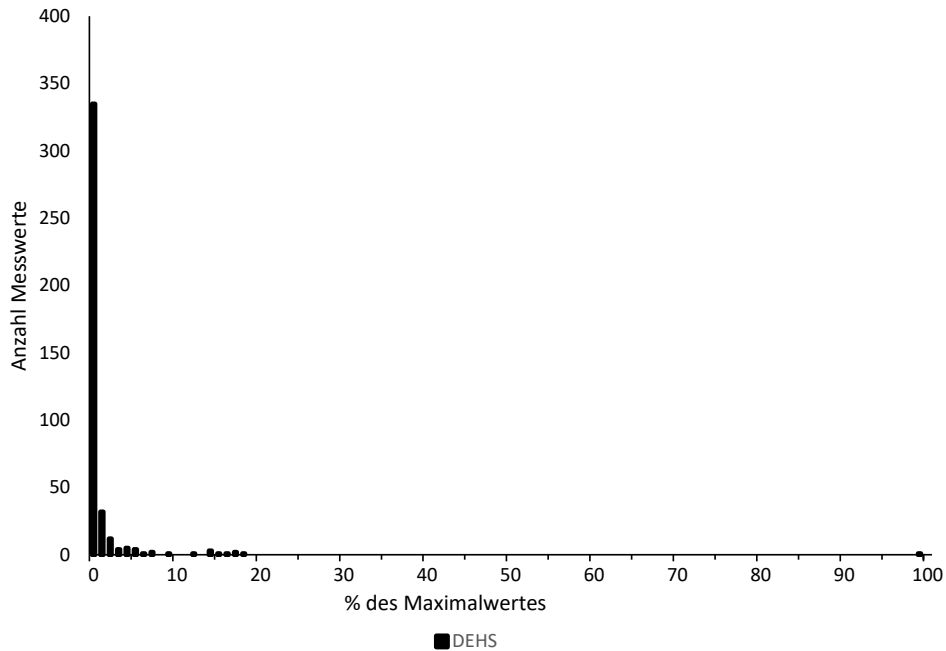


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 1 % des Maximalwertes reicht. Darüberliegende Werte (>NWG) sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 34: Verteilung der Messwerte für DEHS in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert: 265,58  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG: 0,05  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 89, Anzahl >BG: 78

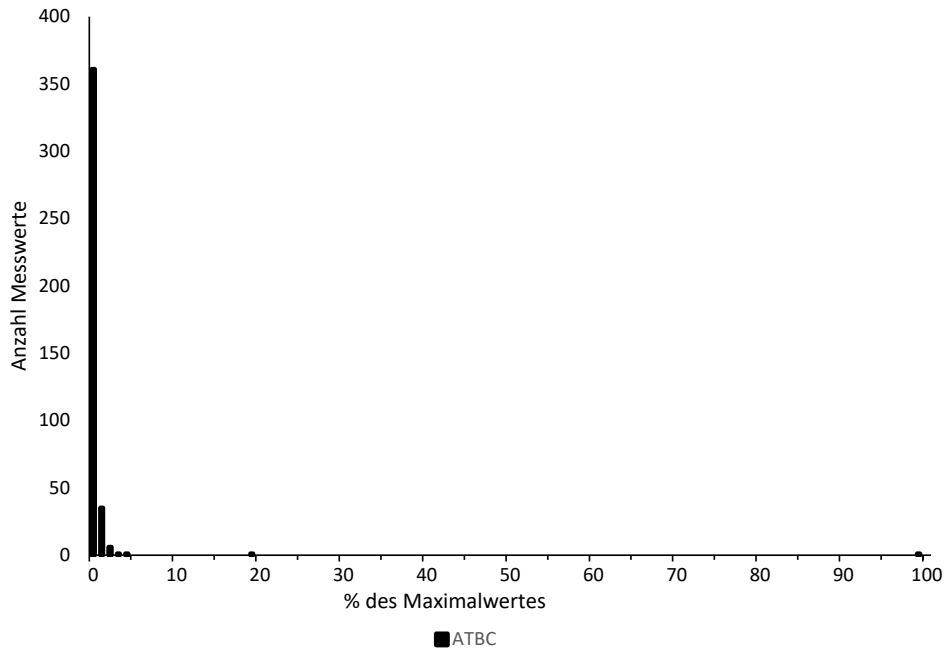


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 8 % des Maximalwertes (ca. 21,2  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 35: Verteilung der Messwerte für ATBC in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert: 1425,63  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG: 0,05  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 406, Anzahl >BG: 406

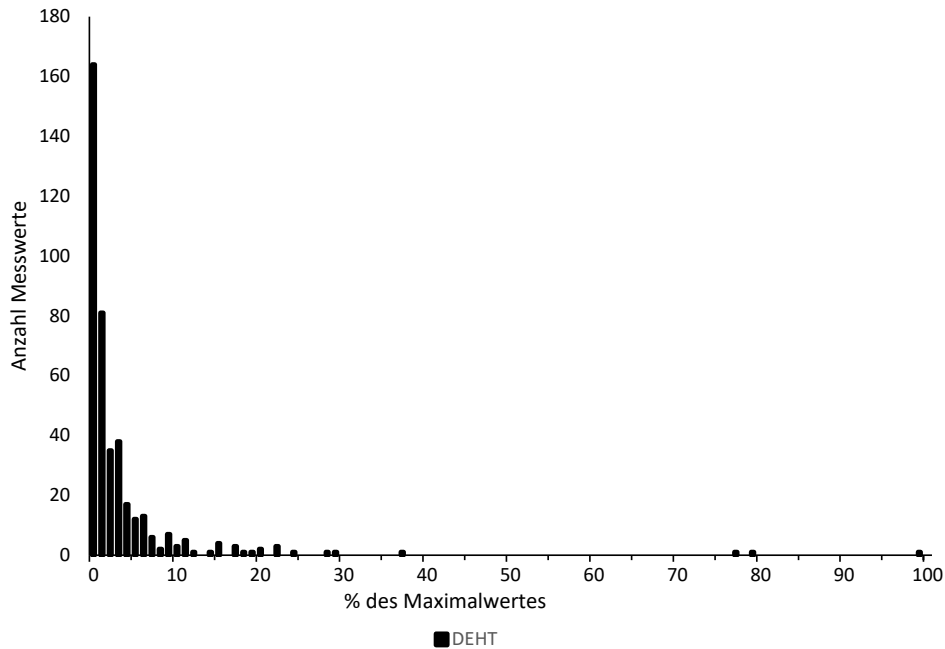


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 5 % des Maximalwertes (ca. 71,3  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

**Abbildung 36: Verteilung der Messwerte für DEHT in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert**

Maximalwert: 14669,73  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG: 0,05  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 406, Anzahl >BG: 406

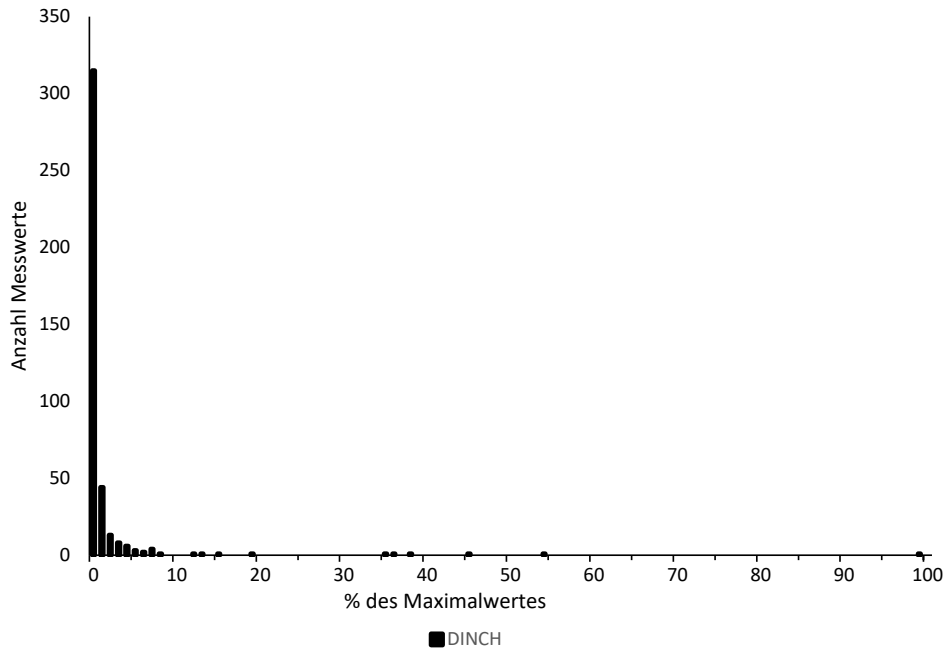


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 13 % des Maximalwertes (ca. 1907,1  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

**Abbildung 37: Verteilung der Messwerte für DINCH in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert**

Maximalwert: 3196,64  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG: 0,25  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 99, Anzahl >BG: 98

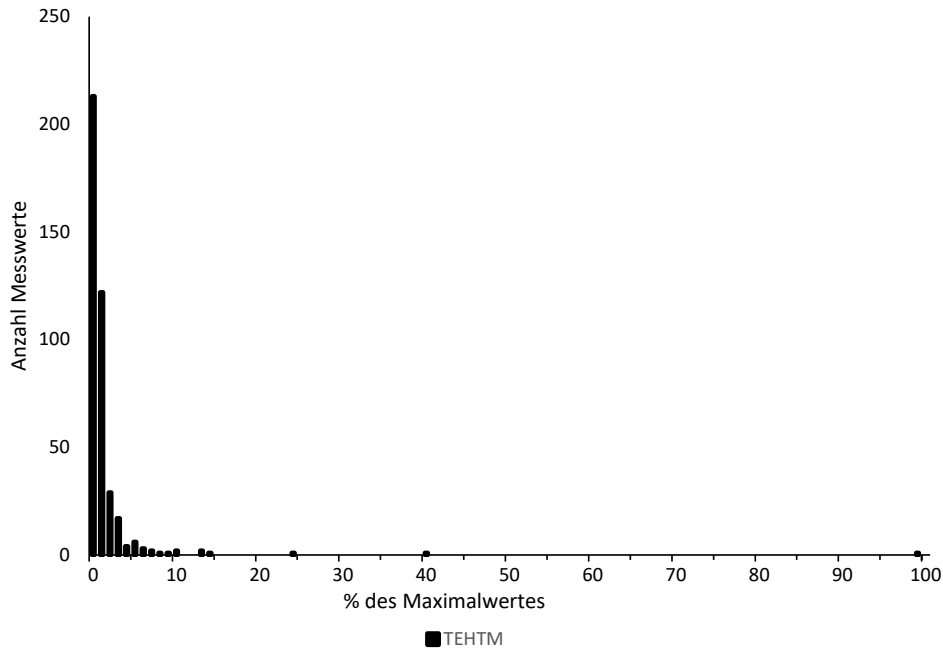


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 9 % des Maximalwertes (ca. 287,7  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 38: Verteilung der Messwerte für TEHTM in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert: 208,71  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG: 0,05  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 406, Anzahl >BG: 405

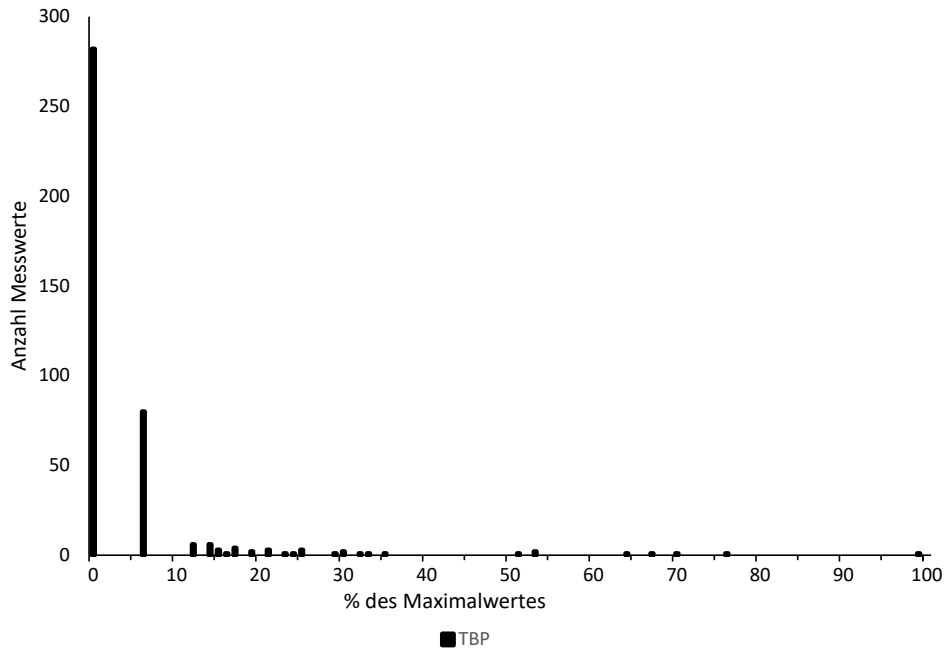


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 11 % des Maximalwertes (ca. 23,0  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 39: Verteilung der Messwerte für TBP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert:  $0,78 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG:  $0,05 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 125, Anzahl >BG: 44

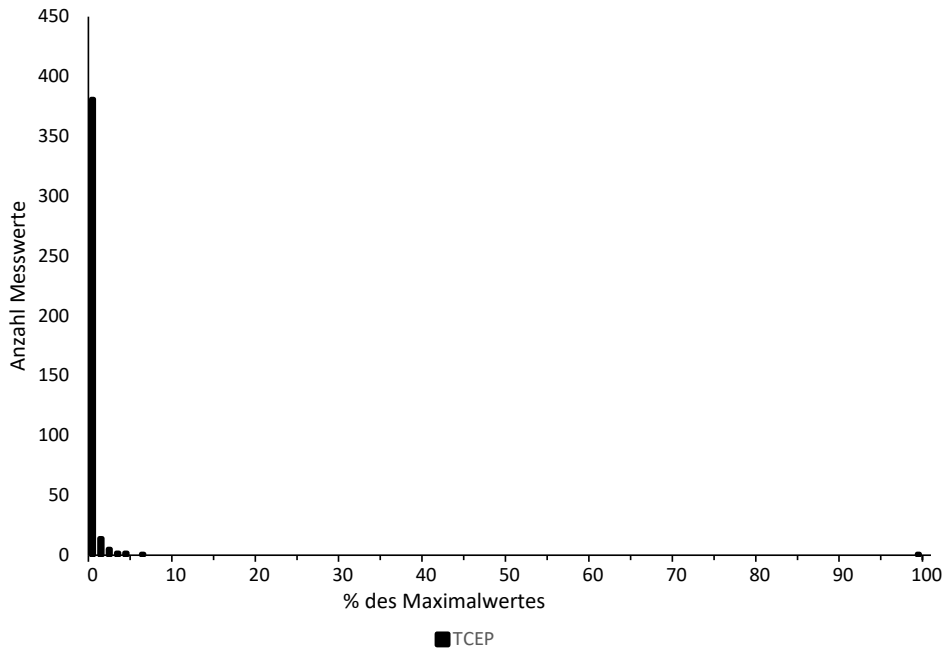


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 15 % des Maximalwertes (ca.  $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 40: Verteilung der Messwerte für TCEP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert:  $46,85 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG:  $0,05 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 275, Anzahl >BG: 163

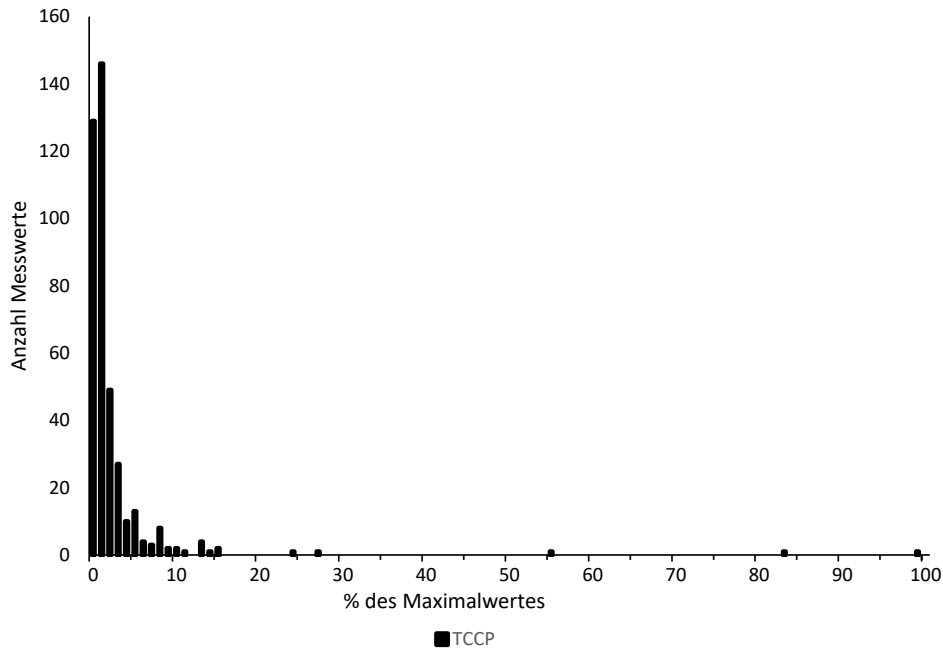


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 5 % des Maximalwertes (ca.  $2,3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 41: Verteilung der Messwerte für TCCP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert: 107,55  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG: 0,05  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 405, Anzahl >BG: 405

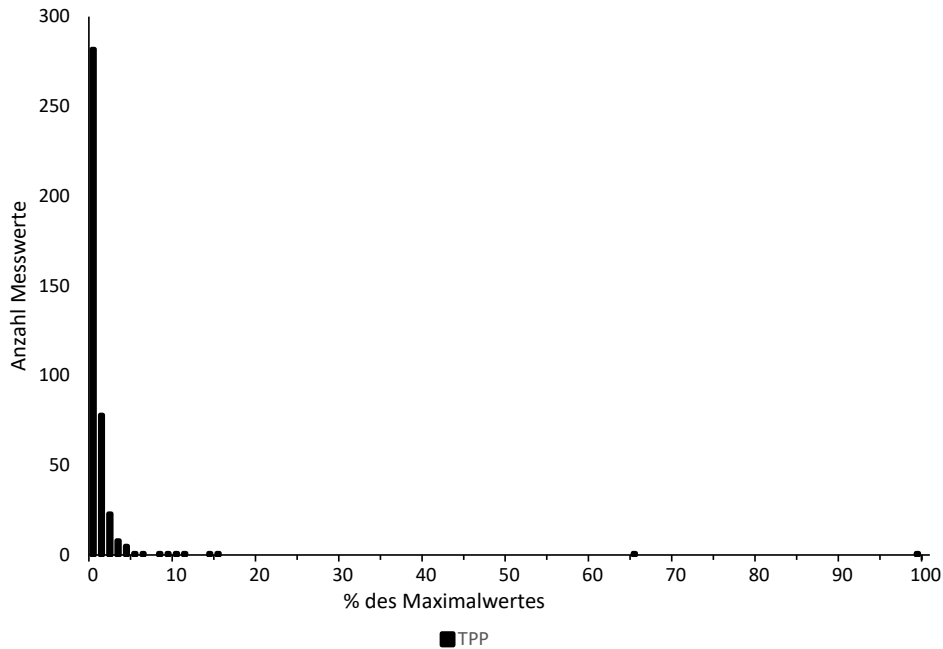


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 11 % des Maximalwertes (ca. 11,8  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 42: Verteilung der Messwerte für TPP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert: 32,08  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG: 0,05  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 384, Anzahl >BG: 345

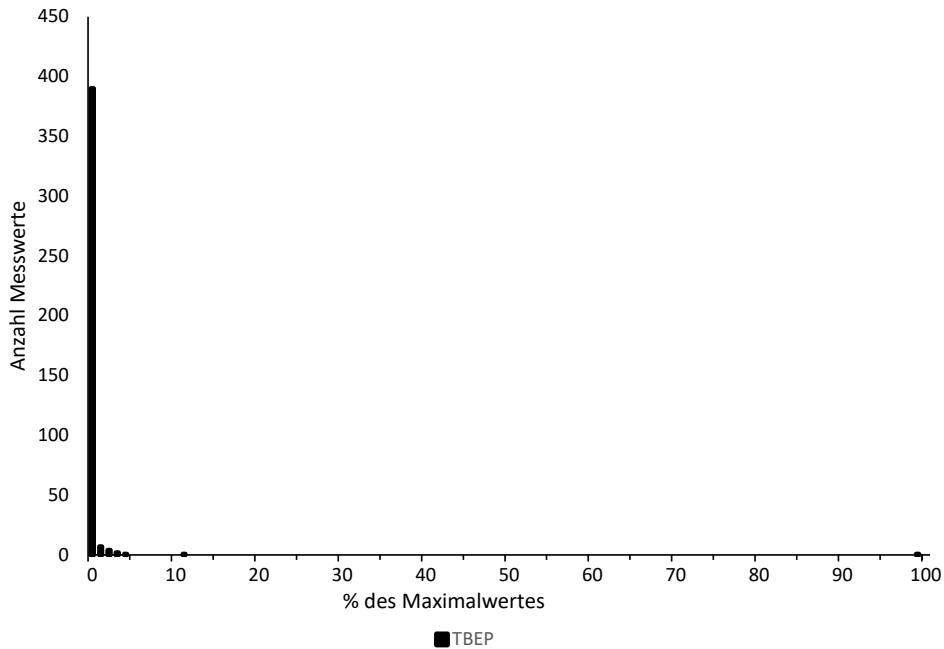


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 7 % des Maximalwertes (ca. 2,2  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

**Abbildung 43: Verteilung der Messwerte für TBEP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert**

Maximalwert: 2446,85  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG: 0,05  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 394, Anzahl >BG: 379

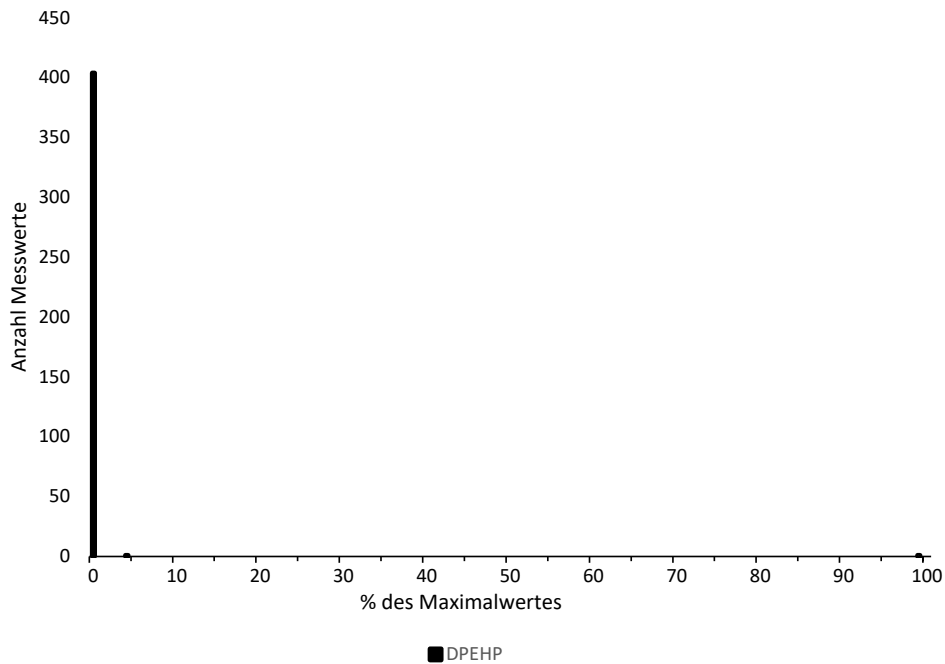


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 5 % des Maximalwertes (ca. 122,3  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 44: Verteilung der Messwerte für DPEHP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert: 516,47  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG: 0,05  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 91, Anzahl >BG: 74

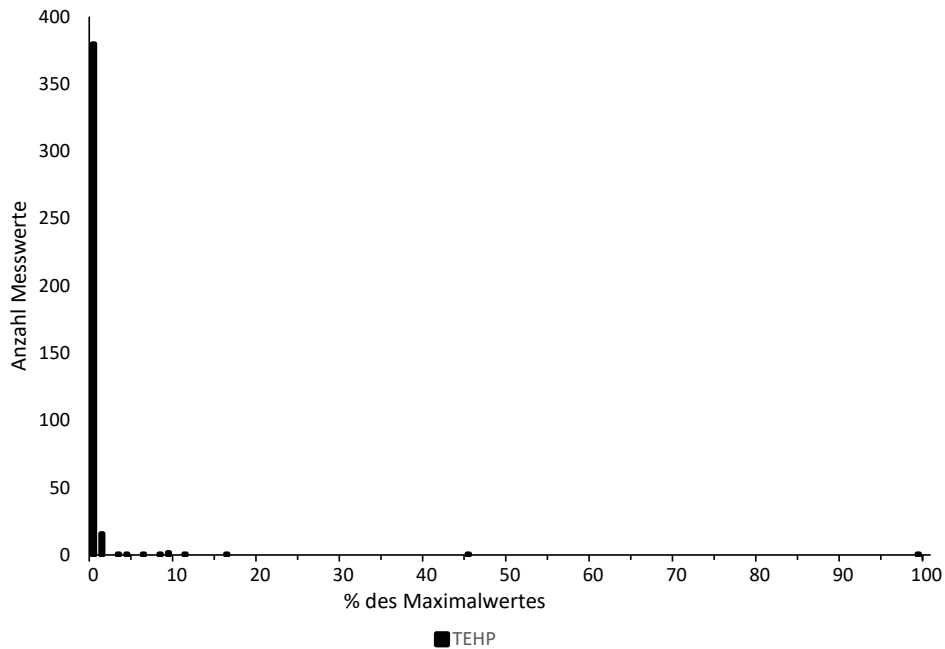


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 1 % des Maximalwertes (ca. 5,2  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 45: Verteilung der Messwerte für TEHP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert: 18,90  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG: 0,05  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 85, Anzahl >BG: 52

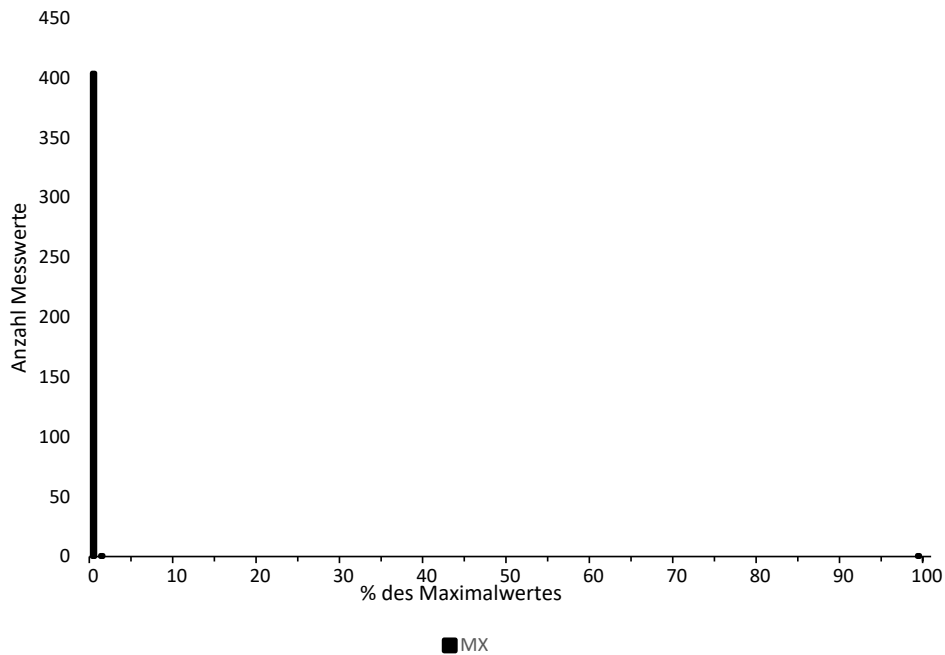


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 3 % des Maximalwertes (ca. 0,6  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 46: Verteilung der Messwerte für MX in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert:  $14,75 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG:  $0,05 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 7, Anzahl >BG: 3

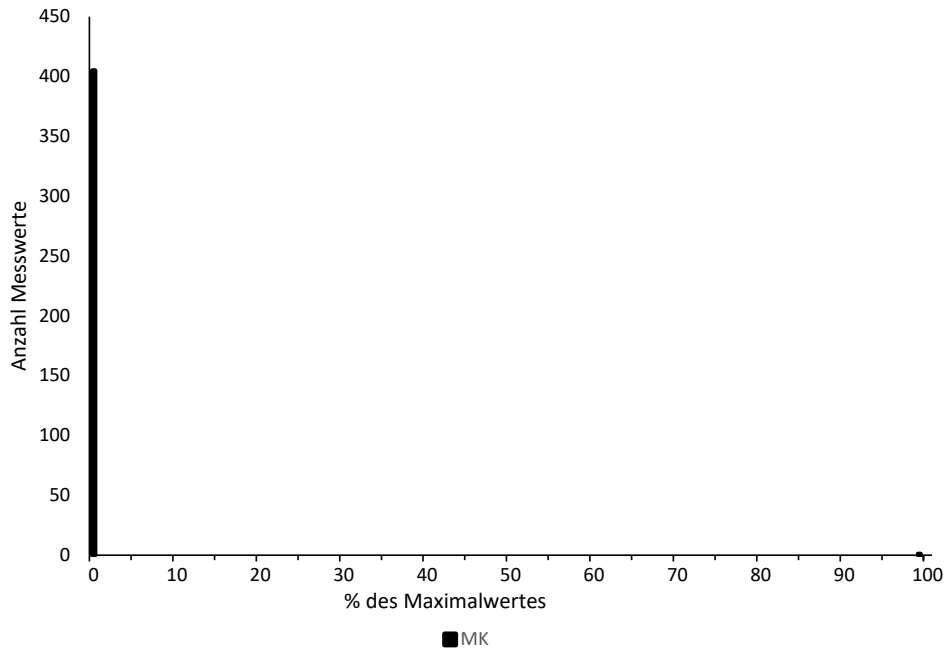


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 1 % des Maximalwertes (ca.  $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 47: Verteilung der Messwerte für MK in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert: 47,20  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG: 0,05  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 22, Anzahl >BG: 11

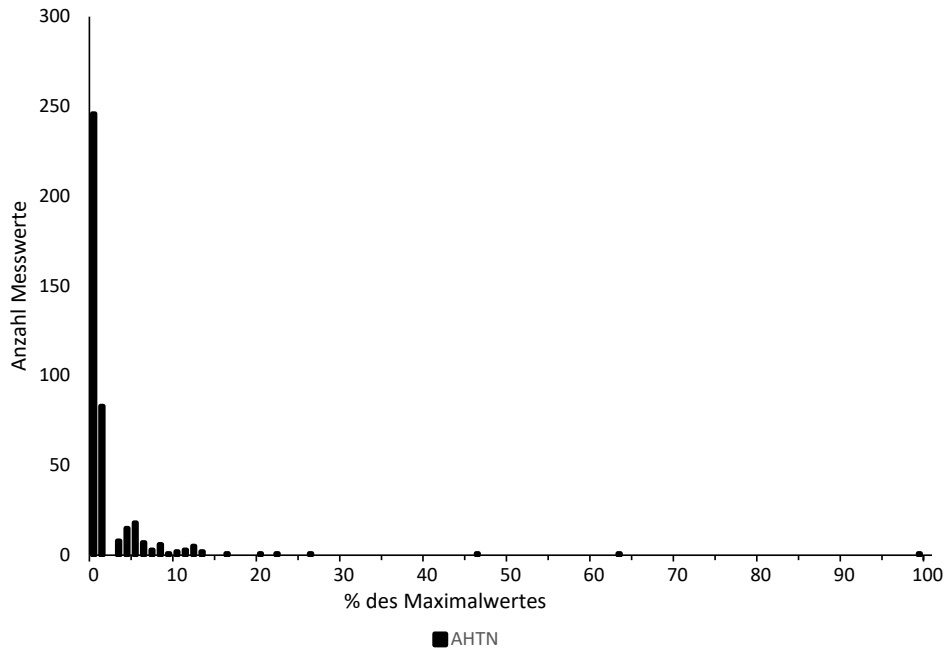


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 1 % des Maximalwertes (ca. 0,5  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 48: Verteilung der Messwerte für AHTN in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert: 2,72  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG: 0,05  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 162, Anzahl >BG: 77

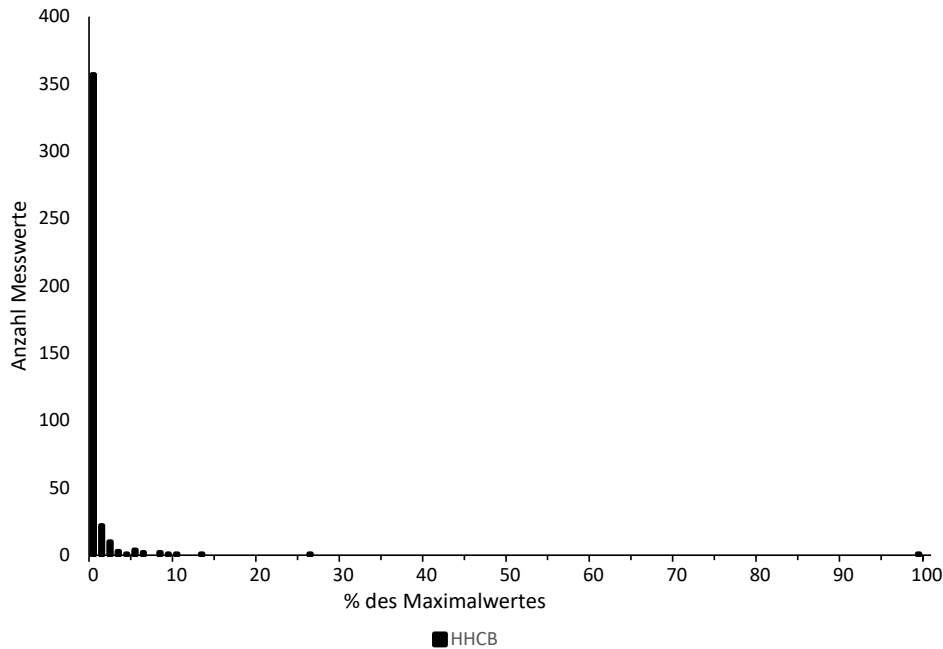


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 10 % des Maximalwertes (ca. 0,3  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 49: Verteilung der Messwerte für HHCB in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert:  $44,31 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG:  $0,05 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 275, Anzahl >BG: 193

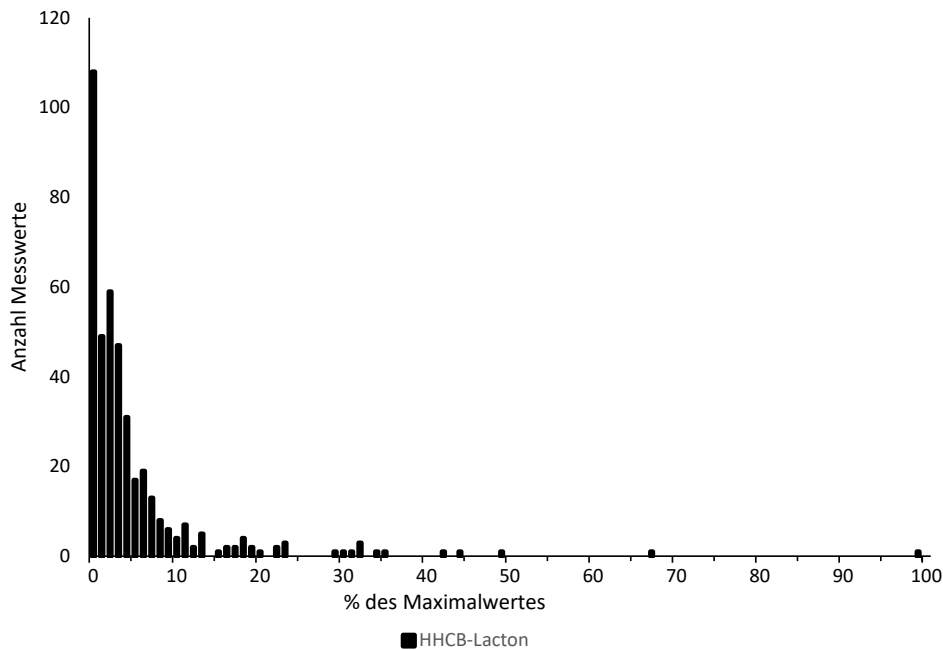


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 7 % des Maximalwertes (ca.  $3,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 50: Verteilung der Messwerte für HHCB-Lacton (Klassengröße 1% bis Maximalwert)

Maximalwert:  $7,90 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG:  $0,05 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 338, Anzahl >BG: 297

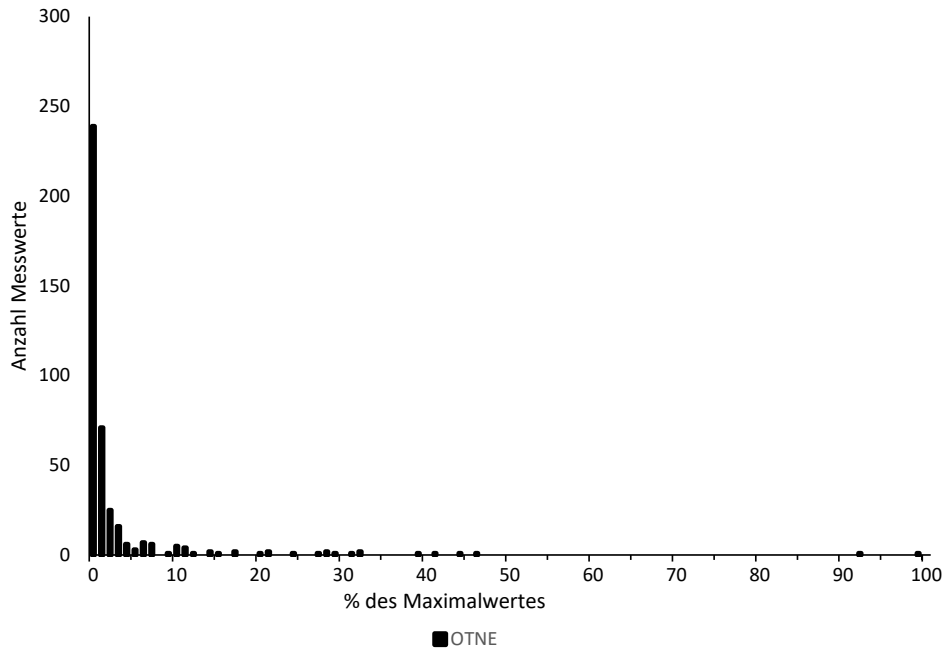


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 13 % des Maximalwertes (ca.  $1,0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 51: Verteilung der Messwerte für OTNE in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert: 101,67  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG: 0,05  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 404, Anzahl >BG: 395

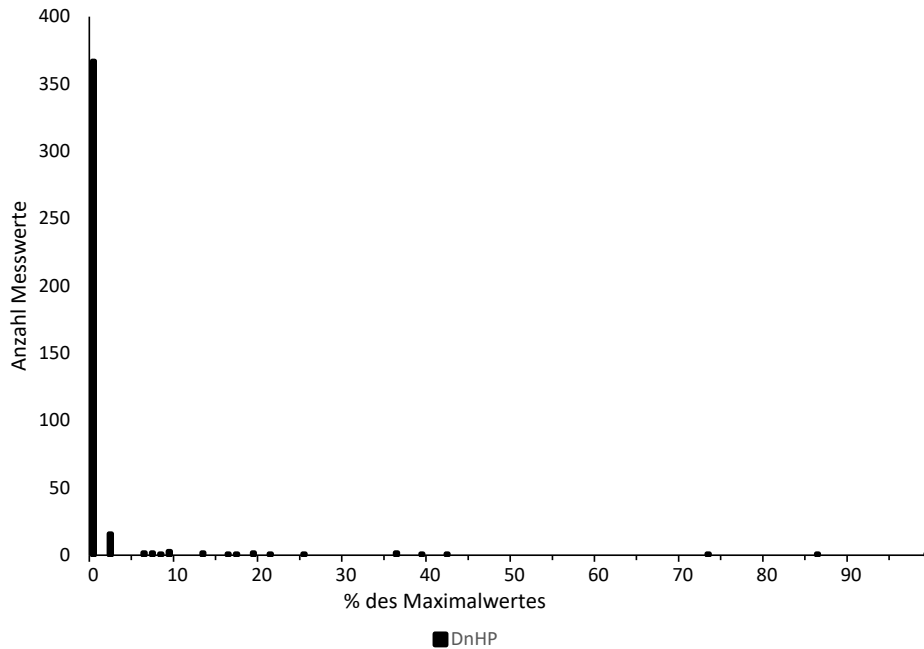


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 8 % des Maximalwertes (ca. 8,1  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 52: Verteilung der Messwerte für DnHP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert:  $1,73 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG:  $0,05 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 42, Anzahl >BG: 23



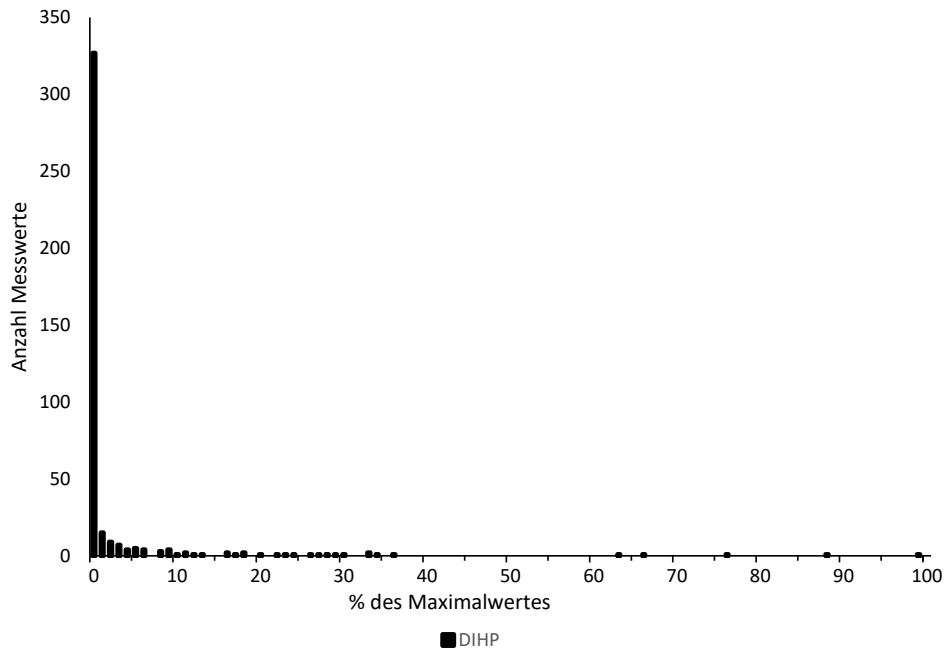
Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 4 % des Maximalwertes (ca.  $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

#### 4.2.3.2 LC-ESI-MS/MS target compound screening

### Abbildung 53: Verteilung der Messwerte für DIHP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert: 565,99  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG: 0,05  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 397, Anzahl >BG: 379

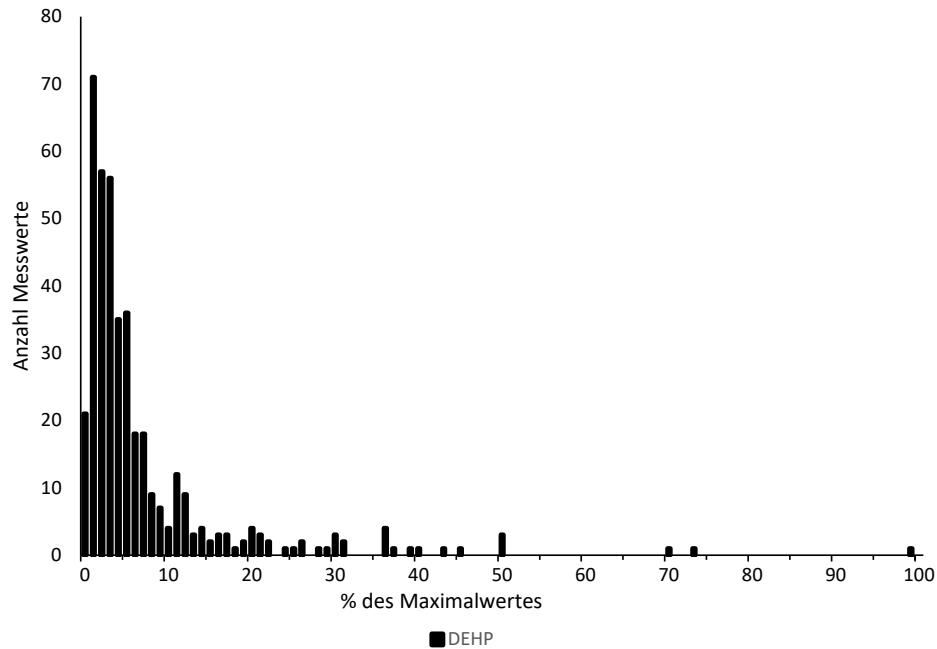


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 8 % des Maximalwertes (ca. 45,3  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 54: Verteilung der Messwerte für DEHP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert: 1373,7  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG: 0,05  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 406, Anzahl >BG: 406

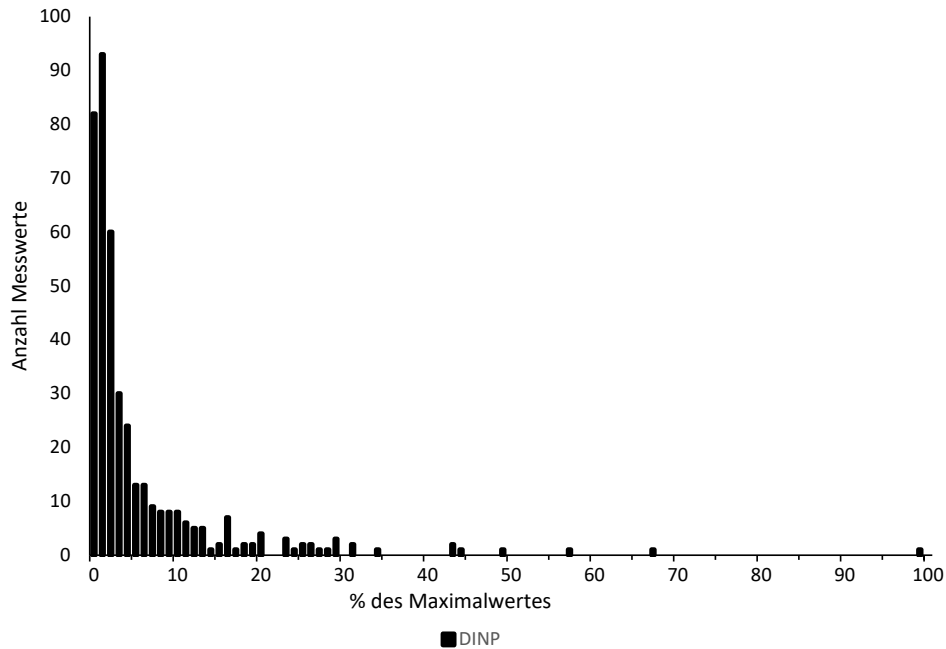


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 20 % des Maximalwertes (ca. 275  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 55: Verteilung der Messwerte für DINP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert: 4180,86  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG: 0,25  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 406, Anzahl >BG: 406

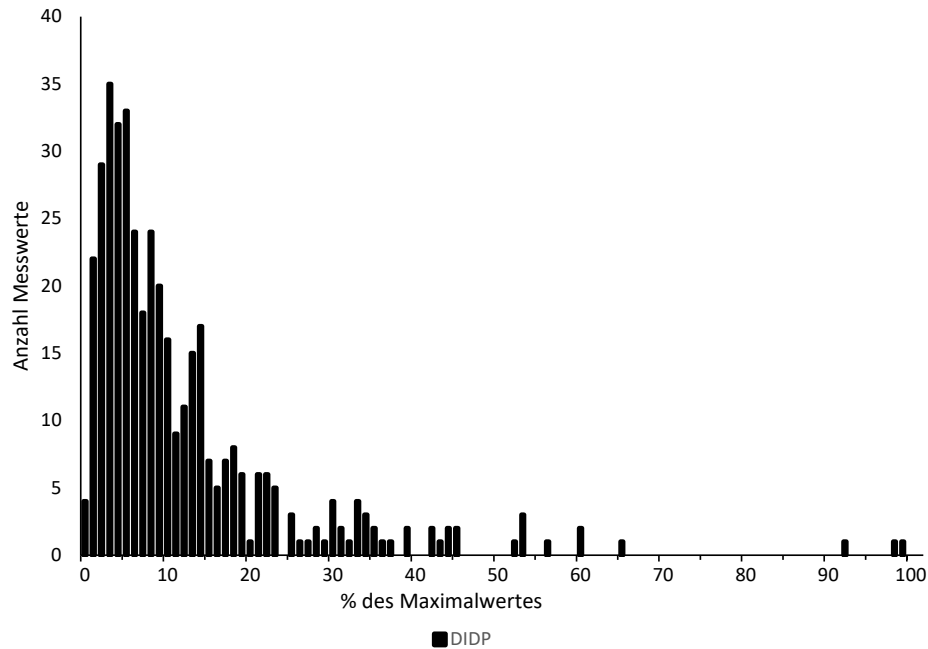


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 20 % des Maximalwertes (ca. 836,2  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 56: Verteilung der Messwerte für DIDP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert: 126,39  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG: 0,5  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 406, Anzahl >BG: 403

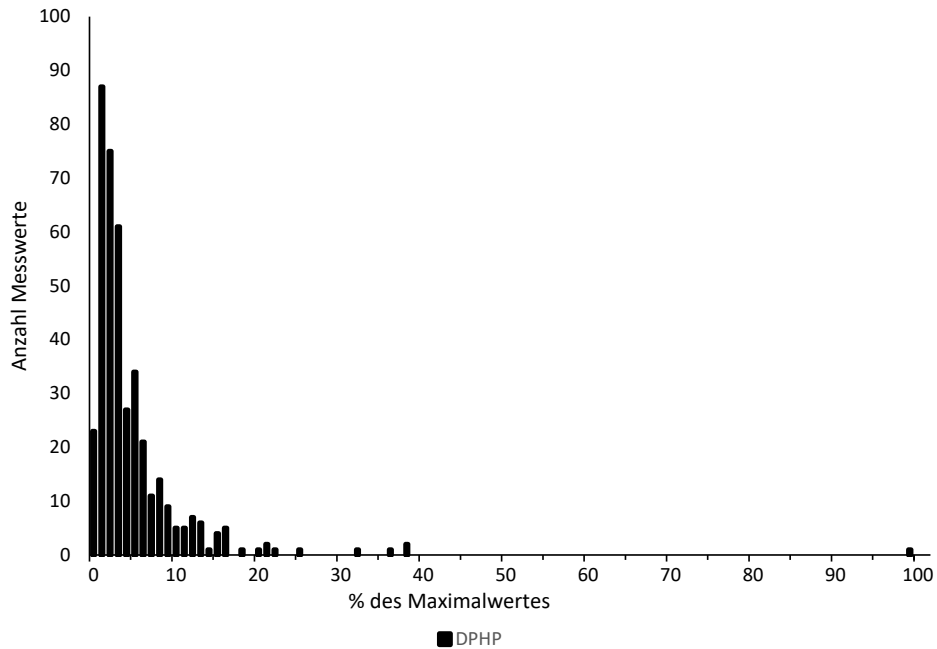


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 30 % des Maximalwertes (ca. 37,9  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 57: Verteilung der Messwerte für DPHP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert: 192,60  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG: 0,05  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 406, Anzahl >BG: 406

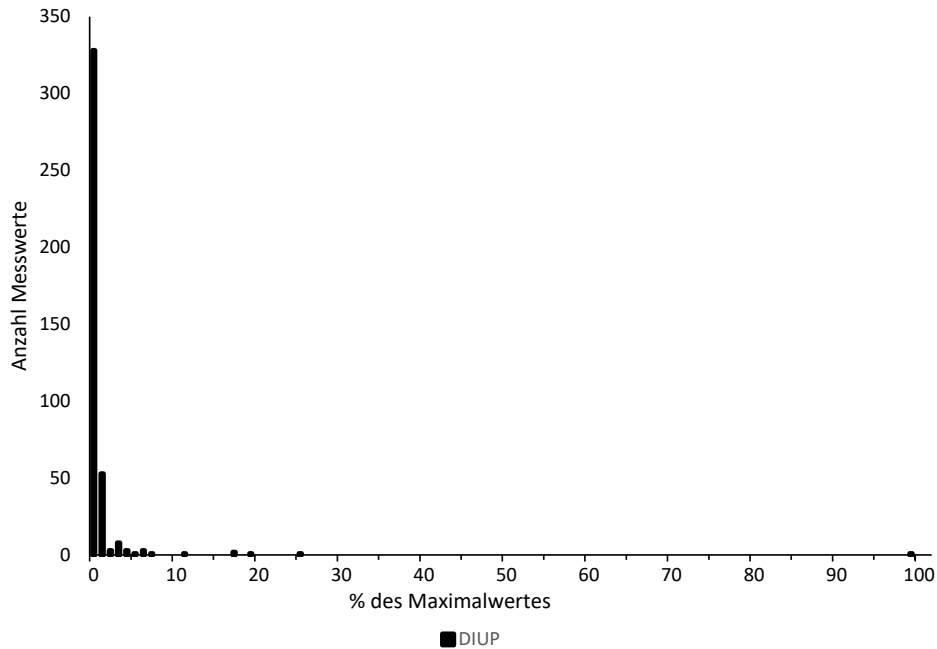


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 18 % des Maximalwertes (ca. 34,7  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 58: Verteilung der Messwerte für DIUP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert:  $37,88 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG:  $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 78, Anzahl >BG: 25

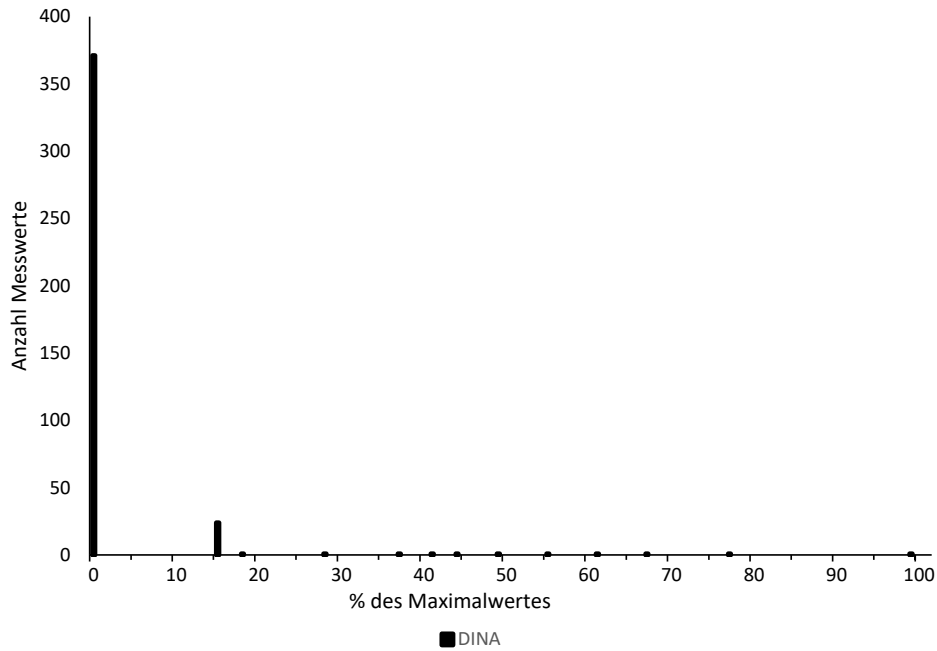


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 8 % des Maximalwertes (ca.  $3,0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 59: Verteilung der Messwerte für DINA in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert: 1,58  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG: 0,25  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 35, Anzahl >BG: 11

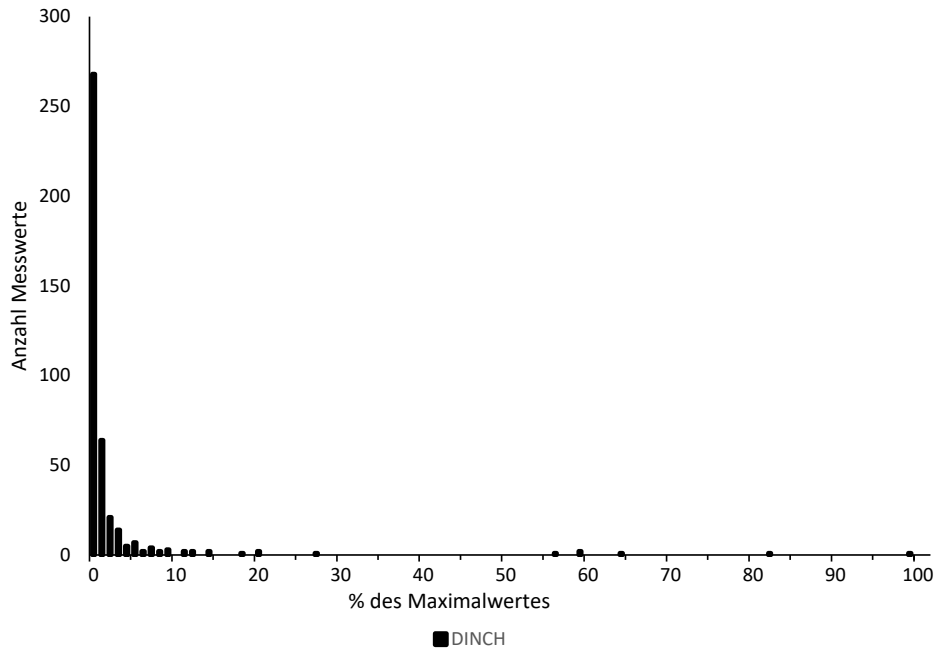


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 25 % des Maximalwertes reicht. Darüberliegende Werte (>NWG) sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 60: Verteilung der Messwerte für DINCH in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert: 1734,07  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG: 0,5  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 402, Anzahl >BG: 394

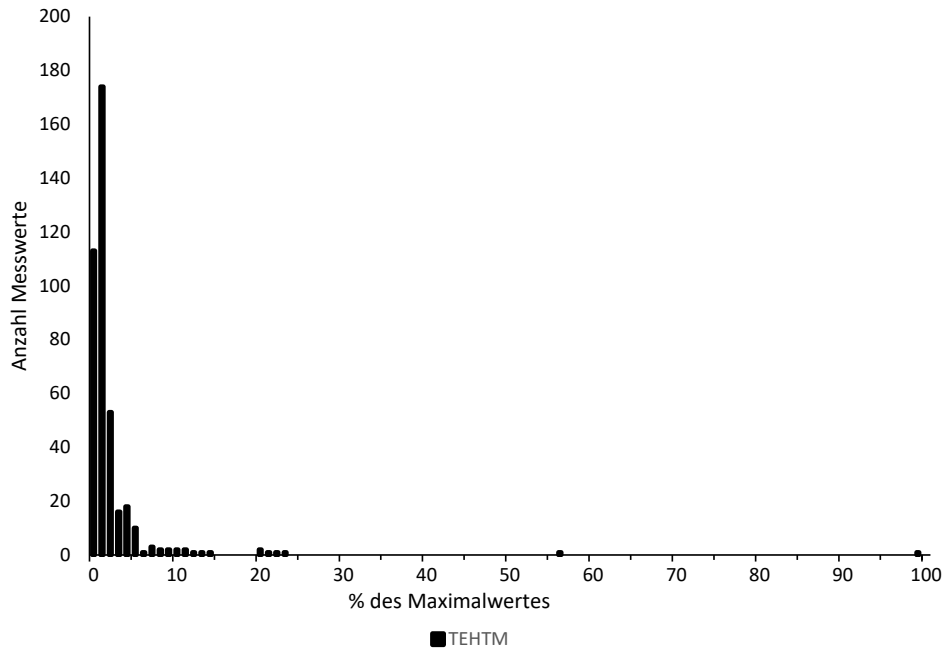


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 10 % des Maximalwertes (ca. 173,4  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### Abbildung 61: Verteilung der Messwerte für TEHTM in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert: 119,58  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG: 0,05  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 405, Anzahl >BG: 397

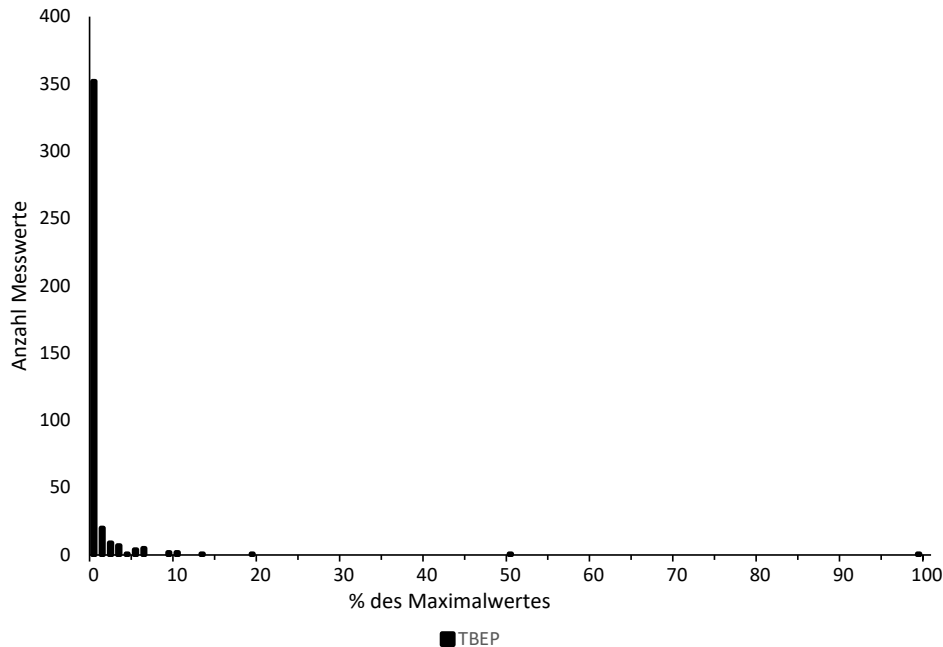


Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 15 % des Maximalwertes (ca. 17,9  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

## Abbildung 62: Verteilung der Messwerte für TBEP in einer Klassengröße von 1% bis zum Maximalwert

Maximalwert: 471,44  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Halbe BG: 0,05  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Anzahl >NWG: 406, Anzahl >BG: 398



Quelle: Eigene Darstellung, anbus analytik GmbH.

Die optische Auswertung ergibt näherungsweise eine Normalverteilung die bis 7 % des Maximalwertes (ca. 33,0  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) reicht. Darüberliegende Werte sind nicht durch die normalverteilte Hintergrundbelastung erklärbar und deuten auf eindeutige Quellen im Innenraum hin.

### 4.3 Ergebnisse des Suspected-Target-Screenings

#### 4.3.1 Moschusverbindungen

Im Suspected-Target-Screening wurden folgende Moschusverbindungen wie Ambroxan sowie makrozyklische und alizyklische Moschus-Duftstoffe (industriell eingesetzte Alternativen zu den polyzyklischen Moschusverbindungen) mittels GC-MS und HPLC-Q-TOF in den Staubproben untersucht:

- ▶ Ambroxan CAS-Nr. 3738-00-9
- ▶ Cyclopentadecanon CAS-Nr. 502-72-7
- ▶ Muscon CAS-Nr. 541-91-3
- ▶ Musk MC4, 1,4-Dioxacyclohexadecan-5,16-dion, CAS-Nr. 54982-83-1
- ▶ Musk T, Ethylen Brassylat, CAS-Nr. 105-95-3

Ambroxan konnte von allen untersuchten Moschusverbindungen am häufigsten nachgewiesen werden. Mittels GC-MS Analyse wurde Ambroxan oberhalb der Bestimmungsgrenze in 35 % der Hausstaubproben und in der HPLC-Q-TOF Analyse in 47 % der Proben nachgewiesen. Ambroxan wird als synthetischer Duftstoff mit holzig, mineralisch, moschusartiger Duftnote häufig in der

Parfümherstellung sowohl für Herren- als auch Damenparfüms verwendet und gilt als sehr beliebt. Ambroxan ist für seine langanhaltende Verweildauer und Duftwirkung auf der Haut bekannt. Da es eine sehr breite Anwendung bei persönlichen Pflegeprodukten in Privathaushalten findet die auf die Haut aufgesprüht werden und somit auch auf Oberflächen und Stäuben gelangen kann, könnte dies den häufigen Nachweis von Ambroxan in den Proben erklären.

Die Verbindung Musk T, das zu den Ethylenbrassyaten zählt, wurde als zweithäufigste Moschusverbindung oberhalb der Bestimmungsgrenze in den Hausstaubproben nachgewiesen - in der GC-MS Analyse in 30 % und in der HPLC-Q-TOF Analyse in 7 % der Proben. Musk T ist im Vergleich zu den anderen untersuchten Moschusduftstoffen weniger stark riechend. Es wird aufgrund seiner nicht dominierenden Geruchwirkung in vielen Duftkompositionen eingesetzt, sowohl in Parfüms als auch in Seifen, Shampoos oder Reinigungsmitteln.

Cyclopentadecanon und Muscon hingegen waren sowohl in der GC-MS Analyse als auch in der HPLC-Q-TOF Analyse in keiner der Proben weder oberhalb der Bestimmungsgrenze noch oberhalb der Nachweisgrenze nachweisbar. Cyclopentadecanon und Muscon werden hauptsächlich als stark nach Moschus riechende Duftstoffe überwiegend in verschiedenen Körperpflegeprodukten wie Seifen, Shampoos sowie Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt. Hier findet zwar ein direkter Wasserkontakt mit den Moschusverbindungen aber auch ein sofortiges Abwaschen von der Haut mit einer möglichen Abwasserbelastung statt. Erklärend für die Nichtnachweise der Duftstoffe Cyclopentadecanon und Muscon könnte sein, dass aufgrund der in wässrigem Milieu genutzten Produkteigenschaften somit selten bis keine direkte Benetzung von Stäuben oder Oberflächen in Haushalten stattfindet, die zu einer Staubbelastung mit den beiden Moschusverbindungen führen könnte.

Musk MC4 (auch bekannt als Musk C14 oder Muskonat), das in Parfüms, Reinigungsmitteln und Kosmetika eingesetzt wird, war mittels GC-MS in 8 % der Stäube und mittels HPLC-Q-TOF Analyse in 3 % der Proben nachweisbar.

#### 4.3.2 Isothiazolinone

Von den heterozyklischen Bioziden, die zur Konservierung und Schimmelverhütung in Innenräumen verwendet werden (z.B. Isothiazolinone), wurden folgende Vertreter der Stoffgruppe der Isothiazolinone untersucht:

- ▶ Methylisothiazolinon MIT, MI
- ▶ Chlormethylisothiazolinon CMIT, CMI
- ▶ Benzisothiazolinon BIT
- ▶ Oktylisothiazolinon OIT, OI
- ▶ Butylbenzisothiazolinon BBIT
- ▶ Dichloroktylisothiazolinon DOIT, DCOIT, DCOI

Davon konnten nur für MIT mit 6 %, OIT mit 4% und DOIT mit 2% Nachweise oberhalb der Bestimmungsgrenze erhalten werden, obwohl diese Substanzen breite industrielle Anwendung als Konservierungsmittel in Kosmetika, in Haushalts- und Industriereinigern, Feuchttüchern, in der Dispersionsfarben, Lacken und Klebstoffen finden und in der Papierherstellung eingesetzt werden. Dies bedeutet, dass keine systematische Belastung der untersuchten Wohnräume mit der Biozidklasse der Isothiazolinone nachweisbar ist.

Erklärbar ist dies einerseits mit den chemisch physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen. So sind MIT, CIT, OIT, BBIT und DCOIT so flüchtig, dass sie mittels der Probenahme auf Tenax und Analytik mit Thermodesorption in der Raumluft nachweisbar sind. Dies kann dazu führen, dass sich diese Substanzen weniger an Staub anlagern oder aber im Staubsauger wieder ausgeblasen werden. Dies entspricht den Daten der AGÖF von Hausstaubproben aus den Jahren 2002 bis 2007, bei denen die 95%-Perzentile für MIT und OIT unterhalb der Bestimmungsgrenze von damals  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  liegen. Auch für das VOC Naphthalin lag in der damaligen Studie der 95%-Perzentil kleiner der Bestimmungsgrenze von  $0,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Thumulla et al. 2007).

Eine andere Erklärung könnte der abnehmende Einsatz dieser als sensibilisierend eingestuften Verbindungen sein. So teilte das Bundesamt für Risikobewertung (BfR) im Protokoll zu seiner 21. Sitzung der BfR-Kommission für kosmetische Mittel (BfR. 2018) mit, dass Allergien gegen Methylisothiazolinon (MI) und das Gemisch aus Methylchloroisothiazolinon (CMIT) und MI nach einem Anstieg, der seinen Höhepunkt 2013/2014 hatte, stetig abgenommen hätten. Dies sei wahrscheinlich auf die Begrenzung bzw. das Verbot dieser Konservierungsmittel in der europäischen Kosmetikverordnung (EU-KVO) 1223/2009 zurückzuführen.

MI wurde gemäß dem Protokoll des BfR in kosmetischen Mitteln lange Zeit als feste Kombination mit CMIT als Konservierungsmittel verwendet. Etwa seit dem Jahr 2005 wurde MI sowohl in Haushaltsprodukten wie Wandfarben oder Waschmitteln als auch in Kosmetika in zunehmendem Maße allein (ohne CMIT) als Konservierungsstoff eingesetzt. Dies zeigt sich auch in den untersuchten Staubproben, bei denen CMIT in keiner Probe nachgewiesen werden konnte.

### 4.3.3 Alternativweichmacher

Bei den Alternativweichmachern wurden folgende Weichmacher mittels GC/MS untersucht:

- ▶ Mesamoll
- ▶ Diisodecylsebacat (DIDS)
- ▶ Trimellitsäureester / Trimellitate Tris-n-oktyl-trimellitat – (TOTM)
- ▶ Tri-decyl-trimellitat – (TDTM)

Über HPLC-Q-TOF konnten weitere alternative Weichmacher untersucht werden:

- ▶ Epoxidiertes Sojabohnenöl\_1      ESBO\_18013-07-8
- ▶ Epoxidiertes Sojabohnenöl\_2      ESBO\_28013-07-8
- ▶ Epoxidiertes Sojabohnenöl\_3      ESBO\_3959-55-7

#### 4.3.3.1 Mesamoll

Mesamoll® [91082-17-6] ist ein phthalatfreier, gut gelierender und verseifungsbeständiger Universalweichmacher für eine breite Palette von Polymeren, wie PVC, PUR und Gummi (Lanxess Deutschland GmbH 2025). Es konnte in 97% der Proben mit einem Maximalgehalt von  $724 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  nachgewiesen werden.

#### 4.3.3.2 Diisodecylsebacat (DIDS)

DIDS findet industriellen Einsatz in Hydraulikflüssigkeiten, Schmiermitteln, Fetten und Kraftstoffen. Es konnte in den untersuchten Hausstäuben nicht nachgewiesen werden.

Freisetzungen dieses Stoffes in die Umwelt sind wahrscheinlich bei der Verwendung in Innenräumen (z.B. Maschinenwaschmittel/Reinigungsmittel, Autopflegeprodukte, Farben und Beschichtungen oder

Klebstoffe, Duftstoffe und Lufterfrischer), bei der Verwendung in Innenräumen in geschlossenen Systemen mit minimaler Freisetzung (z. B. Kühlflüssigkeiten in Kühlschränken, elektrische Heizgeräte auf Ölbasis) und bei der Verwendung im Freien in geschlossenen Systemen mit minimaler Freisetzung (z. B. Hydraulikflüssigkeiten in Fahrzeugaufhängungen, Schmiermittel in Motoröl und Bremsflüssigkeiten) (European Chemicals Agency 2022).

#### 4.3.3.3 Trimellitsäureester / Trimellitate

TOTM [89-04-3] (Synonym Tri-n-oktyltrimellitat) gehört als dreifacher Ester der Trimellitsäure zur Gruppe der Carbonsäureester und wird als Alternativweichmacher, Inhaltsstoff in Schmiermitteln und als Additiv in der Metallverarbeitung verwendet (Australian Government Department of Health 2022).

TDTM [94109-09-8] (Synonym Tri-decyl-Trimellitat) ist ein Derivat der Trimellitsäure und wird als Inhaltsstoff in Kosmetika für das Konditionieren der Haut angewendet (Fiume et al.).

Beide Substanzen konnten in den untersuchten Hausstäuben nicht nachgewiesen werden.

#### 4.3.3.4 ESBO Epoxidiertes Sojabohnenöl

Epoxidiertes Sojabohnenöl (kurz ESBO) ist eine Mischung aus Fettsäureestern, gewonnen aus Sojaöl, welche mit Epoxidgruppen substituiert wurden. Das ESBO wird als moderner Weichmacher in diversen Kunststoffen eingesetzt. Die Epoxidierung ermöglicht es dem Fettsäureester die Makromoleküle im Verarbeitungsschritt zusätzlich zu verlinken und damit die Polymereigenschaften zu verändern. Das ESBO ist dabei eine erneuerbare Alternative zu den Phthalaten (Turco et al. 2024).

## 4.4 Ergebnisse des non-Target-Screenings

Die Ergebnisse des non-Target-Screenings zeigen, dass neben erwartbaren Fettsäuren und Weichmachern hauptsächlich quartäre Ammoniumverbindungen nachweisbar waren. Diese wurden quantitativ nachausgewertet. Unerwartet war der systematische Nachweis von medizinischen Wirkstoffen im Hausstaub in der LC-MS/MS. Diese wurden zwar nicht immer eindeutig identifiziert, aufgrund der Häufigkeit der Nachweise sollten diese jedoch Beachtung finden. Die angegebenen Wirkstoffe sollten hier aufgrund der suboptimalen Identifizierung eher als Wirkstoffklasse angesehen werden. Eine weitere Erklärung wäre die Verstoffwechslung von Medikamenten, welche zu Befunden von medikamentennahen Substanzen aus derselben Substanzklasse führen könnte.

### 4.4.1 Quartäre Ammoniumverbindungen

Es wurden vermehrt quartäre Ammoniumverbindungen in nahezu der Hälfte der Staubproben nachgewiesen, wie zum Beispiel das Didecyldimethylammonium.

Quartäre Ammoniumverbindungen (QAV) sind eine wirtschaftlich bedeutende Klasse von Industriechemikalien und gehören zur Gruppe der Tenside. Sie sind also Stoffe mit oberflächenaktiver Wirkung, die in ihrem Molekül eine hydrophobe (wasserabweisende) Alkylkette und eine hydrophile (wasserlösliche) Gruppe vereinen. Primäres Merkmal der Verbindungen ist ein quartäres Stickstoff-Atom, bei dem die vier Wasserstoffatome der Ammoniumgruppe durch organische Reste, meist mehr oder weniger langer Alkylketten, ersetzt worden sind (Friedle et al. 2008).

Auf Basis dieser Ergebnisse wurden die quartären Ammoniumverbindungen dem Suspected-Target-Screening hinzugefügt.

#### 4.4.2 Medizinische Wirkstoffe

Die Identifikation der in den folgenden Kapiteln dargestellten Wirkstoffen beruht auf den Vorschlägen der Spektrendatenbanken. Die Identifikation ist nicht eindeutig und abgesichert. Der Nachweis steht möglicherweise auch für andere Wirkstoffe aus der vorgeschlagenen Substanzgruppe.

##### 4.4.2.1 Drotaverin

In neun der untersuchten Proben konnten Hinweise auf das Vorkommen von Drotaverin oder verwandter Substanzen erhalten werden. Nachdem die Identifikation nicht eindeutig ist, steht der Nachweis aber möglicherweise auch für andere Wirkstoffe auf Opiatbasis. Verwandte Substanzen sind beispielsweise das Papaverin.

Drotaverin liegt im Medikament in Form von Drotaverinhydrochlorid vor und kann der Gruppe der Spasmolytika zugeordnet werden. Der Wirkstoff entfaltet seine Wirkung durch die selektive Hemmung der Phosphodiesterase IV. Es erhielt in Tablettenform eine Zulassung im Jahr 2023 in der Schweiz, während es beispielsweise in Ungarn als „No-Spa®“ bereits seit 1963 ohne ärztliche Verordnung verkauft wird (Vögli 2023).

Drotaverin besitzt eine krampflösende Wirkung und wird bei Magen-Darm-Koliken, Nieren- und Gallenkoliken, Reizdarmsyndrom, postoperativen Krämpfen sowie Krämpfen des Gebärmutterhalses eingesetzt (Louis et al. 2020).

##### 4.4.2.2 Simvastatin

In einer der untersuchten Proben konnten Hinweise auf Simvastatin oder verwandte Substanzen erhalten werden.

Simvastatin ist ein lipidsenkendes Medikament und kann den Inhibitoren der Cholesterol-Synthese-Enzym-Hemme zugeordnet werden (Heber et. al. RÖMPP, 2019).

##### 4.4.2.3 Amiflamine

In zwei der untersuchten Proben konnten Hinweise auf Amiflamine oder verwandte Substanzen erhalten werden.

Eine chemisch heterogene Gruppe von Medikamenten, die gemeinsam die oxidative Deamination von natürlich vorkommenden Monoaminen blockieren (Gillman et al. 2023).

##### 4.4.2.4 Digalogenin

In einer der untersuchten Proben konnten Hinweise auf Digalogenin oder verwandte Substanzen erhalten werden. Der Nachweis von Digalogenin kann allgemein auf steroidbasierte Medikamente hindeuten. Das Massenspektrometer kann das Steroid-Gerüst eindeutig erkennen, aber die genaue Zuordnung zu einzelnen Steroiden ist nicht eindeutig.

Digalogenin ist eine Steroidverbindung, die als Vorläufer bei der Synthese verschiedener bioaktiver Moleküle, einschließlich einiger Medikamente, genutzt wird. Es wird häufig bei der Herstellung von Herzglykosiden verwendet, die Verbindungen sind, die die Herzfunktion beeinflussen. Der Mechanismus des Digalogenins beinhaltet seine Rolle bei der Veränderung von Steroidstrukturen, insbesondere als Substrat für den Halogenierungsprozess, der zur Herstellung von potenten Verbindungen wie Digoxin führt, die zur Behandlung von Herzinsuffizienz und Arrhythmien verwendet werden (Medkoo Biosciences Inc. 2025).

#### **4.4.2.5 Tacalcitol**

In einer der untersuchten Proben konnten Hinweise auf Tacalcitol oder verwandte Substanzen erhalten werden. Der Nachweis von Tacalcitol deutet auf eine Anwendung von tacaltitolhaltigen Salben, zum Beispiel zur Behandlung von Hauterkrankungen hin.

Tacalcitol ist ein synthetisches Vitamin D 3 Analog. Tacalcitol wird unter mehreren Namen vermarktet, darunter Curatoderm ein Medikament von Hermal zur Behandlung von Psoriasis (Imming et al. RÖMPP 2007).

Tacalcitol ist ein Vitamin D 3 Analog und wird im Westen als Salbe für die tägliche Applikation vermarktet (Peters et al. 1997).

#### **4.4.2.6 Zileuton**

In einer der untersuchten Proben konnten Hinweise auf Zileuton oder verwandte Substanzen erhalten werden.

Zileuton ist ein 1988 patentiertes Antiasthmatikum der Firma Abbott und wird von dieser unter dem Namen „Zyflo®“ in den USA vertrieben. Es wirkt als 5-Lipoxygenase-Inhibitor (Imming et al. RÖMPP 2007).

#### **4.4.2.7 Avobenzon**

In einer der untersuchten Proben konnten Hinweise auf Avobenzon oder verwandte Substanzen erhalten werden. Der Nachweis von Avobenzon kann auf die Nutzung von Sonnenschutzmitteln hindeuten.

Avobenzon ist ein kristalliner UV-A-Filter der in Öl löslich ist und ein Absorptionsmaximum bei 357 nm aufweist. Er wird unter verschiedenen Handelsnamen wie Eusolex® 9020 (Merck KGaA) oder Parsol® 1789 (DSM Nutritional Products Inc.) angeboten (Kawa et al. RÖMPP 2008).

## 4.5 Vergleich aktueller Perzentile mit früheren Studien

Im Folgenden werden exemplarisch die aktuell erhaltenen Ergebnisse mit früheren Studien verglichen, um zeitliche Entwicklungen bei der Belastung des Hausstaubes mit diesen Substanzen darzustellen.

### 4.5.1 Quartäre Ammoniumverbindungen (QAV)

Zum Vergleich der Entwicklung von QAV im Hausstaub wurden die erhaltenen Daten mit QAV Messungen im Hausstaub, welche an 50 Proben der Kinder und Umwelt-Survey von 2003 durchgeführt wurden, verglichen. Die Ergebnisse dazu wurden im Tagungsband: Ergebnisse des 8. Fachkongresses der Arbeitsgemeinschaft Ökologischer Forschungsinstitute (AGÖF) am 19. und 20. September 2007 in Fürth / Bay veröffentlicht (Thumulla et al. 2003). Die Ergebnisse als Perzentile wurden in Tabelle 59 gegenübergestellt.

Der Vergleich der Daten ermöglicht eine Einschätzung der zeitlichen Entwicklung von QAV im Hausstaub über 20 Jahre.

**Tabelle 59: Vergleich ausgewählter Perzentile der QAV aus Staub KUS-2003 und GerES-VI**

Projekt	GerES-VI	KUS-2003	GerES-VI	KUS-2003	GerES-VI	KUS-2003	GerES-VI	KUS-2003	GerES-VI	KUS-2003
<b>Analyten / Perzentile</b>	<b>BA-10</b>	<b>BA-10</b>	<b>BA-12</b>	<b>BA-12</b>	<b>BA-14</b>	<b>BA-14</b>	<b>BA-16</b>	<b>BA-16</b>	<b>DDA</b>	<b>DDA</b>
10-% [µg·g <sup>-1</sup> ]	<NWG	<0,1	0,92	3,7	0,44	1,3	0,05	0,5	0,05	0,9
30-% [µg·g <sup>-1</sup> ]	<NWG	<0,1	1,61	5,9	0,83	2,6	0,14	0,7	1,59	1,6
50-% [µg·g <sup>-1</sup> ] (Median)	<NWG	0,1	2,52	8,4	1,42	3,4	0,22	1,0	2,64	2,8
70-% [µg·g <sup>-1</sup> ]	<NWG	0,1	4,94	11,1	3,06	4,8	0,39	1,2	5,60	5,1
95-% [µg·g <sup>-1</sup> ]	0,05	0,9	16,88	53,3	15,94	26,4	4,28	7,2	19,29	12,2

Beim Vergleich der Daten ist ein eindeutiger Rückgang aller Perzentile der Benzalkoniumionen (BA) im Vergleich zu den Werten von vor 20 Jahren zu erkennen. Beim Didecyldimethylammoniumionen (DDA) wurde stattdessen ein Anstieg der Perzentilwerte im Vergleich beobachtet.

### 4.5.2 Weichmacher und Flammschutzmittel

Zur Entwicklung der Weichmacher und Flammschutzmittel im Hausstaub wurden die ermittelten Perzentile mit Werten aus dem Jahre 1997 und 2002 verglichen.

#### 4.5.2.1 Studie zu Hintergrundbelastungen des Hausstaubes von AnBUS e.V.

Es wurden Hausstaubproben von interessierten Privatpersonen gesammelt und 272 Proben untersucht. Ein Vergleich wurde für alle im Analytenspektrum überlappenden Verbindungen

umgesetzt. Das Analytenspektrum war dabei in der früheren Studie in Bezug auf die Phosphorsäureester und die Weichmacher noch deutlich kleiner (Pöhner et al. 1997).

Der Vergleich für TCEP, TEHP, DMP und DEP wurde in Tabelle 60 eingetragen. Der Vergleich wurde zwischen dem target-compound screening mittels GC-MS aus Teilabschnitt a durchgeführt.

**Tabelle 60: Vergleich der Perzentile mit den Werten von 1997 (1-4)**

Projekt	GerES-VI 2023	AnBUS e.V. 1997	GerES-VI 2023	AnBUS e.V. 1997	GerES-VI 2023	AnBUS e.V. 1997	GerES-VI 2023	AnBUS e.V. 1997
<b>Analyten / Perzentile</b>	<b>TCEP</b>	<b>TCEP</b>	<b>TEHP</b>	<b>TEHP</b>	<b>DMP</b>	<b>DMP</b>	<b>DEP</b>	<b>DEP</b>
10-% [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	<BG	<NWG	<BG	<NWG	<BG	0,16	0,7
50-% [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ] (Median)	<BG	0,6	<NWG	<BG	<BG	0,6	0,52	3,1
95-% [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	0,49	7,6	0,22	<BG	0,65	4,1	2,84	96

Der Vergleich für DBP, BBP und DEHP wurden in Tabelle 61 dargestellt.

**Tabelle 61: Vergleich der Perzentile mit den Werten von 1997 (5-7)**

Projekt	GerES-VI 2023	AnBUS e.V. 1997	GerES-VI 2023	AnBUS e.V. 1997	GerES-VI 2023	AnBUS e.V. 1997
<b>Perzentile</b>	<b>DBP</b>	<b>DBP</b>	<b>BBP</b>	<b>BBP</b>	<b>DEHP</b>	<b>DEHP</b>
10-% [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	1,77	26	0,29	3,2	21,06	160
50-% [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ] (Median)	4,80	87	1,48	24	61,15	450
95-% [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	30,75	370	64,64	270	649,33	2000

Der Vergleich der Perzentile für die Weichmacher und Flammschutzmittel zeigt eine Reduktion, teilweise bis zu Faktor 10 bis 20, der Hausstaubbelastung gegenüber den Werten von 1997. Nur bei TEHP im 95-% Perzentil wurde nominell mehr gefunden, wobei hier die Bestimmungsgrenze der Messung von 1997 bei  $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  lag, womit nicht eindeutig ist, ob sich das Perzentil nach oben verschoben hat oder ob nur die Analytik besser geworden ist.

#### 4.5.2.2 Umweltsurvey für Kinder und Jugendliche – Pilotphase Teilvorhaben 4

Aus dem UBA Forschungsvorhaben: Umweltsurvey für Kinder und Jugendliche – Pilotphase Teilvorhaben 4: Biozide, Flammschutzmittel und Weichmacher im Hausstaub (Förderkennzeichen 201 62 212/04) (KUS) (Thumulla et al. 2003) wurden nachträglich die Perzentilwerte der mit dem GerES-VI Analysenspektrum übereinstimmenden Analyten bestimmt. Im damaligen Forschungsvorhaben wurden 523 Hausstaubproben (521 auswertbar) auf <2mm gesiebt und analysiert. Die unterschiedlichen Staubfraktionen zwischen 2mm und  $63\mu\text{m}$  waren hier ein signifikanter Methodenunterschied, da hier eine andere Staubfraktion betrachtet wurde. Die Gegenüberstellung der Werte wurde in Tabelle 62, Tabelle 63 und Tabelle 64 eingetragen.

**Tabelle 62: Vergleich der Perzentilwerte Umweltsurvey KUS mit GerES-VI (Analyten 1-4)**

Projekt	GerES-VI 2023	KUS 2003	GerES-VI 2023	KUS 2003	GerES-VI 2023	KUS 2004	GerES-VI 2023	KUS 2003
<b>Analyten / Perzentile</b>	<b>TCEP</b>	<b>TCEP</b>	<b>TEHP</b>	<b>TEHP</b>	<b>DMP</b>	<b>DMP</b>	<b>DEP</b>	<b>DEP</b>
10-% [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	<BG	<NWG	<BG	<NWG	<BG	0,16	<BG
25-% [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<NWG	0,04	<NWG	<BG	<BG	<BG	0,29	1,4
50-% [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ] (Median)	<BG	0,16	<NWG	<BG	<BG	1,5	0,52	4,6
75-% [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	0,15	0,67	<NWG	<BG	0,19	4,2	1,16	24
95-% [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	0,49	3,6	0,22	<BG	0,65	25	2,84	221

**Tabelle 63: Vergleich der Perzentilwerte Umweltsurvey KUS mit GerES-VI (Analyten 5-8)**

Projekt	GerES-VI 2023	KUS 2003	GerES-VI 2023	KUS 2003	GerES-VI 2023	KUS 2003	GerES-VI 2023	KUS 2003
<b>Analyten / Perzentile</b>	<b>DEHP</b>	<b>DEHP</b>	<b>DIBP</b>	<b>DIBP</b>	<b>DBP</b>	<b>DBP</b>	<b>BBP</b>	<b>BBP</b>
10-% [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	21,06	26	1,57	6,4	1,77	5,3	0,29	1,1
25-% [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	35,24	43	2,25	11	2,96	9	0,63	2,4
50-% [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ] (Median)	61,15	80	3,38	22	4,80	18	1,48	6
75-% [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	126,74	137	6,27	46	9,20	39	3,95	20
95-% [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	649,33	449	20,97	142	30,75	117	64,64	165

**Tabelle 64: Vergleich der Perzentilwerte Umweltsurvey KUS mit GerES-VI (Analyten 8-10)**

Projekt	GerES-VI 2023	KUS 2003	GerES-VI 2023	KUS 2003	GerES-VI 2023	KUS 2003
<b>Analyten / Perzentile</b>	<b>TPP</b>	<b>TPP</b>	<b>TBEP</b>	<b>TBEP</b>	<b>TCPP</b>	<b>TCPP</b>
10-% [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<BG	0,11	0,14	0,61	0,61	<BG
25-% [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	0,12	0,21	0,31	1,5	0,94	0,17
50-% [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ] (Median)	0,21	0,46	0,77	4,1	1,60	0,56
75-% [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	0,38	0,93	2,55	12	2,77	1,6
95-% [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	1,06	2,4	18,46	52	8,93	11

Der Vergleich zeigt, dass die meisten Weichmacher auf Phthalatbasis einen deutlichen Rückgang in den Perzentilen verzeichneten, da diese in der EU, aufgrund des Bewusstseins der Gesundheitsgefahren und der Regulierung bestimmter Weichmacher in bestimmten Produkten, immer weniger verwendet werden.

## 5 Schlussfolgerungen

### 5.1 Bedeutung der Untersuchungsergebnisse für das Exposom

Die Gesamtheit aller nicht-genetischen, endogenen wie exogenen Umwelteinflüsse, denen ein Individuum lebenslang ausgesetzt ist, wird als Exposom bezeichnet und repräsentiert die Summe aller lebenslangen Veränderungen der menschlichen Physiologie und Pathophysiologie durch Umweltfaktoren (Wild et al., 2005).

Einen Umweltrisikofaktor für die menschliche Gesundheit stellt die Exposition mit chemischen Schadstoffen dar. Da Menschen den Großteil ihrer Zeit in Innenräumen verbringen, kommt der Belastung durch Schadstoffe in diesen Umgebungen besondere Bedeutung zu. Im Hausstaub können sich mittel- bis schwerflüchtige chemische Schadstoffe anreichern. Hausstaub hat damit für die Detektion der für die im Exposom relevanten Umweltfaktoren in Innenräumen eine wichtige Indikatorfunktion.

Die vorgestellten Untersuchungsergebnisse, der im Rahmen der Deutschen Umweltstudie zur Gesundheit von Erwachsenen - GerES VI - untersuchten Hausstaubproben aus gesamtdeutschen Haushalten, ermöglichen eine umfassende Identifikation dieser relevanten chemischen Umweltrisikofaktoren. Darüber hinaus sind die Erkenntnisse essenziell, um die Quellen der Chemikalien zu verstehen und potenzielle Gesundheitsrisiken für den Menschen in Innenräumen besser bewerten und regulieren zu können.

### 5.2 Allgemeine Hintergrundbelastung, konkrete Quellen und Hotspots

Für die Bewertung von Untersuchungsergebnissen von Hausstaub in Bezug auf die Expositionssituation ist es wichtig, ob die festgestellten Hausstaubbelastungen auf die allgemeine Hintergrundbelastung ohne Hinweis auf konkrete Quellen zurückzuführen sind oder auf konkrete Quellen und Hotspots hinweisen.

Häufig werden in der Umweltanalytik Perzentile zur Beurteilung von Belastungen herangezogen, um Belastungssituationen von der ubiquitären Hintergrundbelastung zu unterscheiden. Diese Herangehensweise kann jedoch zu einer verzerrten Risikobewertung führen, weil Perzentile nur unter der Annahme einer Normalverteilung statistisch aussagekräftig sind. Die Auswertungen der Ergebnisse in 4.2 zeigen mit der graphischen Darstellung der Verteilungsfunktionen, dass die Belastungssituationen für die untersuchten Substanzen nicht normalverteilt sind.

Anhand dieser Verteilungsfunktionen (siehe 4.2.3) lassen sich bei den meisten Verbindungen zwei Bereiche unterteilen. Im niedrigen Konzentrations-Bereich zwischen 1-25% des Maximalwertes lassen sich die Daten bei optischer Betrachtung als angenähert normal verteilt interpretieren. Festgestellte Hausstaubbelastungen in diesem Bereich dürften auf die allgemeine Hintergrundbelastung zurückzuführen sein, ohne dass sich zwangsläufig Hinweise auf konkrete Quellen im Innenraum ergeben.

Oberhalb dieses Bereiches folgen Analysenwerte, die offensichtlich nicht mehr normalverteilt sind, und nicht mehr auf die allgemeine Hintergrundbelastung zurückzuführen sind, sondern auf konkrete Quellen und Hotspots im Einzelfall hinweisen.

Vergleicht man die unterschiedlichen Substanzen, ab welchem Prozentsatz des Höchstwertes die Messwerte nicht mehr durch eine Normalverteilung erklärt werden können, so sind hier deutliche Unterschiede festzustellen.

### 5.2.1 Hot-Spots weit oberhalb der allgemeinen Hintergrundkonzentrationen

In diese Kategorie (Substanzen mit Hot-Spots weit oberhalb der allgemeinen Hintergrundkonzentrationen) fallen Substanzen, deren Anwendung entweder wie beim TCEP durch die Regulierung mittlerweile weitgehend eingeschränkt wurde, oder wie beim TBEP nur in Spezialfällen in Innenräumen Einsatz finden.

Das mittlerweile regulierte Flammschutzmittel TCEP konnte im Vergleich zu früheren Untersuchungen im Rahmen von KUS 2003 wobei in ca. 80% der Proben TCEP nachgewiesen werden konnte nur noch in 40% der untersuchten Hausstaubproben nachgewiesen werden (Thumulla et al. 2003). Die optisch erkennbare Normalverteilungsfunktion endet mit  $2,3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  bei etwa 5% des Höchstwertes von  $47 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Der 95. Perzentil liegt mit  $0,49 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  nur um den Faktor 2 über dem geometrischen Mittelwert. Dementsprechend konnte bei den im Rahmen der Studie untersuchten Wohnungen nur eine konkrete Belastungssituation mit TCEP festgestellt werden, bei der die Konzentration um den Faktor 200 oberhalb des geometrischen Mittelwertes und den Faktor 100 oberhalb des 95. Perzentiles liegt.

Eine ähnliche Situation, allerdings auf viel höherem Niveau, zeigt sich für TBEP. Die optisch erkennbare Normalverteilungsfunktion endet mit  $122 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  ebenfalls bei etwa 5% des Höchstwertes von etwa  $2450 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Der 95. Perzentil liegt jedoch mit  $18,5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  bereits um den Faktor 17 über dem geometrischen Mittelwert von  $1,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Dementsprechend konnten bei den im Rahmen der Studie untersuchten Wohnungen nur in zwei Fällen konkrete Belastungssituationen festgestellt werden, die oberhalb der Normalverteilung lagen. Eine davon lag um den Faktor 2000 oberhalb des geometrischen Mittelwertes und noch den Faktor 100 oberhalb des 95. Perzentiles. Dies passt zu Erfahrungen im Autorenkreis, wonach TBEP in Innenräumen hauptsächlich als Weichmacher und Rutschhemmer in Bodenpflegemitteln für glatte Fußbodenbeläge angewendet wird. Dieser Einsatz findet erfahrungsgemäß weniger in privaten Wohnräumen, sondern hauptsächlich in öffentlichen Gebäuden statt.

### 5.2.2 Substanzen mit einer breiten Hintergrundverteilung

TCCP, das Ersatzprodukt für das mittlerweile regulierte Flammschutzmittel TCEP, konnte in allen untersuchten Hausstaubproben nachgewiesen werden. Die optisch erkennbare Normalverteilungsfunktion endet mit  $11,8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  bei etwa 11% des Höchstwertes von  $108 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Der 95. Perzentil liegt mit  $8,9 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  um den Faktor 5 über dem geometrischen Mittelwert und liegt nahe dem optisch erkennbaren Ende der Normalverteilung.

Auch der seit vielen Jahrzehnten in sehr vielen Anwendungen, insbesondere Weich-PVC, in Innenräumen eingesetzte Weichmacher DEHP konnte in allen Staubproben nachgewiesen werden. Die optisch erkennbare Normalverteilungsfunktion endet mit  $275 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  bei etwa 11% des Höchstwertes von  $108 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Der 95. Perzentil liegt mit  $649 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  um den Faktor 9 über dem geometrischen Mittelwert und gut dem Faktor 2 oberhalb dem optisch erkennbaren Ende der Normalverteilung. Dies bedeutet, dass etwa 10% der untersuchten Haushalte als Hotspots zu bezeichnen sind und eine konkrete Belastungssituation aufweisen, die nicht durch die allgemeine Hintergrundbelastung zu erklären ist.

## 5.3 Wirksamkeit von Regulierung und Umgehung von Regulierung

Der Vergleich der durch die vorliegende Studie erhaltenen Daten zur Belastung des Hausstaubes mit den Ergebnissen früherer Studien lässt Rückschlüsse auf die Wirksamkeit von Regulierungen aber auch auf den Möglichkeiten der Umgehung der Regulationen zu. Dies soll im Folgenden für ausgewählte Substanzen, für die mittlerweile Untersuchungsdaten über den Verlauf von über 25 Jahren vorliegen, gezeigt werden.

Für die Stoffgruppe der in diesem Projekt berücksichtigten Phthalate, Ersatzstoffe für Phthalate und Flammschutzmittel soll dies am Beispiel der Flammschutzmittel auf Phosphorsäureesterbasis der regulierten Substanz TCEP, der nicht regulierten Ersatzsubstanz TCPP, sowie der bisher nicht regulierten quartären Ammoniumverbindungen diskutiert werden.

### 5.3.1 Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP)

TCEP wird technisch seit 1929 überwiegend aus Epoxyethan und Phosphoroxidtrichlorid in hoher Reinheit hergestellt. TCEP dient zur Minderung der Sprödigkeit von Polyurethanschäumen, z.B. in Möbeln und in der Gebäudeisolierung, sowie zur Herstellung flammwidriger Bauteile in Kraftfahrzeugen oder in Flugzeugen. Ferner wird es speziellen Lacken, Klebern und Anstrichmitteln, in der Folienherstellung und als Sekundärweichmacher für PVC (z. B. in Tapeten) und Polyester zugesetzt. Mitte der 80er-Jahre betrug die Jahresproduktion in Deutschland 4.000–5.000 Tonnen. In den 90er-Jahren ging der Verbrauch von TCEP weltweit von 9.000 Tonnen in 1989 auf unter 4.000 Tonnen in 1997 zurück. Für Deutschland wurde 1997 eine Verbrauchsmenge von etwa 500–1.000 Tonnen TCEP geschätzt (Sagunski et al. 2002).

Auf das Vorhandensein von chlorierten Organophosphaten in Innenräumen wurde man erstmals aufgrund eines medizinischen Fallberichts aufmerksam, in dem vermutet wurde, dass TCEP in Holzvertäfelungen für eine neurologische Störung bei einem Kind verantwortlich sein könnte (Ingerowski et al. 1997). In der Folge wurde TCEP in die analytische Screening-Programme für möglicherweise gesundheitsgefährdende Stoffe aufgenommen.

2009 hat Österreich TCEP zur Einstufung als SVHC ("Substances of Very High Concern", also besonders besorgniserregende Stoffe) vorgeschlagen. Am 13.01.2010 wurde TCEP als CMR-Stoff mit der im Backgrounddokument (European Chemicals Agency 2010) dargelegten Begründung als SVHC eingestuft und auf die Kandidatenliste für eine Zulassungspflicht gesetzt. Es folgte die Einstufung als fruchtschädigend (Repr. 1B, H360F) und möglicherweise krebserregend (Carc. 2, H351) (Turner et al. 2015).

Gemäß der REACH-Verordnung Anhang XVII darf TCEP seit dem 21.8.2015 zur Verwendung für die breite Öffentlichkeit, weder als Stoff, als Bestandteil anderer Stoffe oder in Gemischen, nicht mehr in Verkehr gebracht werden, wenn die Konzentration von TCEP oder die Summe der reproduktionstoxischen Stoffe (Kat. 1B) die Konzentration von 0,3 % überschreitet.

Mit der abnehmenden Produktion und der zunehmenden Regulierung ist ein deutlicher Rückgang der Belastung des Hausstaubes mit TCEP festzustellen, wie der Vergleich ausgewählter Perzentile von TCEP zwischen Studien (Pöhner et al. 1997, Thumulla et al. 2003) in Tabelle 65 zeigt.

**Tabelle 65: Vergleich ausgewählter Perzentile von TCEP zwischen 1997 und 2003**

Projekt	AnBUS e.V. 1997	KUS 2003	GerES-VI 2023
<b>Analyten / Perzentile</b>	<b>TCEP</b>	<b>TCEP</b>	<b>TCEP</b>
10-% [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<BG	<NWG	<NWG
50-% [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ] (Median)	0,6	0,16	<NWG
95-% [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	7,6	3,6	0,49

### 5.3.2 Tris(2-chlorisopropyl)phosphat (TCPP)

TCPP besteht als Handelsprodukt aus einem Gemisch von vier organischen halogenierten Phosphorsäureestern, das in flüssiger Form als additives Flammschutzmittel, aber auch als flammhemmend eingestellter Weichmacher Verwendung findet. Hauptbestandteile sind mit ca. 75% Tris(1-chlor-2-propyl)phosphat und mit 15-30% Bis(1-chlor-2-propyl)-2-chlorpropyl-phosphat. TCPP macht in Europa rd. 80% der chlorierten phosphororganischen Flammschutzmittel aus und ist damit volumenmäßig das bedeutendste der organischen Phosphorsäureester-Flammschutzmittel überhaupt.

Für TCPP wird für das Jahr 1997 noch ein Flammschutzmittel-Verbrauch in Deutschland von 5.000-6.000 Tonnen je Jahr geschätzt. Es gab bereits in den 1990er Jahren sehr ernstzunehmende Hinweise aus verschiedenen Experimenten durch positive Hinweise auf mutagene Wirkung im Lymphom-Test, im DNA-Test, im Zweizell-Transformationstest und im Hefe-Genmutationstest (Leisewitz et al. 2000).

Erst 2017 veröffentlicht die ECHA einen Aufruf zur Einreichung von Beweisen für eine mögliche Beschränkung von Flammschutzmitteln. Im Entwurf des Screening-Berichts der ECHA wurde ein Risiko für Kinder durch die Exposition gegenüber den Flammschutzmitteln TCEP, TCPP und TDCP in Polyurethan-Weichschaumstoffen (PUR) in Babyartikeln und Wohnmöbeln festgestellt. Die ECHA empfiehlt die Ausarbeitung eines Vorschlags für Beschränkungen. Mit dieser Aufforderung zur Einreichung von Nachweisen sollen weitere Informationen zur Unterstützung eines möglichen Beschränkungsvorschlags sowie Kommentare zum Entwurf des Screening-Berichts und dessen Schlussfolgerungen gesammelt werden (European Chemicals Agency, 2017).

2019 wurde die Absichtserklärung zurückgezogen, das Inverkehrbringen von Babyartikeln und Wohnpolstermöbeln mit PUR-Schaumstoffen zu beschränken, die die drei Organophosphat-Flammschutzmittel TCEP, TCPP und TDCP (EG 204-118-5; 237-158-7; 237-159-2) enthalten. Der Grund dafür ist, dass kritische Daten (US NTP-Studien zur Karzinogenität von TCPP) nicht innerhalb der ursprünglich vorgesehenen 12 Monate zur Verfügung stehen werden und die ECHA ohne diese Daten nicht in der Lage ist, das entsprechende Dossier fertigzustellen (European Chemicals Agency, 2019).

TCPP wurden in der Studie des AnBUS e.V. 1997 noch nicht erfasst, weshalb auf die anhand der Probenzahlen gewichteten Perzentile einer Inter-Labor-Studie zurückgegriffen wird, die aber im Wesentlichen ebenfalls auf Untersuchungsdaten Ende der 1990er Jahre basiert (Ingerowski et. al 2001).

Der Vergleich von TCCP-Perzentilen zwischen Studien von 2001 bis 2023 ist in Tabelle 66 dargestellt.

**Tabelle 66: Vergleich ausgewählter Perzentile von TCCP zwischen Studien**

Projekt	Interlaborstudie (Ingerowski et. al 2001)	KUS 2003 (Thumulla et al. 2003)	GerES-VI 2023
<b>Analyten / Perzentile</b>	<b>TCCP</b>	<b>TCCP</b>	<b>TCCP</b>
10-% [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	<BG	< BG	0,61
50-% [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ] (Median)	0,52	0,56	1,6
95-% [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	3,1	11	8,9

TCCP wird als Ersatzprodukt für TCEP eingesetzt (van der Veen et al. 2012). Dies spiegelt sich im zeitlichen Verlauf der Konzentration im Hausstaub wieder, während die Konzentration von TCEP im zeitlichen Verlauf deutlich abnimmt, nimmt die Konzentration von TCCP deutlich zu. Die Regulierung von TCEP ist dementsprechend als erfolgreich anzusehen, führt aber dazu, dass TCEP vermehrt durch das weniger gut untersuchte und noch nicht regulierte TCCP ersetzt wird, obwohl die ECHA (European Chemicals Agency, 2017) aufgrund der chemischen Verwandtschaft gleiche Wirkungen vermutet.

### 5.3.3 Quartäre Ammoniumverbindungen

Betrachtet man die zeitliche Entwicklung der Belastungen des Hausstaubes mit quartären Ammoniumverbindungen, so ist für die Benzalkoniumkation festzustellen, dass die Gehalte zurückgingen. Die Konzentrationen an DDA sind dagegen seit 20 Jahren nur minimal verändert. Der Vergleich ausgewählter Perzentile der QAV aus Staub vom Projekt KUS-2003 und GerES-VI (Thumulla et al. 2003) ist in Tabelle 67 zusammengefasst.

**Tabelle 67: Vergleich ausgewählter Perzentile der QAV**

Projekt	KUS 2003	GerES-VI 2023	KUS 2003	GerES-VI 2023	KUS 2003	GerES-VI 2023
<b>Analyten / Perzentile</b>	<b>BA-12</b>	<b>BA-12</b>	<b>BA-14</b>	<b>BA-14</b>	<b>DDA</b>	<b>DDA</b>
10-% [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	3,7	0,92	1,3	0,44	0,9	0,05
30-% [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	5,9	1,61	2,6	0,83	1,6	1,59
50-% [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ] (Median)	8,4	2,52	3,4	1,42	2,8	2,64
70-% [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	11,1	4,94	4,8	3,06	5,1	5,60
95-% [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	53,3	16,88	26,4	15,94	12,2	19,29

## 5.4 Ausblick auf zukünftigen Untersuchungsbedarf

Durch die vorliegende Studie konnten die Hintergrundbelastungen von Hausstaub mit Weichmachern auf Phthalatbasis, Ersatzstoffen für Phthalate, phosphororganischen Flammschutzmittel sowie Moschus-Duftstoffen und Isothiazolinonen charakterisiert werden. Über das Non-Target-Screening gerieten die Quartären Ammonium-Verbindungen in den Focus und wurden im Rahmen des Suspected-Target-Screening nachquantifiziert.

Die weiteren Ergebnisse des Non-Target-Screenings zeigen, dass neben erwartbaren Fettsäuren, Weichmachern und Alkanen unerwartet aber auch systematisch medizinische Wirkstoffe im Hausstaub mittels der LC-MS/MS nachweisbar waren. Diese konnten zwar nicht immer eindeutig identifiziert werden, aufgrund der Häufigkeit sollten diese Nachweise jedoch Beachtung finden. Dabei sind die angegebenen Wirkstoffe aufgrund der nicht abgeschlossenen Identifizierung eher als Nachweis der Wirkstoffklasse anzusehen.

Nicht erfasst werden konnten im Rahmen der Studie per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen PFAS im Hausstaub, weil ihre Konzentration zu niedrig ist, um im Non-Target-Screenings nachweisbar zu sein.

Um die Hintergrundverteilung von PFAS nachzuweisen, müssen, wie bei Thumulla und Kroczek (Thumulla et al. 2024) in einer kleinen Probenanzahl gezeigt, Target-Screenings durchgeführt werden. Weil mehr als 10.000 PFAS bekannt sind, müssen die zu bestimmenden Substanzen anhand einer Marktrecherche vorab ausgewählt werden.

Auch für den Nachweis von PAK und PCB ist das Non-Target-Screening nicht empfindlich genug. Auch hier fehlen aktuelle Target-Screening, insbesondere nachdem sich die Bewertungsmaßstäbe für PCB in Innenräumen in jüngerer Vergangenheit deutlich nach unten entwickelt haben und krebserzeugende Verbindungen wie einige PAK in der neuen Gefahrstoffverordnung besondere Beachtung finden und somit auch eine hohe Relevanz zur Beurteilung von Umweltrisiken bezüglich des Exposoms haben.

Weitere in der aktuellen Diskussion befindliche Substanzen wie die Trichloressigsäure können mit der eingesetzten Methodik nicht erfasst werden. Hierfür sind sowohl für die Extraktion als auch die Chromatographie spezielle Verfahren notwendig.

Auch Biozide stellen einen wesentlichen Bestandteil des Exposoms im Hausstaub dar. Auch hier liegen die Konzentrationen zu gering, um diese im Non-Target-Screening charakterisieren zu können. Im Bereich der Lebensmittelüberwachung hat sich hier das QuEChERS-Verfahren als Target-Screening, dass ca. 1000 Biozide mit zwei Läufen (GC/HPLC) nachweisen kann, etabliert. Eine Adaption dieses Analyseverfahrens auf Hausstaub gibt die Chance, die Hintergrundbelastung mit Bioziden im Innenraum umfangreich zu charakterisieren.

## 6 Quellenverzeichnis

AGÖF – Arbeitsgemeinschaft Ökologischer Forschungsinstitute (Hrsg.). Ergebnisse des 8. Fachkongresses der Arbeitsgemeinschaft Ökologischer Forschungsinstitute (AGÖF) am 19. und 20. September 2007 in Fürth / Bay, (2007), Arbeitsgemeinschaft Ökologischer Forschungsinstitute (AGÖF) e.V., Springe-Eldagsen, ISBN 978-3-930576-07-4

Analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed. SANTE 11312/2021. v2 (2021).

Australian Government Department of Health; Australian Industrial Chemicals Introduction Scheme: Trimellitates (high molecular weight) Evaluation statement [EVA00031], (May 2022), <https://www.industrialchemicals.gov.au/sites/default/files/2022-05/EVA00031%20-%20Evaluation%20statement%20-%2030%20May%202022.pdf> (08.08.25)

Becker K, Seiwert M, Angerer J, Kolossa-Gehring M, Hoppe HW, Ball M, Schulz C, Thumulla J, Seifert B, (2006). GerES IV Pilot Study: Assessment of the exposure of German children to organophosphorus and pyrethroid pesticides. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 209, 221–233.

BfR. (2018), 21. Sitzung der BfR-Kommission für kosmetische Mittel. <https://www.bfr.bund.de/cm/343/21-sitzung-der-bfr-kommission-fuer-kosmetische-mittel.pdf> (31.07.25)

Braeuning A, Broll H, Lampen A. Wirkungsbezogene Analytik: Neue Konzepte für die Überwachung und Lebensmittelsicherheit. *J. Für Verbraucherschutz Leb.* (2016), 11 (1), S. 91–96.

Bundesamt für Risikobewertung (BfR) und Umweltbundesamt: BfR und UBA empfehlen, den Einsatz von Organozinnverbindungen in Verbraucherprodukten weiter zu begrenzen - Aktualisierte gemeinsame Stellungnahme\* Nr. 032/2008 des UBA und des BfR (2008), [https://www.bfr.bund.de/cm/343/bfr\\_und\\_uba\\_empfehlen\\_den\\_einsatz\\_von\\_organozinnverbindungen\\_in\\_verbraucherprodukten\\_weiter\\_zu\\_begrenzen.pdf](https://www.bfr.bund.de/cm/343/bfr_und_uba_empfehlen_den_einsatz_von_organozinnverbindungen_in_verbraucherprodukten_weiter_zu_begrenzen.pdf) (04.08.25)

Christia C, Tang B, Yin SS, Luo XJ, Mai BX, Poma G, Covaci A. Simultaneous determination of legacy and emerging organophosphorus flame retardants and plasticizers in indoor dust using liquid and gas chromatography-tandem mass spectrometry: method development, validation, and application. *Anal Bioanal Chem.* 2019 Oct;411(26):7015-7025. doi: 10.1007/s00216-019-02078-5.

Castro G, Rodríguez I, Ramil M, Cela R. Assessment of gas chromatography time-of-flight mass spectrometry for the screening of semi-volatile compounds in indoor dust. *Sci Total Environ.* (2019) 20;688:162-173. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.06.192.

European Chemicals Agency (2017): ECHA Weekly 13.12.2017 Calls for information Call for evidence on possible restriction of flame retardants. [https://echa.europa.eu/de/view-article/-/journal\\_content/title/echa-weekly-13-december-2017](https://echa.europa.eu/de/view-article/-/journal_content/title/echa-weekly-13-december-2017) (12.07.2025)

European Chemicals Agency (2019): ECHA Weekly 17.07.2019 Restriction intention withdrawn, [https://echa.europa.eu/de/view-article/-/journal\\_content/title/echa-weekly-17-july-2019](https://echa.europa.eu/de/view-article/-/journal_content/title/echa-weekly-17-july-2019) (12.07.2025)

European Chemicals Agency (2022): Diisodecyl sebacate. <https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.044.573> (08.07.2025)

Fiume MM, Bergfeld WF, Belsito DV, Hill RA, Klaassen CD, Liebler DC, Marks JG Jr, Shank RC, Slaga TJ, Snyder PW, Gill LJ, Heldreth B. Safety Assessment of Trialkyl Trimellitates as Used in Cosmetics. *Int J Toxicol.* 2024 Feb;43(1\_suppl):96S-120S. doi: 10.1177/10915818231224248.

Fromme H, et. al. Organophosphate flame retardants and plasticizers in the air and dust in German daycare centers and human biomonitoring in visiting children (LUPE 3), *Environment International* 71 (2014) 158–163, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.06.016>.

Friedle A, Thumulla J, Snepvangers K. Quaternary ammonium compounds (QUAT) in house dust, Indoor Air (2008), Copenhagen Denmark.

Heber D, Simvastatin, RD-19-02562 (2019) in Böckler F, Dill B, Eisenbrand G, Faupel F, Fugmann B, Gamse T, Heretsch P., Matissek R., Pohnert G., Rühling A., Schmidt S., Sprenger G., RÖMPP [Online], Stuttgart, Georg Thieme Verlag, [Juli 2025]; <https://roempp-thieme-de.thn.idm.oclc.org/lexicon/RD-19-02562>.

Imming C, Tacalcitol, RD-20-00052 (2007) in Böckler F., Dill B., Eisenbrand G., Faupel F., Fugmann B., Gamse T., Heretsch P., Matissek R., Pohnert G., Rühling A., Schmidt S., Sprenger G., RÖMPP [Online], Stuttgart, Georg Thieme Verlag, [Juli 2025]; <https://roempp-thieme-de.thn.idm.oclc.org/lexicon/RD-20-00052>.

Imming C, Zileuton, RD-26-00306 (2007) in Böckler F., Dill B., Eisenbrand G., Faupel F., Fugmann B., Gamse T., Heretsch P., Matissek R., Pohnert G., Rühling A., Schmidt S., Sprenger G., RÖMPP [Online], Stuttgart, Georg Thieme Verlag, [Juli 2025]; <https://roempp-thieme-de.thn.idm.oclc.org/lexicon/RD-26-00306>.

Ingerowski G, Friedle A. Vorkommen von Tris(2-chlorethyl)-phosphat im Innenraum, in Ökologisches Bauen und Sanieren, Ergebnisse des Kongresses der Arbeitsgemeinschaft ökologischer Forschungsinstitute, C.F. Müller Verlag (1998), S. 112f.f.

Ingerowski G, Friedle A, Thumulla J. Chlorinated ethyl and isopropyl phosphoric acid triesters in the indoor environment--an inter-laboratory exposure study, Comparative Study, Indoor Air, (2001);11(3):145-9. doi: 10.1034/j.1600-0668.2001.011003145.x.

Ingerowski R, Ingerowski G. Umweltmedizinische Kasuistik, Mögliche neurotoxische Wirkung des chlorierten Phosphorsäureesters Tris(2-chlorethyl)-phosphat, (1997) Internistische Praxis, 37, 229–230.

Johnson PI, Stapleton HM, Mukherjee B, Hauser R, Meeker JD. Associations between brominated flame retardants in house dust and hormone levels in men. Sci Total Environ. 2013 Feb 15;445-446:177-84. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.12.017.

Karlsson M, Julander A, van Bavel B, Hardell L. Levels of brominated flame retardants in blood in relation to levels in household air and dust in household air and dust. Environment International 33 (2007) 62–69.

Kawa R, 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, RD-02-03207 (2008) in Böckler F., Dill B., Eisenbrand G., Faupel F., Fugmann B., Gamse T., Heretsch P., Matissek R., Pohnert G., Rühling A., Schmidt S., Sprenger G., RÖMPP [Online], Stuttgart, Georg Thieme Verlag, [Juli 2025]; <https://roempp-thieme-de.thn.idm.oclc.org/lexicon/RD-02-03207>.

Kim M-K, Kim T, Choi J, Joo Y-e, Park H, Lee H, et al. Analysis of semi-volatile organic compounds in indoor dust and organic thin films by house type in South Korea. Environ Res. (2022) ;214(Pt 2):113782. doi: 10.1016/j.envres.2022.113782.

Lanphear BP, Matte TD, Rogers J, Clickner RP, Dietz B, Bornschein RL, Succop P, Mahaffey KR, Dixon S, Galke W, et al.: The Contribution of Lead-Contaminated House Dust and Residential Soil to Children's Blood Lead Levels: A Pooled Analysis of 12 Epidemiologic Studies. Environ Res (1998), 79:51–68.

LANXESS Deutschland GmbH (2025): Mesamoll®. <https://lanxess.com/de-de/produkte-und-l%C3%B6sungen/marken/mesamoll> (31.07.25)

Laurence L, Brunton B, Knollmann C., Goodmans und Gilmans The Pharmacological Basis of Therapeutics 14. Auflage (2023), 8. ed, McGraw Hill LLC, p414, ISBN 978-1-264-25807-9

Leisewitz A, Kruse H, Schramm E. Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel (2000), Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Forschungsbericht 204 08 542 (alt) 297 44 542 (neu), <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/1965.pdf> Abfrage vom 12.07.2025.

Louis MM, Badawy AA, Nessem DI, Abd Elmalak NS. Drotaverine hydrochloride gastroretentive floating mini-tablets: Formulation, in-vitro and in-vivo evaluation, *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, Bd. 57, S. 101733, (2020), doi: 10.1016/j.jddst.2020.101733.

Manz KE, Feerick A, Braun JM, Feng YL, Hall A, Koelmel J, Manzano C, Newton SR, Pennell KD, Place BJ, Godri Pollitt KJ, Prasse C, Young JA. Non-targeted analysis (NTA) and suspect screening analysis (SSA): a review of examining the chemical exposome. *J Expo Sci Environ Epidemiol.* (2023);33(4):524-536. doi: 10.1038/s41370-023-00574-6.

Medkoo Biosciences Inc. (2025) <https://www.medkoo.com/products/61240> (30.06.2025)

Moschet C, Anumol T, Lew BM, Bennett DH, Young TM. Household Dust as a Repository of Chemical Accumulation: New Insights from a Comprehensive High-Resolution Mass Spectrometric Study. *Environ Sci Technol.* 2018 Mar 6;52(5):2878-2887. doi: 10.1021/acs.est.7b05767.

Newton SR, Sobus JR, Ulrich EM, Singh RR, Chao A, McCord J, Laughlin-Toth S, Strynar M. Examining NTA performance and potential using fortified and reference house dust as part of EPA's Non-Targeted Analysis Collaborative Trial (ENTACT). *Anal Bioanal Chem.* 2020 Jul;412(18):4221-4233. doi: 10.1007/s00216-020-02658-w.

Ouyang X, Weiss JM, de Boer J, Lamoree MH, Leonards PEG. Non-target analysis of household dust and laundry dryer lint using comprehensive two-dimensional liquid chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry. *Chemosphere.* (2017);166:431-437. doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.09.107.

Peters DC, Balfour JA. „Tacalcitol“, *Drugs*, Bd. 54, Nr. 2, S. 265–271, (1997), doi: 10.2165/00003495-199754020-00005.

Pöhner A, Simrock S, Thumulla J, Weber S, Wirkner T. Hintergrundbelastung des Hausstaubes von Privathaushalten mit mittel- und schwerflüchtigen organischen Schadstoffen, Analyse und Bewertung von Umweltschadstoffen (AnBUS) e.V., Rudolf-Breitscheid-Straße 49, Fürth, (1997).

Rager JE, Strynar MJ, Liang S, McMahan RL, Richard AM, Grulke CM, Wambaugh JF, Isaacs KK, Judson R, Williams AJ, Sobus JR. Linking high resolution mass spectrometry data with exposure and toxicity forecasts to advance high-throughput environmental monitoring. *Environ Int.* (2016) ;88:269-280. doi: 10.1016/j.envint.2015.12.008. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.12.008>.

Sagunski H, Roßkamp E. Richtwerte für die Innenraumluft: Tris(2-chlorethyl)phosphat, Bundesgesundheitsbl - Gesundheitsforsch – Gesundheitsschutz 2002 · 45:300–306 © Springer-Verlag (2002).

Stapelton HM, Klosterhaus S, Eagle S, Fuh J, Meeker JD, Blum A, Watkins D, McClean MD, Webster TF: IDENTIFICATION OF TRIS(1,3-DICHLORO-2-PROPYL)PHOSPHATE AND OTHER ORGANOPHOSPHATE FLAME RETARDANTS IN U.S. INDOOR ENVIRONMENTS. *Organohalogen Compounds Vol. 71* (2009), page 001566.

Tian Z, Kim SK, Shoeib M, Oh JE, Park JE. Human exposure to per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) via house dust in Korea: Implication to exposure pathway *Sci Total Environ.* (2016) 15:553:266-275. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.02.087.

Thumulla J, Maraun W. AGÖF-Orientierungswerte für den Hausstaub - Ein Vorschlag für eine Aktualisierung in Umwelt, Gebäude & Gesundheit 8. AGÖF-Fachkongress 2007.

Thumulla J, Friedle A. Umweltsurvey für Kinder und Jugendliche – Pilotphase Teilvorhaben 4: Biozide, Flammschutzmittel und Weichmacher im Hausstaub, Forschungs- und Entwicklungsvorhaben Förderkennzeichen 201 62 212/04 (2004).

Turner C, Mötzl H. SVHC am Beispiel von Flammschutzmitteln in Bauprodukten, in Fachartikel in WECOBIS - SVHC – Gesamttext erstellt im Auftrag der Bayerischen Architektenkammer, 2015,

<https://www.wecobis.de/service/sonderthemen-info/svhc-fsm-info/gesamt-svhc-info.html#TCEP>, Abfrage vom 12.07.2025.

Thumulla J, Kroczeck C. Teil I - Pre-Studie zur Untersuchung von Hausstaub, luftgetragendem Staub und Innenraumquellen, in A06 PFAS: Aktuelle Ergebnisse zur Expositionsabschätzung gegenüber Hausstaub und luftgetragendem Staub, in "Innenraumlufte 2024 - Messen, Bewerten und Gesundes Wohnen 06.-08. Mai 2024, Dessau-Roßlau, elektronischer Tagungsband. <https://www.umweltbundesamt.de/irl2024-a06#einleitung>

Turco R, Mallardo S, Zannini D, Moeini A, Di Serio M, Tesser R, Cerruti P, Santagata G. Dual role of epoxidized soybean oil (ESO) as plasticizer and chain extender for biodegradable polybutylene succinate (PBS) formulations, *Giant*, Volume 20, (2024), 100328, ISSN 2666-5425, <https://doi.org/10.1016/j.giant.2024.100328>.

Umweltbundesamt (UBA). Öffentliche Leistungsbeschreibung Thema: „Vorhaben des GerES (2023-2024): Untersuchung von Hausstaub auf Phthalate, Ersatzstoffe für Phthalate und Flammschutzmittel sowie die Identifizierung neuerer Stoffe (z.B. Biozide, schwerer flüchtige Duftstoffe)“ (2023) Förderkennzeichen 3718 61 201 0.

Wild CP. Complementing the genome with an "exposome": the outstanding challenge of environmental exposure measurement in molecular epidemiology. *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev.* (2005) Aug;14(8):1847-50. doi: 10.1158/1055-9965.EPI-05-0456.

van der Veen I, de Boer J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere* 88 (2012) 1119-1153. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.067>

Vögtli, A. (2023): Drotaverin. <https://www.pharmawiki.ch/wiki/index.php?wiki=Drotaverin&Spez=True> (04.08.25)

Zhang X, Di Lorenzo RA, Helm PA, Reiner EJ, Howard PH, Muir DCG, Sled JG, Jobst KJ. Compositional space: A guide for environmental chemists on the identification of persistent and bioaccumulative organics using mass spectrometry. *Environ Int.* 2019 Nov;132:104808. doi: 10.1016/j.envint.2019.05.002.