



Hochschule Neubrandenburg
University of Applied Sciences



Fachbereich Agrarwirtschaft und Lebensmittelwissenschaften

Studiengang Bioprodukttechnologie

Fachgebiet instrumentelle Analytik

Sommersemester 2013

Untersuchung zur Freisetzung von Metallen aus Kaffee- und Espressomaschinen

Masterarbeit

Vorgelegt von: Christin Hackethal

Betreuer: Prof. Dr. rer. nat. Christine Wittmann
(Hochschule Neubrandenburg)
Dr. rer. nat. Oliver Kappenstein
(Bundesinstitut für Risikobewertung BfR)

Datum: 06.11.2013

URN: urn:nbn:de:gbv:519-thesis 2013 – 0125 – 0

*„Nicht weil es schwer ist, wagen wir es nicht,
sondern weil wir es nicht wagen, ist es schwer.“
(Lucius Annaeus Seneca)*

Für meine Mutter

Abstract

In the present study the validation of the quantification methods for 18 metals in matrices synthetic tap water and espresso could be performed successful. Recovery were found for all 18 elements in the range of 88,3-105 % for synthetic tap water and 60,7-107 % for espresso. The limits of detection (LOD) and limits of quantification (LOQ) were determined, as well. For lead the LOD was determined at a level of 0,0051 µg/kg (synthetic tap water) and 0.23 µg/kg (espresso), respectively.

The aim of the study was to examine the release of metals from coffee and espresso appliance machines. It has been found that there are significant differences between the investigated types of coffee and espresso appliance machines (capsule coffee machine; coffee pad machine and portafilter espresso machines). Release of lead could be determined in the above mentioned machines in the range of < LOQ up to 1500 µg/kg. However, the current results of this study indicates, that the technical prevention of the release of metals is feasible. Further recommendations for consumers could be given, in such a way, that rinsing shall be mandatory after the preheating period of the espresso machines and especially after decalcification for all type machine types.

The results of the study demonstrate metal release from coffee and espresso machines into tap water and the corresponding consumable beverage. Concentrations of lead in beverages were found in the range of < LOQ up to 50 µg/kg.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) in der Abteilung Sicherheit von verbrauchernahen Produkten unter der Betreuung von Dr. Oliver Kappenstein und Dr. Frederic Müller durchgeführt. Ich möchte dem BfR danken, die Möglichkeit erhalten zu haben, in Ihrem Institut meine Masterarbeit schreiben zu können.

Ich danke besonders Dr. Oliver Kappenstein für die großartige Unterstützung, die Hilfe bei der Erstellung der schriftlichen Arbeit und den kritischen Diskussionen bei der Betrachtung der Ergebnisse.

Dr. Frederic Müller möchte ich für die Einführung in das Thema sowie die Hilfestellung während der Durchführung und Bearbeitung und den hilfreichen Ratschlägen während der Erstellung der Masterarbeit danken.

Für die Unterstützung im Labor danke ich Roman Schmidt, Philipp Reichardt und Felix Berger. Außerdem möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Fachgruppe 72 für die herzliche Aufnahme während meiner Masterarbeit bedanken. Besonders erwähnen möchte ich an dieser Stelle Stephan Richter und Jens Schubert.

Ich danke Prof. Dr. Christine Wittmann für die fachliche Unterstützung während meines gesamten Studiums. Ohne Ihre Vorlesungen zu Themen der instrumentellen Analytik wäre ich vermutlich nicht an ein solch analytisches Thema für meine Masterarbeit gekommen.

Der größte Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden, die mich immer unterstützen und ohne dessen Hilfe, das Studium nicht möglich gewesen wäre. Vor allem danke ich aus tiefstem Herzen meinen Großeltern Ingrid und Kurt Strehlow für all die lieben und unterstützenden Worte sowie die Liebe, die sie mir immer entgegenbringen.

Am meisten möchte ich meinen Eltern Kathrin und Jörg Hackethal danken, ohne die es mir nicht möglich gewesen wäre mein Studium durchführen zu können. *"Ich danke euch für all die Wärme, Liebe und Kraft, die ihr mir schon mein ganzes Leben über geschenkt habt."*

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	7
1 Einführung	8
1.1 Zielsetzung	10
1.2 Rechtliche Grundlagen	11
1.2.1 Grundlegende rechtliche Anforderungen an Lebensmittelbedarfsgegenstände	11
1.2.2 Technische Leitlinie für die Freisetzung von Metallen und Legierungen aus Lebensmittelkontaktmaterialien (P-SC-EMB 2013)	11
2 Wissenschaftliche Grundlagen	14
2.1 Metalle	14
2.1.1 Mengen-, Spuren- und Ultrapurenelemente	15
2.1.2 Blei	15
2.2 Migration und Freisetzung von Metallen aus Lebensmittelkontaktmaterialien	17
2.2.1 Nutzung von Metallen und Legierungen in Lebensmittelkontaktmaterialien	18
2.2.2 Migrations- bzw. Freisetzungsuntersuchung	19
2.3 Kaffee	20
2.3.1 Espresso im Vergleich zum Kaffee	20
2.3.2 Kaffee- und Espressomaschinen	21
2.4 Analysemethoden	26
2.4.1 Mikrowellenaufschluss	26
2.4.2 Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP- MS)	27
3 Material und Methoden	30
3.1 Proben	30
3.2 Material	32
3.3 Methoden	34
3.3.1 Freisetzungsversuche	34
3.3.2 Herstellung Prüfwasser nach DIN 10531:2011-06	35
3.3.3 Mikrowellenaufschluss	35
3.3.4 Herstellung der Messlösungen	36
3.3.5 Quantifizierung der Elemente mittels ICP-MS	36
3.3.6 Herstellung Kalibrierreihe und interne Standards	38
3.3.7 Bestimmung der Leistungskriterien für die Matrices Prüfwasser und Espresso	39

4 Ergebnisse und Diskussion	41
4.1 Validierung der Quantifizierungsmethoden für die Matrices	41
4.1.1 Validierung der Quantifizierungsmethode für die Matrix Prüfwasser	42
4.1.2 Validierung der Quantifizierungsmethode für die Matrix Espresso	44
4.2 Freisetzung von Metallen aus Kaffee- und espressomaschinen für den Hausgebrauch	47
4.2.1 Freisetzungsversuche der Kaffee- und espressomaschinen	47
4.2.1.1 Freisetzungen aus Espresso-Siebträgermaschinen	48
4.2.1.2 Freisetzungen aus Kaffeepadmaschine	52
4.2.1.3 Freisetzungen aus Kapselmaschinen	54
4.2.1.4 Gegenüberstellung der vorliegenden Untersuchungsergebnisse mit den Daten der CVUA Stuttgart	54
4.2.2 Metallfreisetzung aus Espresso-Siebträgermaschinen in Espresso	55
4.3 Beprobung gastronomischer Einrichtungen	61
5 Zusammenfassung und Ausblick	63
Verzeichnisse	66
Abbildungsverzeichnis	66
Tabellenverzeichnis	67
Quellenverzeichnis	69
Anhang	77
Eigenständigkeitserklärung	94

Abkürzungsverzeichnis

Abs.	Absatz
Art.	Artikel
ALARA	So niedrig wie vernünftigerweise erreichbar (As Low As Reasonably Achievable)
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
BG	Bestimmungsgrenze (LOQ – limit of quantification)
CVUA	Chemische und Veterinäruntersuchungsamt Stuttgart
DIN	Deutsches Institut für Normung
EFSA	<i>European Food Safety Authority</i>
EG	Europäische Gemeinschaft
FAO	<i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i>
GMP	<i>Good manufacturing practice</i>
HF	Flusssäure
HNO ₃	Salpetersäure
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma
ICP-OES	induktive gekoppelte Plasma-Emissionsspektroskopie
ICP-MS	induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie
JECFA	<i>Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives</i>
KG	Körpergewicht
LKM	Lebensmittelkontaktmaterialien und -gegenstände
MS	Massenspektrometer
NG	Nachweisgrenze (LOD – limit of detection)
PFA	Perfluoralkoxy-Polymer
PP	Polypropylen
P-SC-EMB	<i>Committee of Experts on packaging materials for food and pharmaceutical products</i>
RASFF	<i>Rapid Alert System for Food and Feed</i>
SRL	spezifische Freisetzungsgrenzwert (Specific Release Limit)
TDI	<i>Tolerable daily intake</i>
WHO	<i>World Health Organization</i>

1 Einführung

Kaffee ist neben Trinkwasser das meist konsumierte Getränk der Welt und nach Erdöl das zweitgrößte Handelsgut (Butt und Sultan 2011, Mussatto *et al.* 2011). Etwa 40 % der Weltbevölkerung trinkt Kaffee (Oliveira 2012, Mussatto *et al.* 2011).-Jährlich beträgt der Kaffeekonsum in Europa über 5 kg pro Person, was einer Aufnahme von etwa 100 l des Getränkes entspricht (Tagliaferro *et al.* 2007). Besonders in den westlichen Ländern gehört das Kaffeetrinken zu den alltäglichen Gewohnheiten und gilt für einige Personengruppen sogar als Lebensart. Der stimulierende Effekt bedingt durch das Koffein sowie der Geschmack und das Aroma zählen zu den primären Gründen für das Kaffeetrinken (Oliveira 2012, Grembecka *et al.* 2007). Aufgrund der großen Beliebtheit wurden in den letzten Jahrzehnten verschiedene Fragestellungen zum Thema Kaffee erforscht. Neben Untersuchungen über die gesundheitlichen Auswirkungen von Kaffee und insbesondere Koffein sind vor allem Analysen zur Elementzusammensetzung in den Vordergrund getreten. In grünen oder gerösteten Kaffeebohnen, -mehl und -getränken wurden bisher über 30 Elemente bestimmt. Inzwischen ist es möglich, durch die Elementanalyse von Kaffeebohnen, Rückschlüsse auf Qualitäten und Herkunftsorte zu ziehen (Anderson und Smith 2002). Die größten Einflüsse auf die chemische Zusammensetzung von Kaffee haben unterschiedliche Kultivierungsmethoden, der Einsatz von Dünger und die Bodenbeschaffenheit (Ashu und Chandravanshi 2011). Dennoch führen alle Schritte während der Wertschöpfungskette - von der Ernte über die Röstung bis zum Endprodukt - zu einer Veränderung der Zusammensetzung (Mussatto *et al.* 2011). Neben Mengen- und Spurenelementen wie Kalium (K), Magnesium (Mg), Kupfer (Cu) und Eisen (Fe) wurden bisher auch Ultraspurenelemente wie Arsen (As), Cadmium (Cd) und Blei (Pb) bestimmt, welche für die menschliche Gesundheit ein Risiko darstellen können. Um ein Risiko zu minimieren, sollten die Konzentrationen der o. g. Elemente während des gesamten Herstellungsprozesses kontrolliert werden. Die Verantwortung solcher Kontrollen besteht für sämtliche Betriebe der Wertschöpfungskette bis zur Abgabe der abgepackten Kaffeebohnen, -pulver sowie -pads und -kapseln an den Verbraucher. Für die Exposition des Verbrauchers ist der Gehalt von Metallionen im Getränk und deren Aufnahmemenge ausschlaggebend. Dabei bildet die Zubereitungsart des Kaffeegetränks einen weiteren Einflussfaktor auf die Aufnahme von Elementen (Fraňková *et al.* 2009).

FRAŇKOVÁ *et al.* (2009) konnten bereits nachweisen, dass verschiedene Zubereitungsmethoden wie die Nutzung von Mokokannen¹ und Ibriks², einen signifikanten Einfluss auf die Aufnahmemenge von Aluminium (Al) haben.

Eine umfassende Untersuchung der Metallfreisetzung von Kaffee- und Espressomaschinen steht allerdings aus. Bereits 2007 meldete das Chemische und Veterinäruntersuchungsamt Stuttgart (CVUA Stuttgart) erhöhte Blei- und Nickelabgaben durch diverse Kaffee- und Espressovollautomaten (CVUA Stuttgart 2007). Für die Bewertung der Metallabgaben bezog sich das CVUA Stuttgart auf eine Leitlinie des Europarats, in der die Abgabe von Nickel (Ni) aus Lebensmittelkontaktmaterialien (LKM) auf maximal 0,1 mg pro Liter (bzw. kg) festgesetzt wurde. Die Verwendung von Pb sollte aufgrund der geringen Sicherheit gemäß der Leitlinie unterlassen oder vermieden. Erste Vorversuche des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR) 2012 bestätigten die Aussagen (Kappenstein 2013). Die Untersuchungsergebnisse des CVUA Stuttgart führten zur Erstellung der DIN 10531:2011-06 „Lebensmittelhygiene – Herstellung und Abgabe von Heißgetränken aus Heißgetränkebereitern – Hygieneanforderungen, Migrationsprüfung“ (CVUA Stuttgart 2012). Für die Freisetzung von Pb und Ni gibt die DIN 10531:2011-06 lediglich Richtwerte vor. Rechtliche Regelungen für die Freisetzung einzelner Metalle aus Bedarfsgegenständen existieren bereits in einigen Ländern der Europäischen Union (Europäische Kommission 2013). Diese nationalen Gesetzgebungen basieren meist auf den Resolutionen des Europarates. Bislang hat die europäische Kommission keine spezifischen Einzelmaßnahmen für die Freisetzung von Metallen aus LKM erlassen (VO (EG) Nr. 1935/2004). Ein Expertengremium des Europarats, das *Committee of Experts on packaging materials for food and pharmaceutical products*³ (P-SC-EMB), erarbeitet das Dokument „*Technical Guide on Metals and Alloys used in food contact materials and articles*“⁴. Hierbei handelt es sich um eine technische Leitlinie, die den Umfang, Spezifikationen und Einschränkungen für die Nutzung von LKM aus Metallen und Legierungen definiert (P-SC-EMB 2013). Unter Beteiligung des BfR wurden für diese Leitlinie neben spezifischen Freisetzungsgrenzwerten (engl. *Specific release limit*, SRL) für 21 Metalle auch Vorschriften für Freisetzungsversuche beschrieben.

¹ Drei-Kammer-Konstruktion für die Zubereitung von Mokka (italienische Art; Kaffeezentrale 2013)

² Kleine Kanne, meist aus Messing, für die Zubereitung eines türkischen Mokka (Kaffeezentrale 2013)

³ Experten-Komitee für Verpackungsmaterialien für Lebensmittel und pharmazeutische Produkte

⁴ Technische Leitlinie für Metalle und Legierungen, die in Lebensmittelkontaktmaterialien und –gegenständen verwendet werden

1.1 Zielsetzung

Im Rahmen eines Forschungsprojektes am BfR wird die Freisetzung von Metallen aus metallischen LKM in Lebensmittel und Lebensmittelsimulanzien untersucht. In Hinblick darauf, prüft das nationale Referenzlabor (NRL) für Stoffe, die dazu bestimmt sind mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen, inwiefern die vorgeschlagenen Freisetzungsgrenzwerte der technischen Leitlinie für diverse Küchenutensilien und -geräte bestimmt und eingehalten werden können.

Unter diesem Aspekt wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Freisetzung von Metallen aus Kaffee- und Espressomaschinen untersucht. Unter Zuhilfenahme von Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) sollen die Art und Menge der freigesetzten Metalle bestimmt werden. Gegenstand der Untersuchungen sind zum einen Kaffee- und Espressomaschinen für den häuslichen Gebrauch, die unter möglichst alltagsähnlichen Bedingungen beprobt werden sollen. Hinsichtlich der Freisetzungsversuche der Untersuchung wird die DIN 10531:2011-06 zugrunde gelegt. Mögliche Freisetzungen aus den Kaffee- und Espressomaschinen sollen in Bezug auf die technische Leitlinie für metallische LKM diskutiert werden. Zum anderen wird eine stichprobenartige Beprobung von gastronomischen Einrichtungen durchgeführt. Sowohl aus zeitlichen als auch organisatorischen Gründen fokussiert sich die Probenahme im gastronomischen Bereich auf die Stadt Berlin.

Der Eintrag von Metallen aus Kaffee- und Espressomaschinen in das verzehrsfähige Getränk stellt möglicherweise eine bisher unberücksichtigte Exposition dar. Deshalb sollen neben den Freisetzungsversuchen erste Daten für eine Expositionsabschätzung erhoben werden. Basierend auf den erfassten Daten für die Freisetzungen sowie für die Expositionsabschätzung sollen ggf. notwendige Handlungsmaßnahmen beschrieben werden.

Um eine Absicherung der Analysenergebnisse zu gewährleisten, sollen im Rahmen einer Validierung die Leistungskriterien der Quantifizierungsmethoden für die Matrices Prüfwasser und Espresso bestimmt werden.

1.2 Rechtliche Grundlagen

1.2.1 Grundlegende rechtliche Anforderungen an Lebensmittelbedarfsgegenstände

Die Zubereitung von Kaffee- und Espressogetränken erfolgt i. d. R. mit Hilfe von Kaffee- und Espressomaschinen. Gemäß deren Zweckbestimmung werden die Maschinen den Bedarfsgegenständen zugeordnet und unterliegen der Verordnung (EG) Nr. 1935/2004 des europäischen Parlaments und des Rates vom 27. Oktober 2004 über Materialien und Gegenstände, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen. Nach Art. 3 Abs. 1 dieser Verordnung müssen LKM nach guter Herstellpraxis („good manufacturing practice“, GMP) produziert werden und dürfen dabei unter normalen oder vorhersehbaren Verwendungsbedingungen keine Bestandteile auf Lebensmittel in Mengen abgeben, die die menschliche Gesundheit schädigen, eine inakzeptable Veränderung der Zusammensetzung herbeiführen oder die organoleptischen Eigenschaften des Lebensmittels beeinträchtigen. Die entsprechenden Bestimmungen für die GMP sind in der Verordnung (EG) Nr. 2023/2006 festgelegt.

Für die Untersuchung zur Freisetzung von Metallen aus Kaffee- und Espressomaschinen ist aufgrund fehlender gesetzlicher Einzelmaßnahmen in der europäischen Kommission, die entsprechende technische Leitlinie des Europarates heranzuziehen.

Ferner sind im Hinblick auf Analysen von Kaffeegetränken die Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 der Kommission zur Freisetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln sowie die Verordnung über Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV 2001) zu erwähnen.

1.2.2 Technische Leitlinie für die Freisetzung von Metallen und Legierungen aus Lebensmittelkontaktmaterialien (P-SC-EMB 2013)

Die technische Leitlinie ist nicht rechtlich bindend, stellt jedoch den derzeitigen Stand von Wissenschaft und Technik dar, unter denen Bedarfsgegenstände aus Metallen und Legierungen den Anforderungen nach Art. 3, Abs. 1 der Verordnung (EG) Nr. 1935/2004 entsprechen. Ziel ist eine Aufnahme der Inhalte und Regelungen in nationale Rechtsvorschriften sowie eine Harmonisierung der Vorschriften mit Implementierung auf europäischer Ebene.

Der Anwendungsbereich entspricht im Wesentlichen Art. 2 Abs. 2 der Verordnung (EG) Nr. 1935/2004, wobei in der technischen Leitlinie weder relevant ist, ob das Produkt beschichtet oder unbeschichtet, teilweise oder komplett aus Metall oder einer Legierung besteht, noch ob es in Europa hergestellt oder nach Europa importiert wurde. Solche Produkte sind z.B. Küchenutensilien wie Besteck, Töpfe, Küchengeräte wie Wasserkocher, Kaffee- und Espressomaschinen und Behälter.

Entgegen Art.2 Abs. 2 der Verordnung (EG) Nr. 1935/2004 liegen außerhalb des Anwendungsbereiches u.a. Materialien, die als aktive und intelligente LKM bezeichnet werden und dazu vorgesehen sind bestimmte Stoffe abzugeben. Keramik, Kristallglas, Druckfarben und weitere Materialien und Gegenstände wurden ebenfalls nicht in den Anwendungsbereich der Leitlinie aufgenommen.

Neben der Darstellung von Aufnahmequellen, Verwendungen für LKM, Freisetzungen und Sicherheitsaspekte der einzelnen Metalle sind vor allem die toxikologisch abgeleiteten Freisetzungsgrenzwerte von primärer Bedeutung. Der SRL wird definiert als maximal erlaubte Menge von vorhandenen Metall- oder Halbmetallionen, die von Materialien oder Gegenständen einer definierten Oberfläche an ein Lebensmittel oder Lebensmittelsimulanz freigesetzt werden darf. Als Freisetzung wird die unbeabsichtigte Abgabe von Metallionen aus LKM in das Lebensmittel verstanden. Der SRL wird in mg/kg Lebensmittel angegeben. Die festgesetzten SRL sind in Tab. 1 „SRL für Metalle und Legierungsbestandteile“ und in Tab.2 „SRL für Metalle als Kontaminanten und Verunreinigungen“ aufgelistet.

Generell gilt für die Freisetzung von Metallen und Legierungen aus LKM das ALARA-Prinzip „*as low as reasonably achievable*“⁵.

Für die Elemente Co, Cr, Mo, Ni, V, As, Be, Hg, Sb und Tl können aufgrund analytischer Beschränkungen abweichende Werte toleriert werden. Diese müssen jedoch von der entsprechenden Behörde genehmigt werden. Ähnliches gilt für Cd und Pb. Dort werden für bestimmte Anwendungen Abweichungen akzeptiert, sofern diese ebenfalls von der zuständigen Behörde genehmigt wurden.

⁵ So niedrig wie vernünftigerweise erreichbar

Tabelle 1: Freisetzungsgrenzwerte für Metalle und Legierungsbestandteile

<i>Name</i>	<i>Symbol</i>	SRL [mg/kg Lebensmittel]
Silber	Ag	0,08
Aluminium	Al	5
Cobalt	Co	0,02
Chrom	Cr	0,250
Kupfer	Cu	4
Eisen	Fe	40
Mangan	Mn	1,8
Molybdän	Mo	0,12
Nickel	Ni	0,14
Zinn	Sn*	100
Vanadium	V	0,01
Zink	Zn	5

* Ausnahme bei Anwendungen unter der Verordnung (EG) Nr. 1881/2006

Tabelle 2: Freisetzungsgrenzwerte für Metalle als Kontaminanten und Verunreinigungen

<i>Name</i>	<i>Symbol</i>	SRL [mg/kg Lebensmittel]
Antimon	Sb	0,4
Arsen	As	0,002
Barium	Ba	1,2
Beryllium	Be	0,01
Cadmium	Cd	0,005
Quecksilber	Hg	0,003
Lithium	Li	0,048
Blei	Pb	0,010
Thallium	Tl	0,0001

2 Wissenschaftliche Grundlagen

In den letzten Jahren konnte eine stetige Zunahme an Untersuchungen zur Elementzusammensetzung von Lebensmitteln verzeichnet werden (Pohl *et al.* 2013). Ferner wurde im Zusammenhang individueller Ernährungsgewohnheiten ein korrelierender Einfluss auf die tägliche Metallaufnahme aufgedeckt (Santos *et al.* 2004). In Bezug auf Kaffee hat die Bedeutung der Elementanalyse, besonders durch die ökologische und soziale Relevanz für produzierende und konsumierende Länder kontinuierlich zugenommen (Pohl *et al.* 2013, Grembecka *et al.* 2007, Tagliaferro *et al.* 2007). Kaffee gilt als wichtiger Bestandteil der täglichen Ernährung und wird von einigen Autoren als bedeutende Quelle für die Mineralaufnahme beschrieben (Butt *et al.* 2011, Tagliaferro *et al.* 2007). Unter Zuhilfenahme von analytischen Methoden wurden bereits über 30 Elemente in Kaffeebohnen, -pulver etc. bestimmt. Bei einer Vielzahl der nachgewiesenen Elemente handelt es sich um Metalle, welche unterschiedliche Wirkungen auf den menschlichen Organismus haben. Einige Metalle sind in bestimmten Konzentrationen essentiell, können jedoch in höheren Mengen schädigende Effekte verursachen (Santos *et al.* 2004).

2.1 Metalle

Obwohl der größte Teil der Elemente den Metallen zugeordnet ist, sind diese in der Natur eher selten (Hornbogen und Warlimont 2006). Metalle sind durch ihre Eigenschaften charakterisiert. Dazu zählen das Reflektionsvermögen, welches für den metallischen Glanz verantwortlich ist; die elektrische Leitfähigkeit, die mit zunehmender Temperatur abnimmt; die thermische Leitfähigkeit sowie mechanische Eigenschaften wie Härte und Formbarkeit (Hornbogen und Warlimont 2006). Die mechanischen Eigenschaften sind durch eine Vermischung oder Zugabe zweier oder mehrerer Elemente meist Metalle beeinflussbar (Gobrecht 2009). Dieser Vorgang wird als Legieren bzw. der entstandene Werkstoff als Legierung bezeichnet. Dabei handelt es sich um Stoffsysteme, die überwiegend metallischen Charakter besitzen (Seidel und Hahn 2012). Legierungselemente können jedoch auch Nichtmetalle sein (Gobrecht 2009).

2.1.1 Mengen-, Spuren- und Ultrapurenelemente

Metallionen und -verbindungen kommen ubiquitär in der Umwelt vor (Hartwig 2010). Viele von ihnen gehören zu den Mineralien, die als Bestandteile pflanzlicher und tierischer Gewebe, bei der Verbrennung als Asche zurückbleiben (Belitz *et al.* 2008). Die Einteilung von Mineralstoffen erfolgt in Mengen-, Spuren- und Ultrapurenelemente.

Einige Mengenelemente wie Natrium (Na), Kalium (K), Calcium (Ca) und Magnesium (Mg) sind für den Menschen in Mengen > 50 mg pro Tag essentiell (Ebermann und Elmadfa 2011, Belitz *et al.* 2008). Spurenelemente werden lediglich in Mengen < 50 mg pro Tag benötigt, sind für den Menschen dennoch lebensnotwendig. Cr, Cu, Fe, Mo, und Zn zählen u. a. zu den Spurenelementen. Mengen- und Spurenelemente fungieren als Elektrolyte, Bestandteile von Enzymen, Vitaminen und Hormonen sowie als Bausteine von Körpersubstanzen wie Knochen und Zähne, aber auch als Vermittler für den Sauerstofftransport und -metabolismus (Hartwig 2010, Belitz *et al.* 2008). Ein Mangel dieser Elemente führt i. d. R. zu Stoffwechselstörungen durch den Ausfall von wichtigen Enzymen.

Die letzte und größte Gruppe der Mineralstoffe stellen die Ultrapurenelemente dar (Belitz *et al.* 2008). Bisher sind die genauen Auswirkungen dieser Elemente weitestgehend ungeklärt. Mit Hilfe von Tierexperimenten über mehrere Generationen konnte zwar eine Essentialität, jedoch nicht der Nachweis biochemischer Funktionen in lebensnotwendigen Organen oder Geweben nachgewiesen werden (Belitz *et al.* 2008). Für einige Ultrapurenelemente konnten z. T. Mangelercheinungen belegt werden, sofern diese nicht mit der Nahrung aufgenommen wurden. Zu den Ultrapurenelementen gehören z. B. Al, As, Cd, Hg, Li, Pb und Tl.

2.1.2 Blei

Blei (Pb) ist ein toxisches und kanzerogenes Schwermetall (Dichte > 10 g/cm³), das ernährungsphysiologisch den Ultrapurenelementen zugeordnet wird (Hartwig 2010, Belitz *et al.* 2008). Sein Vorkommen in der Erdkruste beträgt etwa 15 mg/kg, wobei Pb als Kontaminante und Schadstoff in Luft, Wasser und Boden vorkommt (P-SC-EMB 2013). Hauptaufnahmequellen für den Menschen sind Getränke (17 %), Brot (16 %), verschiedenes Gemüse (16 %) und Getreide (12 %) (Rose *et al.* 2010). Die Bleikonzentrationen in Lebensmitteln liegen meist in einem Bereich von 10-200 µg/kg (Hartwig 2010).

In Europa beträgt die Exposition durch Lebensmittel durchschnittlich 0,36–1,24 µg/kg Körpergewicht (KG) pro Tag für einen Erwachsenen (EFSA 2010). Für Kinder liegt der Durchschnittswert zwischen 0,80 bis 3,10 µg/kg KG pro Tag. Die erhöhte Bleiaufnahme bei Kindern wird u. a. durch die zusätzliche Exposition durch Staub und Böden durch Hand zu Mund Aktivitäten verursacht (EFSA 2010). Neben Lebensmitteln stellt die Verwendung von LKM sowohl aus Metall als auch aus Keramik eine weitere Expositionsquelle dar (Hartwig 2010, BfR 2004). Besonders aus Glasuren von Keramikgeschirr können je nach Art des Lebensmittels sowie der Aufbewahrungsdauer und -temperatur in den Gefäßen Schwermetalle wie Pb herausgelöst werden.

Oral aufgenommenes Pb wird zwischen 15–20 % im Gastrointestinaltrakt absorbiert (EFSA 2010). Bei Kindern liegt die Absorptionsrate etwas höher, weshalb sie empfindlicher gegenüber Pb sind. Der Transport erfolgt über die Erythrocyten im Blut in die Organe (Leber, Niere) und später in die Knochen (EFSA 2010). Dort kommt es zu Akkumulationen, bei denen die Halbwertszeit von Pb 10 bis 30 Jahre (in Blut ca. 30 Tag) beträgt. Bedingt durch die geringe Resorption sowie die vergleichsweise kurze Halbwertszeit im Blut sind akute Bleivergiftungen eher selten und nur bei sehr hohen Dosen zu erwarten (Hartwig 2010). Sie äußern sich u. a. durch Erbrechen und Darmkoliken bis zu Nierenversagen.

Blei wird als ein klassisches chronisches Gift beschrieben. Bedingt durch die langsame Ausscheidung der geringen Aufnahmemenge über einen längeren Zeitraum hinweg, werden chronische Vergiftungen ausgelöst (EFSA 2010, BfR 2013). Bei Erwachsenen können sich chronische Bleivergiftungen durch die Reduzierung der Nierenfunktionsleistung (Nierentoxizität) sowie durch Herz-Kreislauf-Effekte (Blutdruckerhöhung) äußern. Besonders kritische Auswirkungen konnten bei Kindern durch die Beeinträchtigung oder Verringerung der kognitiven Entwicklung und intellektuellen Leistungen beobachtet werden (BfR 2013, EFSA 2010, Rose *et al* 2006). Der Wirkungsmechanismus von Pb basiert auf der Fähigkeit an biologisch wichtige Moleküle zu binden und dadurch deren Funktionen zu beeinträchtigen oder sogar zu inhibieren (EFSA 2010). Da bereits *adverse* Effekte im *low-dose*-Bereich herbeigeführt werden können, existiert keine Wirkungsschwelle für Pb. Aufgrund dessen haben die *European Food Safety Authority* (EFSA)⁶ und das *Joint FAO/WHO Expert Committee on Food*

⁶ Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit

Additives (JECFA)⁷ den *provisional tolerable weekly intake* (PTWI)⁸ von 25 µg Pb/kg KG ausgesetzt.

2.2 Migration und Freisetzung von Metallen aus Lebensmittelkontaktmaterialien

Unter der Migration wird im Allgemeinen der diffusionsbedingte Transport (u. a. Brownsche Molekularbewegung) von Substanzen aus einem Polymergerüst (z. B. Kunststoff, Elastomer) und dessen Verteilung in ein daran angrenzendes System (z. B. Lebensmittel oder Simulanzlösemittel) verstanden (Castle 2007). Entgegen diesen, auf Polymeren basierenden LKM, findet die sog. Freisetzung von Metallen durch andere Prozesse wie Korrosion und Lösungsvorgänge auf der Metalloberfläche statt. Bei der Korrosion werden Metallionen durch elektrochemische Oxidationsvorgänge durch Reaktion mit Oxidationsmitteln aus den Metallen bzw. Legierungen freigesetzt (Römpp 2013, Chemgapedia 2013). Der Vorgang ist sowohl von den Eigenschaften des Metalls bzw. der Legierung als auch von der Art des Kontaktmediums abhängig, wobei die Feuchtigkeit eine wesentliche Rolle spielt (Chemgapedia 2013). Wässrige Lösungen sind in den meisten Fällen Elektrolytlösung, die durch die Verbindung von zwei unterschiedlichen Metallen elektrochemische Korrosion verursachen können (Chempage 2005). Dabei bilden die zwei Metalle mit der Elektrolytlösung ein galvanisches Element (sog. Lokalelement), das zur Freisetzung von Metallionen in die Lösung führt. Ferner kann durch die Bildung von Lokalelementen Lochfrass entstehen, bei dem unter einem Elektrolyttropfen in der Mitte Metallauflösung statt findet (Römpp 2013).

Im Bereich der metallischen LKM wird die Freisetzung von Elementen ebenfalls durch sog. Migrationsprüfungen ermittelt (P-SC-EMB 2013). Dadurch können sowohl Daten für Expositionsabschätzungen generiert als auch die Einhaltung von Grenzwerten geprüft werden.

⁷ gemeinsamer FAO/WHO-Sachverständigenausschuss für Lebensmittelzusatzstoffe

⁸ vorläufige tolerierbare wöchentliche Zufuhr

2.2.1 Nutzung von Metallen und Legierungen in Lebensmittelkontaktmaterialien

Die Nutzung von Metallen und Legierungen für Gegenstände des menschlichen Gebrauchs erfolgt schon seit mehreren Tausend Jahren (Fehse 2007). Metallische LKM decken einen sehr großen Produktbereich ab und werden besonders wegen ihrer Eigenschaften in vielen Anwendungsbereichen der Lebensmittelindustrie und Herstellung von Verpackungen integriert (Fehse 2007, Whitaker 2007). Vor allem für Geräte zur Lebensmittelherstellung, Behälter und Rohre z. B. zum Transport oder Aufbewahrung sowie für Haushaltsutensilien wie Kochgeschirr und Arbeitsflächen wird Metall als LKM genutzt. Häufig sollen Verpackungsmaterialien eine Sicherheitsbarriere zwischen den Lebensmitteln und der Umwelt darstellen (P-SC-EMB 2013). Metallische Lebensmittelverpackungen wie Konservendosen können aufgrund ihrer Materialeigenschaften hoch erhitzt werden (Sterilisation), wodurch eine längere Haltbarkeit der Lebensmittel ermöglicht wird (Whitaker 2007). In vielen Fällen dienen metallische LKM für die Zubereitung von Lebensmitteln sowohl im gastronomischen Gewerbe und der Industrie als auch im privaten Haushalt (P-SC-EMB 2013). Dazu zählen u. a. Kochtöpfe, Besteck sowie Wasserkocher und Kaffee- und Espressomaschinen.

Durch die Nutzung von metallischen LKM können wie eingangs beschrieben Metallionen an das Lebensmittel abgegeben werden. Hohe Freisetzen von Metallionen können ein Risiko für die menschliche Gesundheit darstellen (EFSA 2013). Um eine Freisetzung aus LKM in Lebensmittel zu minimieren bzw. vermeiden, besteht die Nachfrage zusätzlicher Barrieren (Beschichtungen) zwischen den metallischen Materialien und Lebensmitteln (Whitaker 2007). Häufig werden Harze und/oder polymere Schutzschichten auf der Lebensmittelkontaktoberfläche oder Zinnbeschichtungen aufgetragen. Ebenfalls möglich sind Passivierungen von Stählen mit Chrom (in der Praxis meist >12 %), die als Edelstähle bezeichnet und für LKM wie Töpfe und Besteck eingesetzt werden (Whitaker 2007, Römpf 2002). Diese chromhaltigen Stähle bilden Chromoxidschichten (Passivschichten) an der metallischen Oberfläche aus. Der Zugang von Stoffen aus der Umgebung zur Metalloberfläche wird dadurch unterbunden und die Abgabe von Metallionen durch Korrosion vermindert (Römpf 2002).

2.2.2 Migrations- bzw. Freisetzungsuntersuchung

Die Verordnung (EG) Nr. 1935/2004 legt Einschränkungen für die Abgabe von Bestandteilen aus LKM in Lebensmitteln fest. Es werden jedoch weder Grenzwerte noch technische Spezifikationen bzw. Testbedingungen für die Konformität der Grenzwerte aufgeführt (Whitaker 2007). Ferner sind in anderen Standard- und Rechtsvorschriften meist keine detaillierten Beschreibungen der Migrations- bzw. Freisetzungsprüfung von LKM aufgeführt (EUR 23814 EN). Basierend auf der Richtlinie 82/711/EWG des Rates über die Grundregeln für die Ermittlung der Migration aus Materialien und Gegenständen aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen, wurden die *Guidelines on testing conditions for articles in contact with foodstuffs (with focus on kitchenware)*⁹ erstellt. Die Richtlinie 82/711/EWG wurde in die Verordnung (EG) Nr. 10/2011 integriert. Die Ausführungen der Migrationsleitlinien zu den Testbedingungen für LKM müssen noch an diese Verordnung angepasst werden. Die Migrationsleitlinien dienen zur Harmonisierung der Testbedingungen auf nationaler und internationaler Ebene, zur gegenseitigen Anerkennung von Untersuchungsergebnissen und zur Stärkung des freien Handels (EUR 23814 EN). Diese Leitlinien sind sowohl von der Industrie, den nationalen Referenzlaboratorien sowie für die amtliche Kontrolle für Migrationsprüfungen zu berücksichtigen. Es wird die Probenauswahl, die Behandlung der Probenexemplare, die Bedingungen des Migrationstests sowie die Interpretation der Ergebnisse beschrieben.

Allgemein sollten Freisetzungsexperimente aus LKM in Lebensmittel unter *worst-case* bzw. den vorhersehbar ungünstigsten Bedingungen durchgeführt werden (EUR 23814 EN, Whitaker 2007). Dabei sind Zeit, Temperatur sowie die Lebensmittelzusammensetzung (pH-Wert, Salz- und Säuregehalt) die entscheidenden Parameter der Migrationsprüfung (P-SC-EMB 2013). Ferner erfolgt für Migrations- bzw. Freisetzungsuntersuchungen der Einsatz von sog. Lebensmittelsimulanzien, die eine entsprechende Lebensmittelzusammensetzung repräsentieren.

Für die Verwendung von metallischen LKM sind in der entsprechenden technischen Leitlinie Testbedingungen für die Migrationsprüfungen angeführt (P-SC-EMB 2013). Grundsätzlich werden auf die Leitlinien zu Testbedingungen für LKM (mit Fokus auf Küchenutensilien) verwiesen. Mit Blick auf die Untersuchung von Kaffee- und Espressomaschinen wird in der Leitlinie auf die DIN 10531:2011-06 aufgeführt.

⁹ Leitlinien zu Testbedingungen für Artikel in Kontakt mit Lebensmitteln (mit Fokus auf Küchenutensilien)

2.3 Kaffee

Unter dem Begriff „Kaffee“ können zum einen Bohnen der Kaffeepflanze *Coffea* der Familie der *Rubiaceae* und zum anderen das daraus zubereitete Heißgetränk verstanden werden (Belitz *et al.* 2008, Täufel *et al.* 1993).

Ursprünglich wurden in Ostafrika (Äthiopien, Kenia), der Heimat des Kaffees, die Blätter und Früchte aufgrund ihrer anregenden Wirkung gekaut oder für die Herstellung eines weinartigen Getränks genutzt (Ebermann und Elmadfa 2011, Röhm 1998). Vereinzelte Kultivierungsversuche von Kaffeepflanzen lassen sich bereits auf 600 n. Chr. zurückführen (Röhm 1998). Mitte des 16. Jahrhunderts erreichte Kaffee als Getränk zunächst Italien und verbreitete sich anschließend in ganz Europa (Belitz *et al.* 2008, Röhm 1998).

Heutzutage ist Kaffee ein aus geschälten, gerösteten und gemahlenen Kaffeebohnen, unter Zugabe von heißem Wasser, hergestellter Extrakt, der gefiltert oder ungefiltert als Getränk zu sich genommen wird (Ebermann und Elmadfa 2011, Belitz *et al.* 2008, Röhm 1998). Für die Herstellung von Kaffee und Kaffevariationen existiert eine Vielzahl an maschinellen und manuellen Methoden, die zu deutlichen Unterschieden in Aussehen und Geschmack des Getränkes führen. In Europa wird überwiegend das Perkulationsverfahren (Filtrationsverfahren) angewendet (Belitz *et al.* 2008). Dabei wird Kaffeemehl auf einer filtrierenden Unterlage mit heißem Wasser extrahiert. Das resultierende Getränk ist klar. Hingegen führt die traditionelle Herstellungsweise der orientalischen Länder zu einem trüben Ergebnis (sog. türkischer Kaffee). Für die Zubereitung eines türkischen Kaffees wird staubfeines Kaffeemehl in kaltem Wasser angesetzt und zum Sieden gebracht (Belitz *et al.* 2008). Nach einer kurzen Ziehzeit wird das Trübgetränk samt Kaffeesatz zu sich genommen. In den meisten Kaffeemaschinen wird das Perkulationsverfahren angewendet, erfolgt dies unter Druck, handelt es sich um eine Espressomaschine (Ebermann und Elmadfa 2011, Belitz *et al.* 2008).

2.3.1 Espresso im Vergleich zum Kaffee

Espresso ist zum einen die spezielle Art der italienischen Kaffe Zubereitung und zum anderen eine bestimmte Röstmethode (Tsantidis 2013, Belitz *et al.* 2008). Der Begriff Espresso steht nicht für eine schnelle Zubereitung, sondern für „ausdrücklich“ (ital. *espressivo*) frisch für den Gast angerichtet.

Espressomaschinen benutzen für die Herstellung des Getränks das übliche Filtrationsprinzip (Perkolationsprinzip). Im Gegensatz zu Kaffeemaschinen wird für die Filtration ein Druck bis zu 16 bar angelegt (Tsantidis 2013, Mussatto *et al.* 2011, Belitz *et al.* 2008). Ferner wird für die Espressozubereitung ein besonders dunkel geröstetes Kaffeemehl genutzt. Ein weiterer bedeutender Unterschied zum Aufgusskaffee besteht im Kaffeemehl/Wasser-Verhältnis. Für 25 ml Espresso werden $7 \pm 0,5$ g Kaffeemehl und für ein Kaffee höchstens 1 g mehr Kaffeemehl für 150 ml verwendet (DIN 10792:2012-08, Tsantidis 2013, Belitz *et al.* 2008). Durch die Verwendung von Druck ist die Zubereitung von Espresso, die einzige Methode, bei der ca. 90 % der ätherischen Öle aus dem Kaffeemehl herausgelöst werden (Tsantidis 2013, Ebermann und Elmadfa 2011). Hingegen bleiben beim Filterkaffee die Lipide im Kaffeesatz gebunden. Ferner enthält ein Espresso im Vergleich zum Kaffee weniger Gerbsäure, Bitterstoffe sowie bis zu 40 % weniger Coffein (Tsantidis 2013). In Tab.3 sind die Hauptbestandteile von Espresso und einem filtrierten Kaffeeaufguss dargestellt.

Tabelle 3: Hauptbestandteile von Espresso und filtriertem Kaffeeaufguss*

Bestandteil [%]	Espresso	Filterkaffee
Wasser	97,8	99,3
Proteine	0,01	0,1
Lipide	0,18	-
Kohlenhydrate	1,5	0,4
Asche	0,23	0,1
restliche Bestandteile	0,28	0,1

* nach Ebermann und Elmadfa 2011

2.3.2 Kaffee- und Espressomaschinen

Bis Ende des 19. Jahrhunderts wurde für die Zubereitung von Kaffee überwiegend die Perkolationsmethode verwendet (Tsantidis 2008). Eine erste Apparatur mit Verwendung von Druck entwickelte MORIONDO, auf dessen Basis BEZZERA ein Gerät konstruierte, das als Vorläufer der heutigen Espressomaschine gilt.

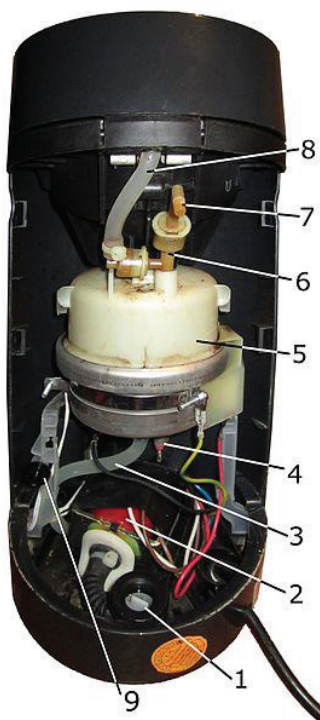
Erste Maschinen für den Massenmarkt wurden 1938 von CREMONESI entwickelt. Die sog. Spannfederkolbenmaschinen arbeiteten mit mechanischer Druckerzeugung und wurden ab 1946 von ACHILLE GAGGIA gebaut.

Es existieren zahlreiche Maschinentypen von Kaffee- und Espressomaschinen, die sich je nach Art der Druckerzeugung, des Heizsystems oder des verwendeten Kaffeeprodukts

(Kaffeemehl, -pad oder Kapsel) unterscheidet (Tsantidis 2008). Zu den bekanntesten und am häufigsten verwendeten Geräten der westlichen Kaffeetrinker zählen Espressosiebträger-, Filterkaffee-, Kaffeepad- und Kapselmaschinen sowie Mokkakannen.

Die Systeme der Kaffeepad- und Kapselmaschinen werden fast ausschließlich im Haushalt verwendet und sollen durch den Einsatz der Pads und Kapseln zur Aufwandserleichterung des Verbrauchers beitragen.

Die Pads und Kapseln enthalten portioniertes Kaffeepulver für eine Tasse (etwa 7 g), wobei sich das Verpackungsmaterial der zwei Systeme unterscheidet (Wikipedia 2013). Während die Verpackung der Kaffeepads dem Teebeutel ähnelt, bestehen die Kapseln je nach Hersteller aus Aluminium und/oder Kunststoffverbunden. Der Aufbau einer Kaffeepadmaschine ist am Beispiel der Philips Senseo in Abb. 1 dargestellt. Wie aus Abb. 1 ersichtlich wird, werden für die Komponenten Erhitzungskammer (5) und Dreiwegventil (6) der Maschine metallische Werkstoffe eingesetzt.



Kaffeepadmaschine:

- 1) Zulauf vom Tank mit Sieb
- 2) Kolbenpumpe
- 3) Verbindung Pumpe mit der Erhitzungskammer
- 4) Heizungsanschluss Erhitzungskammer
- 5) Erhitzungskammer
- 6) Dreiwegeventil
- 7) Entlüftung/Überdruckausgang in den Tank
- 8) Leitung zur Brühkammer (Padhalter)
- 9) Reedschalter für Mindeststandkontrolle Wassertank

Abbildung 1: Aufbau der Kaffeepadmaschine Philips Senseo (Kress 2013)

In Hinblick auf die Bauweise der Espressomaschinen existieren weitere Unterschiede wie die Anzahl der Brühgruppen, Art der Pumpen und Wasser-Kreislaufsysteme (Scheffold 2006).

Eingruppige Systeme verfügen über eine Brühgruppe (Abb. 2), in der ein Siebträger platziert werden kann (Scheffold 2006). Das System wird überwiegend im Hausgebrauch eingesetzt. Brühköpfe bestehen meist aus Messing und das dazugehörige Brühkopfsieb aus Edelstahl oder Aluminium (Tsantidis 2008).

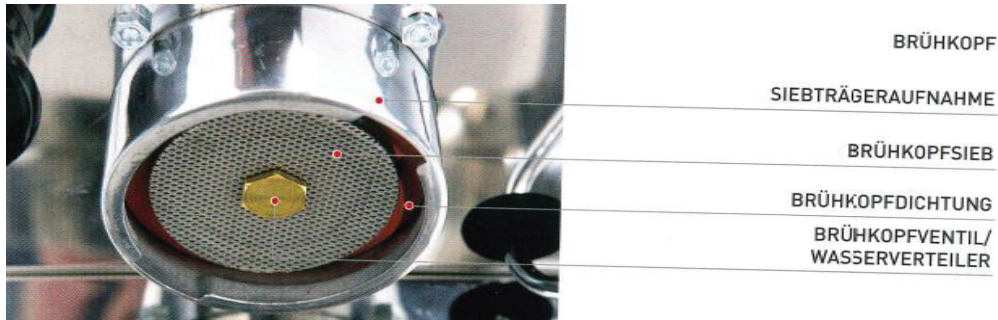


Abbildung 2: Brühkopf einer Espresso-Siebträgermaschine (Tsantidis 2008)

In der Gastronomie hingegen wird der Einsatz zwei- oder mehrgruppiger Maschinen bevorzugt (Scheffold 2006). Mehrere Brühgruppen ermöglichen den Bezug von mehreren Espresso gleichzeitig. Damit während der Zubereitung mehrerer Espresso kein Druckabfall im System entsteht, werden in den Maschinen leistungsfähige Rotationspumpen eingesetzt. Rotationspumpen können die mehrfache Wassermenge umwälzen, die für den Bezug eines Espresso benötigt wird und dadurch mehrere Brühköpfe versorgen (Scheffold 2006).

Vibrationspumpen werden aufgrund des Preises v. a. für Maschinen im Hausgebrauch verwendet (Scheffold 2006). Die Druckerzeugung erfolgt durch das Espressopulver im Siebträger und kann durch feinere Mahlgrade, stärkere Pressung und Füllmenge im Siebträger während des Brühvorgangs erhöht werden.

Eine Unterteilung der Espresso-Siebträgermaschinen in Bezug auf die Anzahl der Wasserkreisläufe erfolgt in Einkreis- und Zweikreis-Systeme (Scheffold 2006). Einkreis-Systeme besitzen nur einen Wasserkreislauf, wodurch der gleichzeitige Bezug von Espresso und Wasserdampf bzw. Heißwasser nicht möglich ist. Dieses System wird meist in kleineren Maschinen mit Kessel oder Thermoblock verwendet.

Die Erhitzung von Wasser im Thermoblock erfolgt über das Pumpen durch ein langes, spiralförmig aufgewickelter Rohr. Dieses besteht üblicherweise aus Kupfer oder Aluminium und befindet sich in dem massiven Aluminium-Thermoblock, der elektrisch beheizt wird. Thermoblöcke werden neben Espressomaschinen vor allem auch in Kapselmaschinen verwendet.

Zweikreis-Systeme haben im Kessel einen zusätzlich Wärmetauscher für den zweiten Kreislauf (Scheffold 2006). Der Wärmeaustauscher ist i. d. R. ein Kupferrohr, das durch das Kesselwasser erhitzt wird und die parallele Entnahme von Espresso sowie Wasserdampf und Heißwasser ermöglicht. In Maschinen mit mehreren Brühgruppen entspricht die Anzahl der Wärmetauscher der Anzahl der Brühgruppen.

In Abb. 3 sind die Hauptbestandteile einer Espressomaschine am Beispiel Bazaar dargestellt. Anhand der Abb. 3 ist deutlich zu erkennen, dass metallische Werkstoffe wie Kupfer; Messing und Zinnlöte eingesetzt werden.

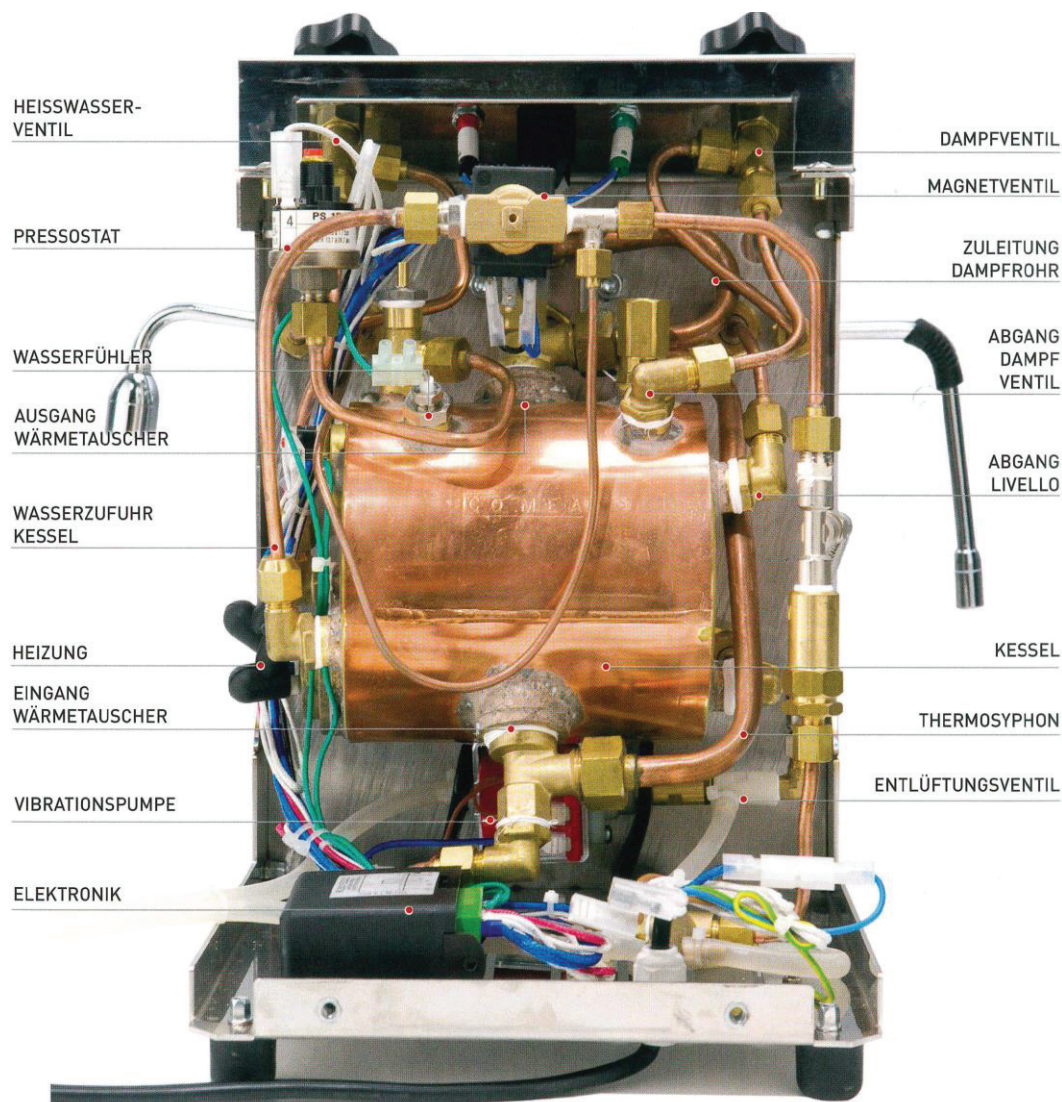


Abbildung 3: Hauptelemente einer Espresso-Siebträgermaschine am Beispiel von Bazaar A3 Livello S (Tsantidis 2008)

Kaffeefiltermaschinen und Mokkakannen sind nicht Gegenstand der Arbeit und werden selbst nicht thematisiert.

Das Entkalken und Reinigen von Kaffee- und Espressomaschinen in regelmäßigen Abständen wird von den Herstellern empfohlen, um die Langlebigkeit der Maschinen aufrecht zu erhalten. Für den Entkalkungsvorgang wird häufig auf Entkalkungslösungen mit Säurebestandteilen verwiesen, die die Kalkablagerungen effektiv entfernen sollen. Anhand von Abb. 4 wird ersichtlich, welche Relevanz das Entkalken für die Beanspruchung der verarbeiteten Werkstoffe hat.



Abbildung 4: Massiv verkalkter Heizstab mit verfärbten Entkalkerresten (links), Kalk frisst sich durch Lötstelle am Kessel, mit Resten von der vergeblichen Entkalkung (Tsantidis 2008)

2.4 Analysemethoden

Für die Untersuchung zur Freisetzung von Metallen aus Kaffee- und espressomaschinen ist der Einsatz analytischer Methoden notwendig. Die induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie zählt vor allem im Bereich der Rückstands- und Spurenanalytik zu den leistungsstärksten Verfahren (Schramel 1997).

Neben der analytischen Untersuchung freigesetzter Metalle aus Kaffee- und espressomaschinen in Prüfsimulanzen sind Analysen von Espresso heranzuziehen. Um den Metallgehalt in Espressogetränken bestimmen zu können, muss die organische Matrix aufgeschlossen werden.

2.4.1 Mikrowellenaufschluss

Die Technik der Mikrowellenanregung wurde erstmals 1987 von BURESCH *et al.* beschrieben (Schwedt 2008). Während bei konventionellen thermischen Verfahren die Wärmezufuhr über Konvektion an der Gefäßwandung stattfindet, ist bei der Mikrowellenanregung eine Wärmeerzeugung direkt im Aufschlussgut möglich (Schwedt 2008, Bock 2001). Die Temperatureinwirkung erfolgt im gesamten Aufschluss, wodurch die Aufschlussdauer um den Faktor 4-5 verkürzt werden kann.

Mikrowellen sind elektromagnetische Schwingungen im Frequenzbereich von 300–300.000 MHz (Römpp 2010, Bock 2001, Dunemann 1994). Analytische Anwendungen mit Mikrowellen werden überwiegend bei einer Frequenz von 2,45 GHz durchgeführt. Mikrowellenaufschlüsse werden bei Proben mit leicht flüchtigen Bestandteilen sowie für die Erhitzung von Lösungen über deren Siedepunkt eingesetzt. Um möglichst vollständige Aufschlüsse zu erhalten, werden den Proben oxidierende Säuren wie Salpetersäure (HNO_3 ; unter Zusatz von Wasserstoffperoxid H_2O_2) hinzugefügt (Schwedt 2008). Durch die Zugabe von HNO_3 zu organischem Material können sog. Nitrose Gase¹⁰ entstehen, die für den Menschen schädlich sind (Lohs *et al.* 2009).

Mikrowellenaufschlüsse gehören zur Routine der Analytik und werden vor allem für biologische Proben sowie für die Material- und Rückstandsanalytik eingesetzt (Dunemann 1994). Für die Untersuchung von Kaffee werden Mikrowellenaufschlüsse

¹⁰ Nitrose Gase sind Gemische aus Stickoxiden (NO , NO_2 , N_2O_2 und N_2O_4) mit gelblich-bräunlicher Färbung. Je nach Ausmaß der Exposition können sie zu Verätzungen der Atemwege bis zu Atemdepression oder –stillstand führen (Lohs *et al.* 2009).

als schnelle und vollständige Aufschlussmethode ohne Verluste flüchtiger Bestandteile oder der Kontamination der Probe beschrieben (Filho *et al.* 2007).

2.4.2 Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP- MS)

Das Prinzip der ICP-MS basiert auf der Ionisierung der Analyten mit Hilfe eines Plasmas und anschließender Trennung im Massenspektrometer (MS) (DIN 17294-1:2004, Broekaert 1990).

Argongas strömt durch die sog. *Torch* (Fackel), die aus drei konzentrischen Quarzrohren besteht und am Ende mit einer Hochfrequenzspule umwickelt ist (Abb. 5) (Thomas 2013). Durch das Anlegen hochfrequenter Wechselspannung wird in der Spule ein stark elektromagnetisches Feld induziert. Mittels Hochspannungsfunken (Teslafunken) wird das Argon teilweise ionisiert (Entstehung Ar^+ und e^-). Die geladenen Spezies beschleunigen im Wechselfeld, wodurch die vorhandenen freien Elektronen neue Elektronen aus den ungeladenen Argonatomen herausschlagen (Thomas 2013). Das Argon wird ionisiert bis ein Gleichgewicht von Ionisierung und Rekombination eintritt. In dem erzeugten Plasma liegen aufgrund der Kollisionen bis zu 10.000 K vor.

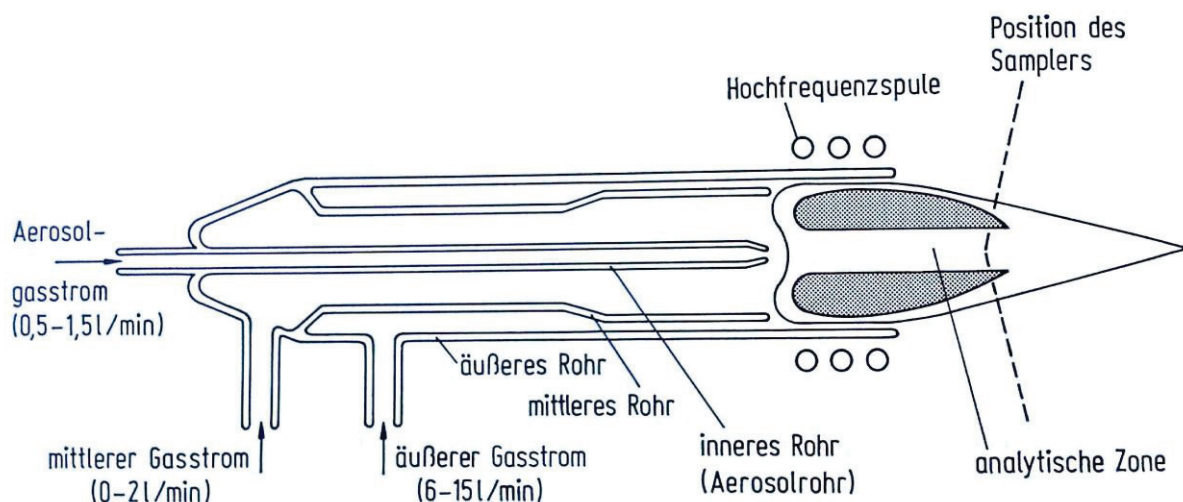


Abbildung 5: Induktiv gekoppeltes Hochfrequenzplasma (nach Broekaert 1990)

Die Einführung der in Lösung vorliegenden Probe ins Plasma erfolgt i. d. R. durch den Transport mittels peristaltischer Pumpe in den pneumatischen Zerstäuber und einer Sprühkammer (DIN 17294-1:2004, Broekaert 1990). Im Zerstäuber wird die Probe durch einen Argonstrom in ein Aerosol vernebelt. Zu große Tropfen werden in der Sprühkammer durch Kollisionen mit den Wänden oder anderen Teilchen aus dem Aerosol entfernt (DIN 17294-1: 2006).

Im Plasma wird die eingeführte Probe größtenteils verdampft und die chemischen Verbindungen dissoziieren (Atomisierung) bzw. die gebildeten Atome ionisiert (DIN 17294-1:2004, Broekaert 1990).

Die gebildeten Kationen werden im *Interface* durch eine Lochblende, dem sog. „*Sampler*“¹¹ extrahiert und in die Expansionskammer geleitet (Schwedt 2008, DIN 17294-1:2006, Broekaert 1990). Der Ionenstrahl expandiert und der zentrale Teil des Strahls gelangt durch eine zweite Lochblende, dem „*Skimmer*“, in das Hochvakuum der Ionenoptik¹². In der Expansionskammer können durch Zusammenstöße hochenergetischer Ionen, Atome, Radikale und Moleküle, sog. „Cluster-Ionen“ wie OH^+ , ArO^+ , ArOH^+ oder SO_3H^+ entstehen (Schwedt 2008, Broekaert 1990). Diese verursachen spektrale Interferenzen und treten vor allem im Massenbereich bis 80 Da auf. Um solchen Interferenzen entgegenzuwirken, sollte bei der Vorbereitung der Messlösungen der Einsatz von HNO_3 bevorzugt bzw. auf die Verwendung von Salzsäure (HCl) und Schwefelsäure (H_2SO_4) verzichtet werden. Eine weitere Möglichkeit spektrale Interferenzen zu unterdrücken ist der Einsatz von Kollisionszellen, bestehend aus einem Multipol (Quadru-, Hexa- oder Oktapol) zwischen Interface und Massenfilter (Thomas 2013). Diese verhindern unter Verwendung eines Kollisionsgases (meist Helium) den Eintritt von Cluster-Ionen in den Massenfilter. Der eingesetzte Multipol fokussiert die Ionen, die anschließend auf dem Weg durch die Kollisionszelle mit den Kollisionsgasatomen oder -molekülen zusammenstoßen. Da die mehratomigen Interferenzionen einen größeren Stoßquerschnitt als die atomaren Analytionen haben, sind diese öfter Stößen ausgesetzt. Aufgrund der daraus resultierenden Unterschiede der kinetischen Energien lassen sich die interferierenden Ionen diskriminieren.

In der Ionenoptik werden die Ionen gebündelt und zum Massenfilter weitergeleitet (Schwedt 2008, DIN 17294-1:2006, Broekaert 1990). Die meisten ICP-MS-Geräte arbeiten mit einem Quadrupol-System bestehend aus vier parallel angeordneten runden Metallstäben, an denen sowohl Gleichspannung als auch hochfrequente Wechselspannung anliegt. Dort werden die Ionen bezüglich ihres Verhältnisses von Masse zu Ladung (m/z) getrennt und vom Detektor registriert.

Sowohl die Gerätesteuerung als auch die Datenerfassung und Auswertung erfolgt rechnergesteuert (Broekaert 1990).

¹¹ „*Sampler*“ und „*Skimmer*“ sind konusförmige Lochblenden aus Metall (Broekaert 1990).

¹² Die Ionenoptik ist ein Teil des MS und besteht aus einer oder mehrerer Linsen, an denen elektrische Potentiale anliegen. (DIN 17294-1:2006)

Abb. 6 zeigt den schematischen Aufbau eines ICP-Massenspektrometers.

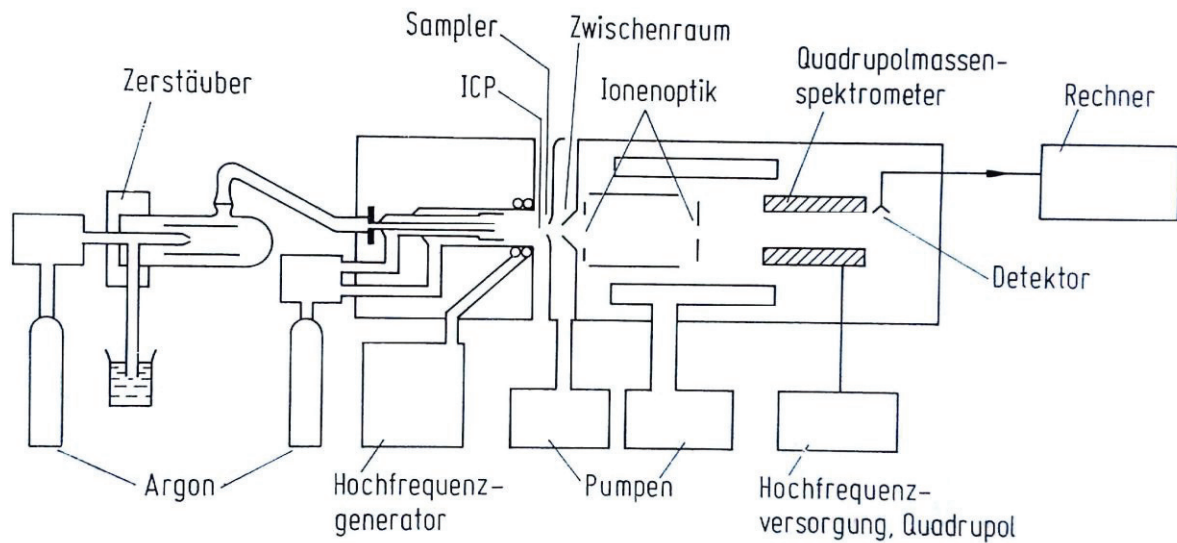


Abbildung 6: ICP-Massenspektrometer (nach Broekaert 1990)

Aufgrund der niedrigen Nachweisgrenzen (Tab. 4) findet die ICP-MS vor allem in der Analytik essentieller Spurenelemente in medizinisch/biologisch relevanten Materialien (z. B. Körperflüssigkeiten, Gewebe) sowie von Schwermetallen in der Umweltforschung und -überwachung Anwendung (P. Schramel 1997). Ferner dient das Verfahren für den Nachweis und die Bestimmung von Metallen in Lebensmitteln und metallischen LKM sowie der Wasseranalytik (Broekaert 1990).

Tabelle 4: Zusammenstellung von erreichbaren Nachweisgrenzen mit einem Hexapol-Kollisionszellen ICP-MS System nach Feldmann *et al.* 1999

<i>Element</i>	<i>Nachweisgrenze [$\mu\text{g/kg}$]</i>	<i>Element</i>	<i>Nachweisgrenze [$\mu\text{g/kg}$]</i>
Be	0,0077	Cu	0,003
V	0,0009	Zn	0,008
Cr	0,0007	Ag	0,0003
Mn	0,0017	Cd	0,0004
Fe	0,017	Ba	0,0002
Co	0,0007	Tl	0,0002
Ni	0,016	Pb	0,0007

3 Material und Methoden

In diesem Kapitel werden das untersuchte Probengut, die verwendeten Materialien sowie die durchgeführten Methoden für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit dargestellt.

3.1 Proben

Kaffee- und espressomaschinen für den Hausgebrauch

Für die Untersuchungen zur Freisetzung von Metallen aus Kaffee- und espressomaschinen wurden acht fabrikneue Geräte verschiedener Hersteller für den Hausgebrauch getestet. Die Geräte wurden über den gängigen Internet-Versandhandel bezogen. Dabei handelt es sich um drei Espresso-Siebträgermaschinen (Modell ES 1, Modell ES 2, Modell ES 3 siehe Abb. 7), drei Kaffeepadmaschinen (Modell KP 1, Modell KP 2, Modell KP 3 siehe Abb. 8) und zwei Kapselmaschinen (Modell KM 1, Modell KM 2 siehe Abb. 9). Für alle Kaffee- und espressomaschinen lag eine Bedienungsanleitung vor.



Abbildung 7: Für die Untersuchungen herangezogene Modelle der Espresso-Siebträgermaschinen ES 1 (links), ES 2 (Mitte) und ES 3 (rechts)



Abbildung 8: Für die Untersuchungen herangezogene Modelle der Kaffeepadmaschinen KP 1 (links), KP 2 (Mitte) und KP 3 (rechts)



Abbildung 9: Für die Untersuchungen herangezogene Modelle der Kapselmaschinen KM 1 (links) und KM 2 (rechts)

Espressopulver

Für die Validierung der Quantifizierungsmethode der Matrix Espresso sowie für die Herstellung der Espresso-Proben aus Espresso-Siebträgermaschinen wurde folgendes Espressopulver verwendet: LavazzaCaffe Espresso, 100 % Arabica.

Probenahme in der Gastronomie

Die Beprobung im gastronomischen Bereich erfolgte in acht Gastronomieeinrichtungen mit Espressomaschinen verschiedener Hersteller. Eine Protokollvorlage für die Probenahme ist im Anhang angefügt. In Tab. 5 sind für die einzelnen Gastronomieeinrichtungen die verschiedenen erhaltenen Probenmaterialien zusammengestellt.

Tabelle 5: Zusammenstellung des bezogenen Probenmaterials aus den Gastronomieeinrichtungen

Gastronomische Einrichtung	2 Espresso-proben	1 Espresso-pulver	1 Probe ohne Espressopulver*	1 Probe des Leitungswassers
GE 1	X	X	X	X
GE 2	X	-	X	-
GE 3	X	-	X	-
GE 4	X	-	X	-
GE 5	X	-	-	X
GE 6	X	-	-	Probe aus Heißwasser-ausgang der Maschine
GE 7	X	-	-	-
GE 8	X	-	X	-

* Probe ohne Espressopulver bedeutet, dass die Probe aus dem Ausgang für Espresso entnommen wurde, im Siebträger jedoch kein Espressopulver war

3.2 Material

In den folgenden Tabellen sind die im Rahmen dieser Arbeit genutzten Chemikalien, Verbrauchsmaterialien, das analytische Großgerät (ICP-MS mit dem Autosampler), die Einzel- und Multielementstandards sowie interne Standards und die genutzten Kleingeräte aufgeführt.

Tabelle 6: Chemikalien

<i>Chemikalie</i>	<i>Reinheit</i>	<i>Hersteller</i>	<i>CAS</i>	<i>LOT</i>
Calciumchlorid dihydrat	p.a. $\geq 99\%$	Sigma Aldrich	10035-04-8	SZBC046AV
Magnesiumsulfat heptahydrat	p.a. $\geq 99,0\%$	Sigma Aldrich	10034-99-8	SZBC2020V
Natrium bicarbonat	p.a. $\geq 99,7\%$	Sigma Aldrich	144-55-8	SZBB2090V
Wasserstoff-peroxid 30 %	suprapur	Merck KGaA		
Salpetersäure	Hausintern durch Destillation gereinigt (Azeotrop 68 %)			
Reinswasser	Mili-Q® Reference A+ Anlage	Merck KGaA		

Tabelle 7: Verbrauchsmaterialien

<i>Verbrauchsmaterial</i>	<i>Hersteller</i>	<i>Material</i>
50 ml PP-Tubes (Zentrifugen Röhrchen)	Corning	Polypropylen
Einmal-Wägeschalen	Ratiolab®	Pergamentpapier
Filterpapier	Machery-Nagel	
Pasteurpipetten		Polyethylen
Spatel	Corning	
Parafilm		

Tabelle 8: ICP-MS und Autosampler

<i>Bestandteil</i>	<i>Bezeichnung</i>	<i>Firma/ Hersteller</i>
ICP-MS	Xseries II	Thermo Scientific (Bremen)
Autosampler	ESI SC4	Elemental Service & Instruments GmbH (Mainz)

Tabelle 9: Einzel- und Multielementstandards sowie interne Standards

<i>Element</i>	<i>Hersteller</i>	<i>LOT</i>
Aluminium	Sigma Aldrich (Fluka)	BCBK4387V
Antimon	Merck KGaA	HC250337
Arsen	Sigma Aldrich (Fluka)	BCBJ7866V
Barium	Sigma Aldrich (Fluka)	BCBH4563V
Beryllium	VWR International GmbH	211015007
Bismuth	Merck KGaA	HC255165
Blei	Sigma Aldrich (Fluka)	BCB75238V
Cadmium	VWR International GmbH	212085111
Chrom	VWR International GmbH	211055016
Cobalt	Sigma Aldrich (Fluka)	BCBK2184V
Eisen	VWR International GmbH	212125040-01
Gold	VWR International GmbH	210015033
Kupfer	Fluka	BCBC3571
Lithium	Sigma Aldrich (Fluka)	BCBG5927V
Mangan	VWR International GmbH	210055015
Molybdän	Merck KGaA	HC114873
Nickel	Sigma Aldrich	BCBK4387V
Quecksilber	Merck KGaA	HC105994
Rhodium	Fluka	BCBH9471V
Scandium	Sigma Aldrich (Fluka)	BCBK8962V
Silber	Merck KGaA	HC244339
Thallium	VWR International GmbH	211045166-01
Vanadium	Sigma Aldrich (Fluka)	BCBC6298
Zink	Sigma Aldrich (Fluka)	BCBC5944
Zinn	VWR International GmbH	B9035033
Multi-element (Ag, As, Be, Cd, Co, Hg, Li, Mo, Ni, Pb, Sb, Tl, V)	Spetec	27461
Multi-element (Al, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Sn, Zn)	Spetec	27462
Multielement	Inorganicventures	G2-MEB484136

Tabelle 10: Genutzte Kleingeräte

<i>Kleingerät</i>	<i>Hersteller</i>	<i>Bemerkung</i>
Analysenwaage	Sartorius	LE225D-OCE
Heizplatte mit Magnetrührer		Rührfisch
Mikrowellenaufschlussgerät	MLS GmbH (Leutkirch)	Typ Start 1500
Aufschlussgefäße	MLS GmbH (Leutkirch)	aus Polytetrafluorethylen (PTFE)
pH-Meter	Knick	765 calimatic
Säurewäscher	MLS	destCLEAN
Kolbenhubpipette	Eppendorf	100-1000 µl
Kolbenhubpipette	Eppendorf	1000–5000 µl
Messzylinder		Polypropylen
Bechergläser		Polypropylen
Trichter		Polypropylen, PFA
20 ml, 50ml, 100ml		
Messkolben		PFA

Für die statistische Auswertung der gemessenen Daten wurden Excel für Mac 2011 Version 14.0.0 verwendet.

3.3 Methoden

3.3.1 Freisetzungsversuche

Die Freisetzungsversuche der Kaffee- und espressomaschinen für den Hausgebrauch wurden in Anlehnung an die DIN 10531:2011-06 durchgeführt. Für die Durchführung wurde das entsprechende Prüfwasser nach den Vorgaben der DIN hergestellt. Die Probenahme erfolgte jeweils ohne die Verwendung von Kaffee- oder espressopulver, -pads oder -kapseln.

Die fabrikneuen Maschinen wurden nach Herstellerangaben in Betrieb genommen. Für jedes Modell erfolgte die Probenahme von fünf Freisetzungslösungen (Tassen) an drei Tagen. Die Modelle ES 1 und ES 2 der Espresso-Siebträgermaschinen wurden entsprechend den Empfehlungen des Herstellers vorgeheizt. Vom Vorheizen der beiden

Maschinen wurde ebenfalls eine Probe genommen. Anschließend wurden gemäß DIN 10531:2011-06 (optional) alle Maschinen unter Verwendung der vom Hersteller empfohlenen Entkalkungsmittel nach Herstellerangaben entkalkt und gespült. Von den Spülungen im Anschluss an das Entkalken wurden ebenfalls Proben genommen. Nach dem Entkalkungsvorgang wurden erneut fünf Tassen an drei Tagen von jedem Modell genommen. Für die Modelle ES 1 und ES 2 der Espresso-Siebträgermaschinen wurden erneut Proben der Vorheizlösungen genommen.

Die Spülung einiger Maschinen nach mehreren Tagen Nichtbenutzung erfolgte nach den Vorgaben der Hersteller. Um den Einfluss der Spülungen zu charakterisieren wurden ebenfalls Proben genommen und in die Untersuchungen mit eingebunden.

3.3.2 Herstellung Prüfwasser nach DIN 10531:2011-06

Für die Durchführung der Freisetzungsversuche von Kaffee- und espressomaschinen für den Hausgebrauch sowie die Zubereitung von espressoprobe mit den espresso-siebträgermaschinen wurde prüfwasser nach DIN 10531:2011-06 verwendet. Die herstellung des prüfwassers erfolgte in 5 l ansätzen. dafür wurden folgende chemikalien eingewogen und mit 5 l reinwasser in einem pfa-becherglas gelöst:

- 0,300 g NaHCO_3 (1,2 g/L);
- 0,175 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (0,7 g/L);
- 0,300 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (1,2 g/L).

Anschließend wurde durch die zugabe von 0,1 mol/L HNO_3 der pH-wert auf 7,5 eingestellt und für 10 min gerührt.

3.3.3 Mikrowellenaufschluss

Vor der quantifizierung der metalle mittels ICP-MS erfolgte ein druckaufschluss des espressopulvers, der espressoprobe aus den espresso-siebträgermaschinen sowie aus den gastronomiebetrieben unter zuhilfenahme eines mikrowellenaufschlussgerätes. Neben der freisetzung der elemente in ionenform können durch den aufschluss der probe matrixeffekte, bedingt durch organische bestandteile, reduziert werden (Filho *et al.* 2007).

Für den aufschluss der probe hat sich ein von dem applikationslabor der mikrowellenfirma MLS GmbH entwickeltes verfahren als geeignet herausgestellt.

In die Aufschlussgefäße werden nach dieser Methode je 4 ml HNO_3 (69 %), 3 ml H_2O_2 (30 %) zu den Probenaliquots gegeben. Für die Probenaliquots wurden für das espressopulver 0,800 g eingewogen und quantitativ in die Mikrowellendruckgefäße überführt. Von den Espresso-Proben wurden je 5 ml Probe in die Druckgefäße pipettiert. In dem Mikrowellenaufschlussgerät wurde folgendes Temperaturprogramm verwendet:

Tabelle 11: Temperaturprogramm für den Mikrowellenaufschluss

	<i>Zeitdauer</i>	<i>Max. Leistung</i>	<i>Temperatur</i>
Schritt 1	3,0 min	700 Watt	85 °C
Schritt 2	5,0 min	500 Watt	125 °C
Schritt 3	4,50 min	1000 Watt	200 °C
Schritt 4	17,5 min	1000 Watt	200 °C

Nach Aufschluss wurden die Probelösungen quantitativ jeweils in ein 50 ml PP-Tube überführt.

Die Reinigung der Druckgefäße wurde mit einer Säurewäsche-Anlage (Tab. 10) durchgeführt. Dieser Reinigungsschritt stellt sicher, dass die Druckgefäße blindwertfrei sind.

3.3.4 Herstellung der Messlösungen

Für die Lösungen zur Messung mittels ICP-MS wurden Messlösungen mit internem Standard (ITSD) (10 µg/kg Sc, Rh, Bi) hergestellt. Für die Freisetzungsversuche wurden zu 1 ml ITSD 5 ml der Freisetzungslösung hinzugefügt und auf 50 ml mit HNO_3 (3,5 %) mit Gold (200 µg/kg) aufgefüllt. Die aufgeschlossenen Proben wurden quantitativ überführt, mit 1 ml ITSD versetzt und ebenfalls auf 50 ml mit HNO_3 (3,5 %) mit Gold (4 µg/kg) aufgefüllt.

3.3.5 Quantifizierung der Elemente mittels ICP-MS

Die Quantifizierung der Elemente wurde mit Hilfe eines ICP-MS, einem Autosampler und der entsprechenden Software durchgeführt (Tab. 8). Die Arbeitsbereiche, gemessenen Isotope sowie deren Zuordnung zu den internen Standards sind in Tab. 12 aufgeführt. Da Pb je nach Förderungsort ein unterschiedliches Isotopenverhältnisse aufweist, wird

für die Pb-Quantifizierung sowohl für die Probe als auch die Standardlösungen die Summe der Intensitäten der drei abundantesten Isotope herangezogen.

Tabelle 12: Arbeitsbereich, gemessene Isotope und Zuordnung der internen Standards (ITSD)

<i>Analyt</i>	<i>Arbeitsbereich [$\mu\text{g/kg}$]</i>	<i>Isotop</i>	<i>ITSD</i>
Li	0,14-38,40	^7Li	Sc
Be	0,03-8,00	^9Be	Sc
Al	14,40-4000,0	^{27}Al	Sc
V	0,03-8,00	^{51}V	Sc
Cr	0,72-200,00	^{52}Cr	Sc
Mn	5,18-1440,00	^{55}Mn	Sc
Fe	115,2-32000	^{57}Fe	Sc
Co	0,06-16,00	^{59}Co	Sc
Ni	0,40-112,00	^{60}Ni	Sc
Cu	5,76-1600,00	^{65}Cu	Sc
Zn	14,40-4000,00	^{66}Zn	Sc
As	0,0058-1,60	^{75}As	Sc
Mo	0,35-96,00	^{95}Mo	Rh
Ag	0,23-64,00	^{107}Ag	Rh
Cd	0,0144-4,00	^{111}Cd	Rh
Sn	0,90-250,00	^{117}Sn	Rh
Sb	0,12-32,00	^{121}Sb	Rh
Ba	3,46-960,00	^{135}Ba	Rh
Hg	0,0086-2,40	^{202}Hg	Bi
Tl	0,00029-0,08	^{205}Tl	Bi
Pb	0,0288-8,00	^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb	Bi

Die Selektivität der Messungen mit ICP-MS wurde außerhalb der vorliegenden Arbeit nachgewiesen, indem je Element die Analytmenge in einer Lösungen mit einer bekannten Konzentration mit der Multielement-Kalibrierung richtig bestimmt wurde.

Ferner werden zu Beginn der Messungen arbeitstäglich die Spannungen des Interfaces und der Ionenoptik sowie die Position der Torch durch das sog. „Tunen“ mit einer Lösung optimiert. Durch das Tunen wird die Bildung von Oxiden und doppelt geladenen Spezies aus der Tunelösung minimiert. Die sog. Tunelösung wurde nach Angaben des Herstellers der ICP-MS hergestellt.

3.3.6 Herstellung Kalibrierreihe und interne Standards

Für die Herstellung der Kalibrierreihen wurden Multielementstandards (Tab. 9) verwendet und auf die folgenden Konzentrationen als Kalibrierpunkte verdünnt:

Tabelle 13: Konzentrationen der Kalibrierreihe für die 21 Elemente [µg/kg]

<i>Standard</i>	<i>Li</i>	<i>Be</i>	<i>Al</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>
0,00288-SRL	0,13824	0,0288	14,4	0,0288	0,72	5,184	115,2
0,0064-SRL	0,3072	0,064	32	0,064	1,6	11,52	256
0,0144-SRL	0,6912	0,144	72	0,144	3,6	25,92	576
0,032-SRL	1,536	0,32	160	0,32	8	57,6	1280
0,072-SRL	3,456	0,72	360	0,72	18	129,6	2880
0,16-SRL	7,68	1,6	800	1,6	40	288	6400
0,352-SRL	16,896	3,52	1760	3,52	88	633,6	14080
0,8-SRL	38,4	8	4000	8	200	1440	32000
<i>Standard</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>As</i>	<i>Mo</i>	<i>Ag</i>
0,00288-SRL	0,0576	0,4032	5,76	14,4	0,00576	0,3456	0,2304
0,0064-SRL	0,128	0,896	12,8	32	0,0128	0,768	0,512
0,0144-SRL	0,288	2,016	28,8	72	0,0288	1,728	1,152
0,032-SRL	0,64	4,48	64	160	0,064	3,84	2,56
0,072-SRL	1,44	10,08	144	360	0,144	8,64	5,76
0,16-SRL	3,2	22,4	320	800	0,32	19,2	12,8
0,352-SRL	7,04	49,28	704	1760	0,704	42,24	28,16
0,8-SRL	16	112	1600	4000	1,6	96	64
<i>Standard</i>	<i>Cd</i>	<i>Sn</i>	<i>Sb</i>	<i>Ba</i>	<i>Hg</i>	<i>Tl</i>	<i>Pb</i>
0,00288-SRL	0,0144	0,9	0,1152	3,456	0,00864	0,000288	0,0288
0,0064-SRL	0,032	2	0,256	7,68	0,0192	0,00064	0,064
0,0144-SRL	0,072	4,5	0,576	17,28	0,0432	0,00144	0,144
0,032-SRL	0,16	10	1,28	38,4	0,096	0,0032	0,32
0,072-SRL	0,36	22,5	2,88	86,4	0,216	0,0072	0,72
0,16-SRL	0,8	50	6,4	192	0,48	0,016	1,6
0,352-SRL	1,76	110	14,08	422,4	1,056	0,0352	3,52
0,8-SRL	4	250	32	960	2,4	0,08	8

3.3.7 Bestimmung der Leistungskriterien für die Matrices Prüfwasser und Espresso

Herstellung der Matrix Espresso

Für die Herstellung der Espresso wurden espressopulver und Prüfwasser im Verhältnis von 7 g zu 25 ml genutzt. Es wurden Probenaliquots für die Bestimmung der Wiederfindungen, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen und Präzision (intra- und inter-day) hergestellt. Das espressopulver wurde mit kochend heißem Prüfwasser übergossen. Nach 15 min. abkühlen, wurde der Espresso aufguss gefiltert, um das espressopulver zu entfernen und anschließend für die entsprechenden Bestimmungen verwendet.

Wiederfindung und Richtigkeit

Die Wiederfindungen der Elemente in beiden Matrices Prüfwasser und Espresso wurden sowohl für eine Konzentration nahe dem SRL als auch Konzentrationen um den Faktor 10 über und unter diesem Wert bestimmt. Über die Stammlösungen der Einzelstandards (Tab. 9) wurden Vorverdünnungen hergestellt, so dass letztendlich das 0,8-fache der SRL für die Elemente direkt auf 10 ml Lebensmittel (Espresso/Prüfwasser) gegeben wurde. Analog dazu wurden Vorverdünnungen für das 0,08-fache und das 8-fache der SRL für die Elemente hergestellt. Es wurden von drei Operatoren an drei verschiedenen Tagen je drei Probenaliquots der drei Wiederfindungskonzentrationen hergestellt und mittels Mikrowellenaufschlussgerät aufgeschlossen (Kap. 3.3.3). Für die Proben mit den zugegebenen Wiederfindungslösungen mit dem 8-fachen des SRL wurden 1/20 Verdünnungen hergestellt und dementsprechend nur 2,5 ml der Prüflösungen mit der Mikrowelle aufgeschlossen. Es wurden zusätzlich Blindwerte (Leerproben) nach den selben Methoden hergestellt und für die Betrachtungen der Ergebnisse herangezogen.

Die Wiederfindungslösungen für die Matrix Prüfwasser müssen nicht aufgeschlossen werden, so dass direkt Messlösungen entsprechend Kap. 3.3.4 hergestellt werden können.

Die Beurteilung der Richtigkeit der Methode erfolgt über die Ergebnisse der Wiederfindungen.

Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für die 21 Metalle wurden sowohl für die Matrix Prüfwasser als auch Espresso gemäß DIN 32645:2008-11 „Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung“ bestimmt. Für die Nachweisgrenzen wurde die Leerwertmethode der DIN 32645 mit sechs Leerwerten je Matrix angewendet. Die Berechnung der Nachweisgrenzen für die 21 Metalle je Matrix erfolgte gemäß den Formeln der DIN in Excel. Analog dazu wurden die Bestimmungsgrenzen mit der zugehörigen Schnellschätzung nach der Leerwertmethode gemäß DIN 32645 bestimmt. Wie bereits beschrieben, wird für die Herstellung der Espresso handelsübliches Espressopulver verwendet. Dies kann zu einer Überschätzung der BG führen, da für eine korrekte Bestimmung ein analytfreies Espressopulver nötig gewesen wäre, das nicht vorhanden ist.

Wiederhol- und Vergleichspräzisionen

Zur Bestimmung der Wiederholpräzision (intra-day) wurden an einem Tag sechs unabhängige Messungen einer Probe durchgeführt und der Variationskoeffizient je Element mit Excel ermittelt. Entsprechend dazu wurden für die Vergleichspräzision (inter-day) sechs Messungen einer Probe an verschiedenen Tagen durchgeführt und der jeweilige Variationskoeffizient pro Element mit Excel berechnet.

Quecksilber wird aufgrund von beobachteten Verschleppungen innerhalb der durchgeführten Messsequenzen mit der ICP-MS weder für die Freisetzungsversuche noch für die Untersuchungen von Espresso-Proben berücksichtigt.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel sollen in Bezug auf die Zielstellung der vorliegenden Arbeit die Leistungskriterien der validierten Analysenmethode dargestellt, die Freisetzung aus Kaffee- und Espressomaschinen gezeigt und der Bezug zu den jeweiligen SRL diskutiert werden. Ferner sind Ansätze für eine Expositionsabschätzung dargestellt und diskutiert werden.

4.1 Validierung der Quantifizierungsmethoden für die Matrices

Im BfR sind die wissenschaftlich arbeitenden Laboratorien nach DIN EN ISO/IEC 17025 akkreditiert (BfR 2013). Demnach ist es Voraussetzung, dass bei Einführung einer neuen Analysenmethode oder der Änderung der bereits validierten Probenmatrix einer bestehenden Methode, eine Validierung durchgeführt werden muss. Dabei soll bestätigt werden, dass die Leistungskriterien der Methode für einen definierten Anwendungsbereich erfüllt werden (Kromidas 1999).

In Vorbereitung auf die Freisetzungsversuche von Metallen aus Kaffee- und Espressomaschinen für den Hausgebrauch und gastronomischen Einrichtungen als auch für die Analyse der Espresso-Proben wurden die Matrices „Prüfwasser“ und „Espresso“ erfolgreich validiert. Folgende analytische Leistungskriterien wurden in die Validierungen mit einbezogen:

- Wiederfindung und Richtigkeit
- Arbeitsbereich und Linearität
- Nachweis- und Bestimmungsgrenze (NG, BG)
- Selektivität
- Präzision
 - unter Wiederholbedingungen (Intra-day)
 - unter Vergleichsbedingungen (Inter-day)

4.1.1 Validierung der Quantifizierungsmethode für die Matrix Prüfwasser

In Bezug auf die technische Leitlinie für metallische LKM wurden die Konzentrationen des 0,08-, 0,8- und 8-fachen des SRL je Metall auf deren Wiederfindung im Prüfwasser getestet.

Die Wiederfindungen der Metalle (mit Ausnahme von Ag) liegen zwischen 88,3–105 % (Tab. 15) und erfüllen unter Einbeziehung der vergebenen Konzentrationsbereiche gemäß CEN TS 15356 die Bedingungen der Wiederfindung (Tab. 14). Silber unterscheidet sich mit einer Wiederfindung im Bereich 43,1–57,9 % von den anderen Metallen. Ferner entspricht lediglich die Wiederfindung der niedrigsten Silberkonzentrationen (0,0064 mg/kg) den Vorgaben der CEN TS 15356. Eine mögliche Ursache für die geringen Wiederfindungen wäre die Bildung von Silberchlorid (AgCl) durch die Verwendung von CaCl₂ für die Herstellung des Prüfwassers. In der Chlorid-haltigen Matrix könnten die zugegebenen Silberionen als AgCl ausfallen, wodurch die geringen Wiederfindungen zu erklären wären. Aufgrund dieser Befunde kann Ag im Rahmen dieser Prüfung nicht als valide anerkannt werden und wird für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt.

Tabelle 14: Akzeptierte mittlere Wiederfindungen für quantitative Methoden nach CEN TS 15356

Konzentration	Mittlere Wiederfindung [%]
≤ 0,01 mg/kg	40 - 120
0,01 – 0,1 mg/kg	60 - 110
≥ 0,1 mg/kg	80 - 110

Entsprechen die mittleren Wiederfindungen den Vorgaben (Tab. 14) ist davon auszugehen, dass die Richtigkeit einer quantitativen Methode gegeben ist (EUR 24105 EN). Für die Validierung der Matrix Prüfwasser kann demzufolge die Richtigkeit der Methode angenommen werden.

Für die Ermittlung der Präzision wurden die Variationskoeffizienten sowohl unter Wiederhol- (intra-day) als auch Vergleichsbedingungen (Inter-day) bestimmt (Tab. 15). Die Variationskoeffizienten für Intra-day liegen für alle untersuchten Elemente (Ausnahme Ag) unter 4 % (Ag 9,52 %), für Inter-day unter 5 % (Ag 12,36 %) und sind somit akzeptabel (Kromidas 1999).

Tabelle 15: Zusammenfassung der Ergebnisse der Validierung für die Matrix Prüfwasser

<i>Analyt</i>	<i>NG in µg/kg (n = 9)</i>	<i>BG in µg/kg (n = 9)</i>	<i>Prozentualer Anteil der BG vom SRL in %</i>	<i>WF 0,08-SRL in % (n = 6)</i>	<i>WF 0,8-SRL in % (n = 6)</i>	<i>WF 8-SRL in % (n = 6)</i>	<i>Präzision intra- day in % (n = 6)</i>	<i>Präzision inter-day in % (n = 6)</i>
Li	0,0015	0,046	0,10	100 ± 3,8	99,4 ± 1,7	101 ± 3,7	0,34	2,01
Be	0,002	0,04	0,44	105 ± 2,1	103 ± 0,5	103 ± 4,0	1,76	1,01
Al	0,16	4,7	0,09	95,1 ± 3,3	95,8 ± 2,4	99,7 ± 7,8	0,75	1,00
V	0,001	0,03	0,31	104 ± 3,8	102 ± 2,1	101 ± 2,2	1,41	2,44
Cr	0,15	4,4	1,79	102 ± 1,5	101 ± 0,6	101 ± 1,6	0,88	0,62
Mn	0,188	0,569	0,03	100 ± 0,6	100 ± 0,5	101 ± 4,6	0,57,	0,63
Fe	0,731	21,9	0,05	99,9 ± 0,3	100 ± 0,9	101 ± 3,8	0,63	0,55
Co	0,0017	0,051	0,26	99,7 ± 1,8	98,4 ± 1,6	97,7 ± 1,3	1,29	2,07
Ni	0,060	1,8	1,28	102 ± 1,1	101 ± 1,3	99,1 ± 2,1	0,70	0,57
Cu	0,066	2,0	0,05	101 ± 1,4	101 ± 1,8	100 ± 4,4	0,70	1,86
Zn	0,039	1,8	0,02	102 ± 1,2	103 ± 1,0	101 ± 5,0	0,65	0,96
As	0,0006	0,02	0,83	96,2 ± 8,6	102 ± 7,6	96,8 ± 7,3	4,39	5,12
Mo	0,162	4,85	4,04	88,5 ± 13	96,5 ± 2,5	98,5 ± 2,2	0,53	1,23
Ag	0,040	1,2	1,52	43,1 ± 6,2	57,9 ± 10,3	43,8 ± 5,4	9,52	12,4
Cd	0,0001	0,0031	0,06	103 ± 2,0	105 ± 0,2	102 ± 1,9	2,76	2,48
Sn	0,014	0,43	0,14	96,8 ± 3,0	99,3 ± 1,7	99,5 ± 2,6	0,18	0,68
Sb	0,005	0,2	0,41	92,2 ± 10,5	99,1 ± 2,6	98,0 ± 4,6	0,23	1,32
Ba	0,013	0,39	0,03	97,2 ± 0,1	97,6 ± 1,3	99,1 ± 2,6	0,42	0,91
Tl	0,02	0,0005	0,52	95,6 ± 4,5	97,5 ± 5,4	98,7 ± 5,2	1,90	1,29
(ng/kg)								
Pb	0,0051	0,15	1,52	92,3 ± 5,0	97,9 ± 2,8	97,0 ± 1,8	0,22	0,43

Für die Linearität der Quantifizierungsmethode mit der Matrix Prüfwasser wurden durchgehen Korrelationskoeffizienten über 0,999 für die geprüften Metalle in deren jeweiligen Arbeitsbereichen bestimmt.

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen wurden mit Hilfe der Leerwertmethode bzw. einer darauf basierenden Schnellschätzung gemäß DIN 32645:2008-11¹³ berechnet. In Hinblick auf die Freisetzungsversuche wurden die prozentualen Anteile der BG vom SRL bestimmt, da in der technischen Leitlinie für metallische LKM gefordert wird, dass die BG der angewendeten Methode 20 % des SRL nicht überschreitet (P-SC-EMB 2013). Dieses Kriterium ist für alle BG der Metalle im Prüfwasser erfüllt. Sämtliche NG und BG sowie der prozentuale Anteil der BG vom SRL sind in Tab. 14 aufgeführt.

Auf die Selektivität der Methode wird in Kap. 3.3.5 eingegangen.

4.1.2 Validierung der Quantifizierungsmethode für die Matrix Espresso

Die Wiederfindungen in der Matrix Espresso wurden wie für das Prüfwasser für die drei Konzentrationen bezogen auf den SRL je Metall getestet. Für die Matrix Espresso konnten Wiederfindungen zwischen 60,2 – 107 % erzielt werden (Tab. 16). Gemäß CEN TS 15356 (Tab. 14) erfüllen die Wiederfindungen für die niedrigste Konzentrationsvorgabe der Elemente im Espresso – mit Ausnahme von Ag, Cu, Mo, Mn und Zn – die Bedingungen. Die Wiederfindungen von Cu (77,6 %) und Zn (68,3 %) weichen nur gering von den Vorgaben der CEN TS 15356 ab und werden als akzeptiert angesehen. Die Wiederfindungen der mittleren und höheren Konzentrationsvorgaben der Elemente im Espresso sind wie aus Tab. 16 ersichtlich für Cu (77,0 %), Fe (78,5 %), Mn (62,0 %), Ni (79,2 %), Zn (72,5) unterhalb der Vorgaben des CEN TS 15356. Aufgrund der geringen Abweichungen zu den akzeptierten Wiederfindungen werden sowohl die ermittelten Werte der Wiederfindungen als auch damit zusammenhängend die Richtigkeit der Methode als zufriedenstellend betrachtet.

Neben Ag unterscheiden sich die Wiederfindungen der Elemente Mn (8,5 %) und Mo (148 %) signifikant von den anderen Metallen. Die geringe Wiederfindung von Mn ist vermutlich auf die hohe Konzentration des Elementes im handelsüblichen Espresso (5,78-14,6 mg/kg in Kaffeegetränken) gegenüber der zugesetzten Konzentration (0,144 mg/kg) von zurückzuführen (Stelmach *et al.* 2013).

¹³ DIN 32645:2008-11: Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung

Tabelle 16: Zusammenfassung der Ergebnisse der Validierung für die Matrix Espresso

<i>Analyt</i>	<i>NG in µg/kg</i> (<i>n</i> = 9)	<i>BG in µg/kg</i> (<i>n</i> = 9)	<i>WF 0,08-SRL in %</i> (<i>n</i> = 6)	<i>WF 0,8-SRL in %</i> (<i>n</i> = 6)	<i>WF 8-SRL in %</i> (<i>n</i> = 6)	<i>Präzision</i> <i>intra-day in %</i> (<i>n</i> = 6)	<i>Präzision</i> <i>inter-day in %</i> (<i>n</i> = 6)
Li	0,44	1,3	87,3 ± 4,0	87,9 ± 4,6	92,3 ± 7,0	0,53	6,16
Be	0,02	0,06	76,8 ± 4,4	78,0 ± 4,3	83,4 ± 10	1,30	2,28
Al	1,6	5,4	96,7 ± 15	88,5 ± 3,8	93,7 ± 7,8	0,21	3,08
V	0,02	0,06	97,3 ± 1,8	95,7 ± 2,9	96,1 ± 9,9	1,06	1,60
Cr	0,86	2,6	92,6 ± 3,2	90,5 ± 3,9	93,9 ± 10	0,71	0,65
Mn	178	535	8,5 ± 25	62,0 ± 9,5	88,7 ± 17	0,77	5,63
Fe	33,6	100	86,8 ± 2,3	85,3 ± 4,6	78,5 ± 7,9	0,84	0,60
Co	2,6	7,9	71,9 ± 18	77,1 ± 8,2	87,5 ± 12	0,91	2,33
Ni	3,8	11	79,2 ± 7,4	79,2 ± 5,3	86,6 ± 11	1,20	1,59
Cu	19	58	77,6 ± 4,0	77,0 ± 5,2	86,4 ± 12	0,81	4,15
Zn	25	75	68,3 ± 3,5	72,5 ± 3,6	83,1 ± 12	0,61	1,42
As	0,04	0,1	60,2 ± 5,8	74,1 ± 4,5	82,5 ± 9,6	3,06	3,27
Mo	221	664	148 ± 115	89,0 ± 77	86,0 ± 12,7	8,17	23,1
Ag	0,43	1,3	32,2 ± 6,2	37,6 ± 9,3	55,6 ± 29,5	6,71	15,2
Cd	0,021	0,064	93,0 ± 3,7	93,1 ± 3,5	92,5 ± 6,7	1,56	0,47
Sn	0,65	1,9	102 ± 2,4	99,7 ± 1,2	81,4 ± 22	0,19	0,19
Sb	0,2	0,5	90,5 ± 4,5	91,7 ± 3,0	86,8 ± 7,9	0,18	2,05
Ba	28	83	88,4 ± 8,9	97,3 ± 2,6	98,8 ± 3,0	0,15	3,90
Tl	0,004	0,014	107 ± 5,5	96,5 ± 7,1	97,2 ± 1,2	1,08	7,31
Pb	0,23	0,69	105 ± 33,3	103 ± 3,8	97,2 ± 5,1	0,13	1,40

Für die Untersuchungen von Espresso-Proben wird Mn dennoch einbezogen. Neben der hohen Wiederfindung von Mo ist auch deren BG (0,664 mg/kg) deutlich höher im Vergleich zu den anderen Elementen. Mögliche Ursachen für die hohe Wiederfindung und BG sind nicht bekannt bzw. im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter untersucht worden. Die Herstellung der Matrix Espresso erfolgte mit Prüfwasser nach DIN 10531:2011-06, um einen möglichen Einfluss unterschiedlicher Wasserqualitäten zu vermeiden. Dementsprechend könnte aufgrund der Verwendung von CaCl_2 für die Herstellung des Prüfwassers AgCl ausfallen und die Wiederfindung reduzieren. Die Elemente Ag und Mo werden aufgrund der signifikanten Abweichungen in den Wiederfindungen nicht als valide anerkannt und für die Untersuchungen der Espresso-Proben nicht berücksichtigt.

Die resultierenden Variationskoeffizienten aller Elemente entsprechen den Vorgaben nach HORWITZ. Dies trifft sowohl für die Wiederholstandardabweichung (intra-day < 8 %) als auch für die Vergleichsstandardabweichung (inter-day < 23 %) zu.

Die Linearität der Methode wird durch die Korrelationskoeffizienten im Arbeitsbereich (Tab. 10) der untersuchten Metalle über 0,999 bestätigt.

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen wurden analog zum Prüfwasser nach DIN 32645:2008-11 bestimmt (Tab. 16). Für die Abschätzung einer möglichen Exposition müssen die NG so niedrig wie möglich sein. SANTOS *et al.* (2004) bestimmten für die Untersuchung von Kaffeeaufgüssen NG für Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb und Zn mittels ICP-MS. Im Vergleich dazu sind die bestimmten NG in der vorliegenden Arbeit überwiegend um den Faktor 100 niedriger. Für die Analyse von Kaffeegetränken mit Hilfe von ICP-MS liegen bisher wenig Publikationen vor (Pohl *et al.* 2013). Überwiegend erfolgt der Einsatz von Flammen-Atom-Absorptionsspektrometern für die Bestimmung der Elementzusammensetzung. Verglichen mit den Metallkonzentrationen in Kaffeepulver nach POHL *et al.* (2013) sind die BG mindestens um den Faktor 10 geringer.

Auf die Selektivität der Methode wird in Kap. 3.3.5 eingegangen.

4.2 Freisetzung von Metallen aus Kaffee- und espressomaschinen für den Hausgebrauch

Für die Untersuchung zur Freisetzung von Metallen aus Kaffee- und espressomaschinen wurden Freisetzungsversuche in Anlehnung an die DIN 10531:2011-06 mit Maschinen für den Hausgebrauch durchgeführt. Die Darstellung und Diskussion der Ergebnisse der Freisetzungsversuche in Prüfwasser erfolgt ohne die Berücksichtigung denkbarer Einflüsse durch die Verwendung von Kaffee-/espressopulver.

Aufgrund der Untersuchungen von TOKIMOTO *et al.* (2005) und IMPELLITERI *et al.* (2000) über eine mögliche Retention von Metallionen durch Kaffee-/espresso-Pulver wurden ebenfalls Espresso-Proben aus den drei Modellen der Espresso-Siebträger entnommen. Die Ergebnisse in den espressoproben sollen zudem die Metallkonzentrationen im realen Lebensmittel aufzeigen. Die Ergebnisse werden separat dargestellt und diskutiert (Kap. 4.2.2).

4.2.1 Freisetzungsversuche der Kaffee- und espressomaschinen

In den Freisetzungsversuchen konnten für die untersuchten Kaffee- und espressomaschinen vergleichbare Konzentrationsverläufe der freigesetzten Metalle bestimmt werden. Üblicherweise nimmt die Konzentration innerhalb des Zeitraums eines Beprobungstages vom Vorheizen der Maschine bzw. der ersten bis zur letzten Freisetzungslösung kontinuierlich ab. Zu Beginn des folgenden Probetages ist die Freisetzung der ersten Probelösung meist höher als die der letzten am Vortag. Nach dem Entkalkungsprozess ist eine deutliche Erhöhung der Metalllässigkeit zu erkennen, welche jedoch wieder abnimmt. In den folgenden Kapiteln werden die Konzentrationsverläufe für die Freisetzung von Ni, Pb und Tl in den Maschinen eingehend dargestellt (Abb. 11, 12, 13, 14).

Ein Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten drei Maschinentypen in Bezug auf die Metallabgabe (Abb. 10) zeigt, dass Espresso-Siebträgermaschinen ($n = 3$) i. d. R. deutlich höhere Konzentrationen als Kaffeepad- ($n = 3$) und Kapselmaschinen ($n = 2$) freisetzen. Anhand der Abb. 10 ist zu erkennen, dass Kapselmaschinen die niedrigsten Freisetzungskonzentrationen aufweisen.

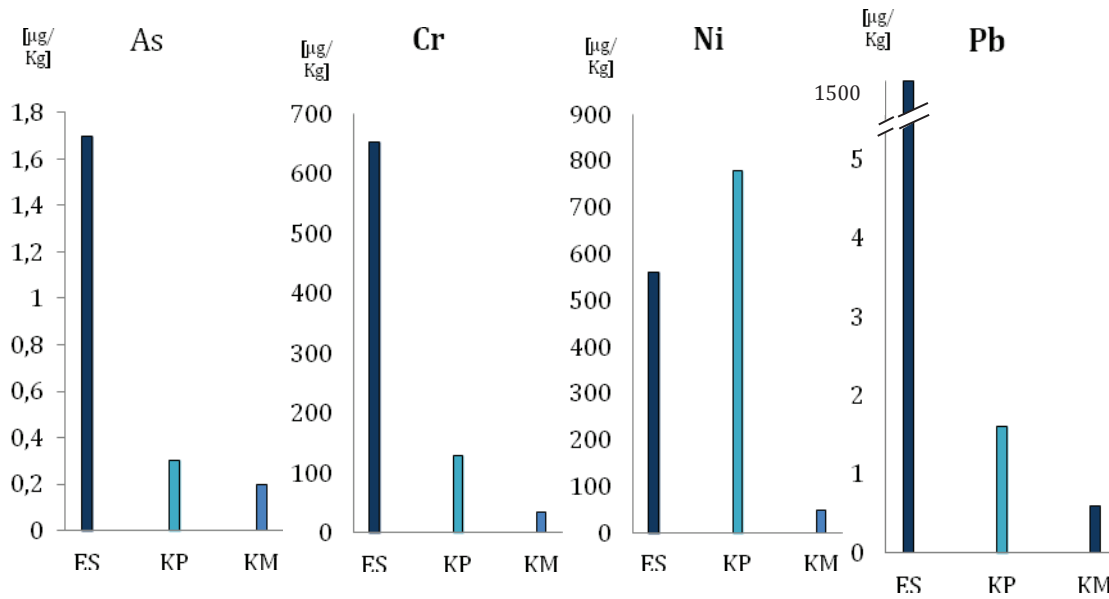


Abbildung 10: Maximal freigesetzte Konzentrationen in µg/kg von As, Cr, Ni und Pb für Espresso-Siebträgermaschinen (ES), Kaffeepadmaschinen (KP) und Kapselmaschinen (KM)

BERG *et al.* (2000) konnten durch Untersuchungen von Kaffeemaschinen deutliche Unterschiede für die Freisetzung von Al belegen. In 13 von 15 untersuchten Kaffeemaschinen bestanden die Heizelemente aus Al und setzten in der dritten Freisetzungslösung Konzentrationen von 137-765 µg/l frei. Ferner wurden in den sechsten Probelösungen der Maschinen 50-760 µg/l Al bestimmt.

4.2.1.1 Freisetzungen aus Espresso-Siebträgermaschinen

Für alle untersuchten Espresso-Siebträgermaschinen konnten Freisetzungen von Pb bestimmt werden. Kritisch ist die Bleiabgabe für die Modelle ES 1 und ES 2. In den Freisetzungslösungen für ES 1 wurden über den gesamten Beprobungszeitraum überwiegend Bleikonzentrationen über dem SRL detektiert (Abb. 11). Wie in Abb. 11 gezeigt wird, liegt bereits zu Beginn der Probenahme die Bleiabgabe zwischen 10-20 µg/kg. Nach der Entkalkung ist ein signifikanter Anstieg der Metalllässigkeit zu verzeichnen. In der ersten Probelösung wurden 260 µg/kg Pb bestimmt. Der Hersteller von Modell ES 1 empfiehlt, die Maschine vor dem täglichen Gebrauch „vorzuheizen“, um die Maschine auf die optimale Betriebstemperatur für die Zubereitung des Espresso zu erwärmen. Dafür ist gemäß Herstellerangaben Wasser auszugeben und zu verwerfen. Aufgrund der Untersuchungsergebnisse sollte der Verbraucher der Empfehlung des Herstellers folgen.

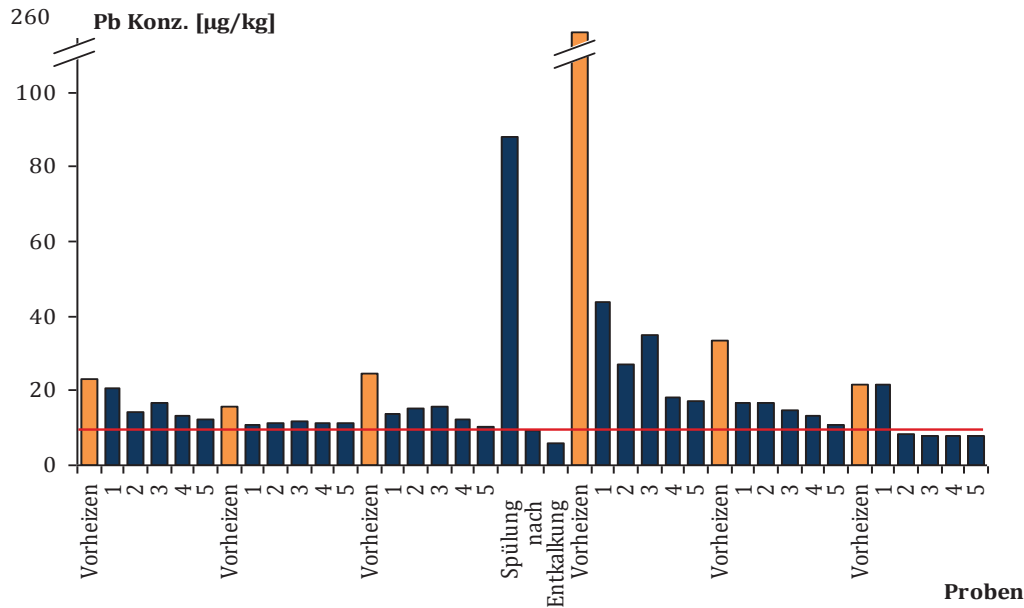


Abbildung 11: Konzentrationsverlauf von freigesetztem Pb in µg/kg aus dem Espresso-Siebträger Modell ES 1 über den gesamten Beprobungszeitraum. Die rote Linie markiert den SRL.

Die Bleiabgabe während der weiteren Beprobung nimmt stetig ab, bleibt jedoch vorwiegend über dem SRL. Gemäß DIN 10531:2011-06 beträgt der Richtwert für die Freisetzung von Pb 0,05 mg/l. Dieser Richtwert ist um den Faktor 5 höher als der SRL der technischen Leitlinie für metallische LKM. Aufgrund der Tatsache, dass der SRL ein toxikologisch abgeleiteter Wert ist, ist der SRL im Zusammenhang mit der gesundheitlichen und rechtlichen Bewertung der freigesetzten Bleikonzentrationen heranzuziehen.

Maschine könnte auf die eingesetzten Werkstoffe zurückgeführt werden. Der Thermoblock des Heizsystems besteht aus Aluminium mit Edelstahlauskleidung und der einsetzbare Siebträger aus Edelstahl gemäß Anleitung des Herstellers (Kaffeewiki.de 2013). Ferner ist in Abb. 4 (Kap. 2.3.2) zu erkennen, dass in Espresso-Siebträgermaschinen häufig Zinnlote, bestehend aus Zn und Pb verwendet werden können. Sowohl Aluminium als auch Edelstahl können Verunreinigen von Pb enthalten. Teilweise erfolgt die Zugabe von Pb gezielt für die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Die Werkstoffe anderer Komponenten der Maschine sind nicht bekannt. Um den Ursprung für die Bleiabgabe zu bestimmen, müssten Untersuchungen in Bezug auf die einzelnen Komponenten und deren Werkstoffe durchgeführt werden. Die Ergebnisse derartiger Untersuchungen könnten einen Beitrag dazu leisten, die Freisetzungen von Pb. - und ggf. von weiteren Elementen wie Ni - auf ein technisch mögliches Minimum zu reduzieren.

Neben Pb konnten für Modell ES 1 in der ersten Freisetzungslösung nach dem Entkalken erhöhte Metallabgaben von Tl ($0,141 \mu\text{g/kg}$) und Zn ($5810 \mu\text{g/kg}$) über den entsprechenden SRL quantifiziert werden. Sowohl der Konzentrationsverlauf von Pb (Abb. 11) als auch von Tl (Abb. 12) verdeutlichen einen Anstieg der Metalllässigkeit nach dem Entkalken. Die Ergebnisse der ersten Freisetzungslösungen sind dementsprechend nicht ausreichend aussagekräftig. Für die Beurteilung von Kaffee- und Espressomaschinen sollten der Entkalkungsprozess und die anschließende Beprobung, entgegen den Ausführungen der DIN 10531:2011-06 nicht optional, sondern obligatorisch mit in die Untersuchungen integriert werden.

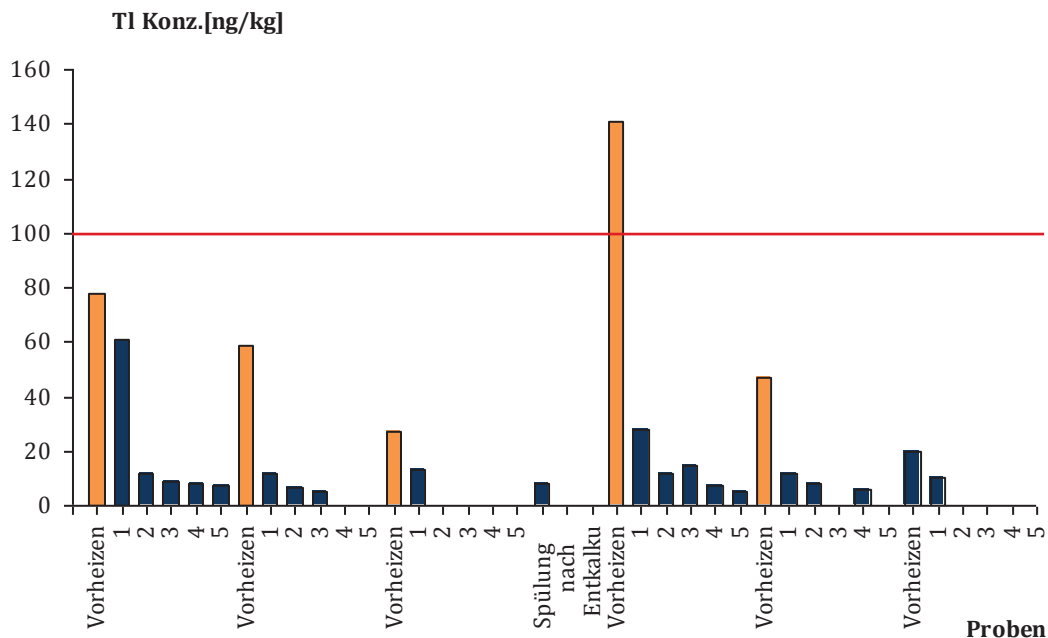


Abbildung 12: Konzentrationsverlauf von freigesetztem Tl in ng/kg aus dem Espresso-Siebträger Modell ES 1 über den gesamten Beprobungszeitraum. Die rote Linie markiert den SRL.

Für Modell ES 2 der Espresso-Siebträgermaschinen wurden vor dem Entkalkungsvorgang geringe Bleiabgaben $< \text{BG}$ bis $0,5 \mu\text{g/kg}$ bestimmt. Nach dem Entkalken erhöhte sich die Freisetzung von Pb auf $1500 \mu\text{g/kg}$ (Abb. 13). In den folgenden Freisetzungslösungen sank die Konzentration auf $10 \mu\text{g/kg}$ ab. An weiteren Beprobungstagen wurden erneut Freisetzungen im Bereich $40\text{-}50 \mu\text{g/kg}$ bestimmt.

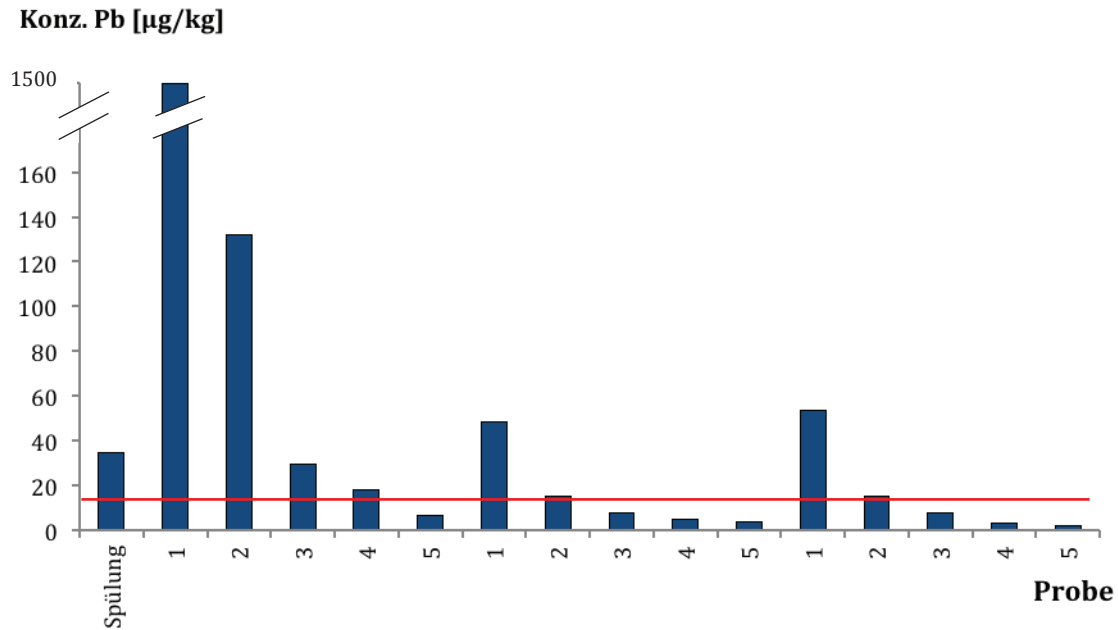


Abbildung 13: Konzentrationsverlauf von freigesetztem Pb in µg/kg aus dem Espresso-Siebträger Modell ES 2 für die Probenahme nach der Entkalkung. Die rote Linie markiert den SRL.

In der ersten Freisetzungslösung nach dem Entkalkungsprozess konnten für Modell ES 2 ferner Konzentrationen über dem SRL für die Elemente Cr (653 µg/kg), Mn (3598 µg/kg), Ni (578 µg/kg) und Tl (0,109 µg/kg) quantifiziert werden.

In den Freisetzungslösungen für Modell ES 3 wurde für keines der untersuchten Metalle eine Freisetzung über dem SRL quantifiziert. Ferner wurden für Pb überwiegend Freisetzungen kleiner der BG detektiert. Im Vergleich mit den Espresso-Siebträgermaschinen Modell ES 1 und ES 2 wird verdeutlicht, dass eine technische Vermeidbarkeit der Freisetzung von Metallen im Rahmen der Vorgaben der technischen Leitlinie für metallische LKM möglich ist. Metallabgaben über dem SRL wurden für Cr (397 µg/kg), Ni (171 µg/kg) und Zn (6645 µg/kg) lediglich in der ersten Spüllösung nach dem Entkalkung bestimmt. Der Spülvorgang gehört, in diesem Fall, zum Entkalkungsvorgang, so dass davon auszugehen ist, dass die Spüllösung nicht vom Verbraucher konsumiert worden wäre.

Dennoch verdeutlichen die Ergebnisse, dass die Aufnahme von freigesetzten Metallen nach dem Entkalken durch die Spülvorgänge und Verwerfen der ersten Tassen verringert werden kann. Nach einer Untersuchung von Kaffee- und Espressovollautomaten weist das CVUA STUTTGART (2007) im Zuge der Verbrauchersicherheit darauf hin, die ersten Ausgaben der Automaten zu verwerfen.

Für alle drei Modelle zeichnet sich ab, dass die Metalllössigkeit nach dem Entkalkungsvorgang ansteigt. Eine mögliche Ursache für die hohe Freisetzung von Metallen nach der Entkalkung könnten längere Zeiten zwischen dem Entkalkungsvorgang und der erneuten Probenahme sein. Zwischen den Vorgängen verging bei den Modellen ES 1 und ES 2 eine Woche, in der sich weiterhin Wasser in den Maschinen befand. In dem Wasser könnten trotz Spülens nach Herstellerangaben, Reste der Entkalkungsmittel vorhanden gewesen sein, deren Säurebestandteile eine erhöhte Freisetzung verursachen können (Abb. 4, Kap. 2.3.2). Gemäß DIN 10531:2011-06 müssen die Werkstoffe der Heißgetränkebereiter sowohl korrosionsbeständig als auch gegenüber den üblichen Reinigungs- und Entkalkungsmitteln beständig sein. Die längere Nicht-Benutzung der Maschinen nach dem Entkalken sollte demnach nicht zu erhöhten Freisetzungen von Metallen führen.

In den Tabellen 22-27 (Anhang) sind die Ergebnisse der Espresso-Siebträgermaschinen dargestellt.

4.2.1.2 Freisetzungen aus Kaffeepadmaschine

Die Freisetzungsversuche der Kaffeepadmaschinen wiesen Freisetzung von Pb und Ni in allen Modellen auf. Die freigesetzten Konzentrationen von Pb lagen für kein Modell über dem SRL. Für Modell KP 3 konnten Bleiabgaben über 10 % des SRL bestimmt werden. Eine erhöhte Freisetzung von Ni ist für die drei Modelle nach dem Entkalkungsvorgang zu verzeichnen. Für Modell KP 1 wurden in der ersten Freisetzungslösung nach dem Entkalken 223 µg/kg Ni detektiert. Diese Nickelabgabe liegt über dem vorgeschriebenen SRL. Bei der Lösung handelt es sich jedoch um eine Probe des Spülvorgangs, der nicht zum Entkalkungsvorgang gehört, sondern laut Hersteller nach drei Tagen Nicht-Benutzung durchzuführen ist. Die Spüllösung ist vom Verbraucher zu verwerfen. In der nächsten Probelösung wurde bereits eine Nickelkonzentration unter 8 µg/kg bestimmt. Für Modell KP 2 ist nach mehreren Tagen Nicht-Benutzung ebenfalls ein Spülvorgang durchzuführen. In der entnommenen Probe konnte ein Anstieg der Konzentration von Ni auf 96 µg/kg (69 % des SRL) verzeichnet werden. In den folgenden Freisetzungslösungen nimmt die Nickelabgabe kontinuierlich ab. Für Modell KP 2 konnten außerdem Freisetzungen z. T. über 10 % des SRL der Elemente As (0,21-0,24 µg/kg), Pb (1,1-1,4 µg/kg) und V (1,0-1,8 µg/kg) quantifiziert werden.

Die Ergebnisse für Modell KP 1 und KP 2 zeigen, dass das Spülen der Maschinen oder Verwerfen der ersten Tassen nach mehreren Tagen Nicht-Benutzung obligatorisch von dem Verbraucher durchgeführt werden sollte.

Für Modell KP 3 wurde nach dem Entkalkungsvorgang im Vergleich zu den anderen beiden Modellen die höchste Nickelabgabe von 780 µg/kg quantifiziert (Abb. 14). Bei der Annahme des CVUA STUTTGART, dass ein „Vieltrinker“ 1 l Kaffee pro Tag konsumiert, überschreitet diese Konzentration bereits den *tolerable daily intake* (TDI) von 0,7 mg/Tag laut WHO (2011). Einige Autoren wie HARTWIG (2010) ordnen Ni den Spurenelementen (Kap. 2.1.1) zu, wobei bisher keine essentielle Funktion nachgewiesen werden konnte. Die EFSA (2007) und der Europäische Rat (P-SC-EMB 20013) hingegen vermuten Verschlechterungen Nickel-basierender Dermatitis durch die Aufnahme von Ni über Lebensmittel.

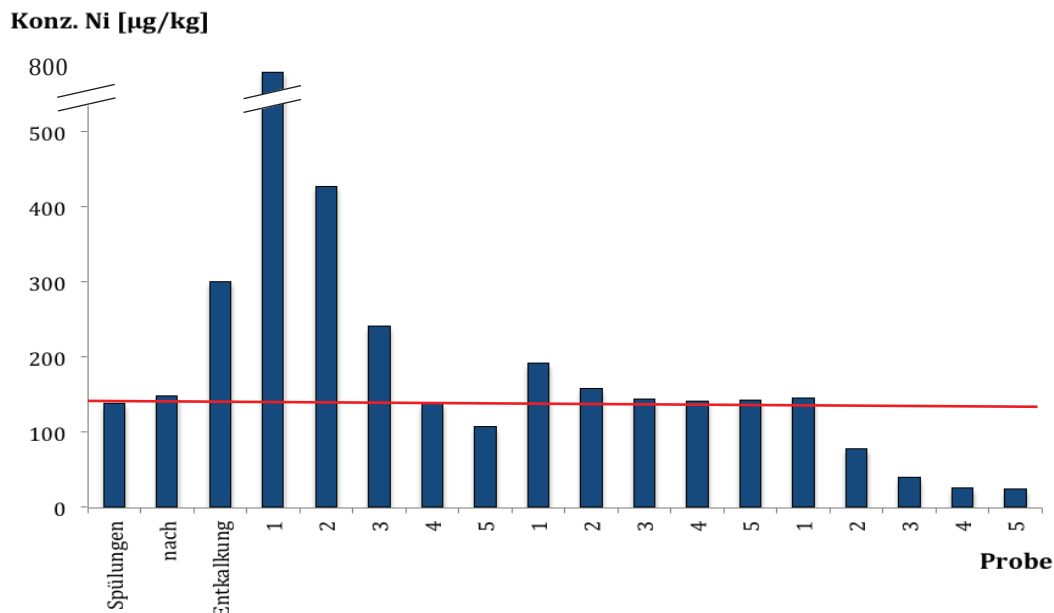


Abbildung 14: Konzentrationsverlauf von freigesetztem Ni in µg/kg aus der Kaffeepadmaschine Modell ES 3 über den Beprobungszeitraum nach der Entkalkung. Die rote Linie markiert den SRL.

Wie in Abb. 14 ersichtlich sinkt die Konzentration von Ni in den nächsten Freisetzungslösungen, steigt jedoch an weiteren Beprobungstagen erneut über den SRL und sinkt anschließend auf 24 µg/kg in der letzten Freisetzungslösung. Ni wird bis zu 3 % in Edelstählen für LKM wie Kessel und Wasserkocher eingesetzt, um die Korrosionsbeständigkeit zu verbessern. Folglich könnten Nickelabgaben auf die Verarbeitung von Edelstahl in der Maschine zurückgeführt werden.

Das *Rapid Alert System for Food and Food*¹⁴ (RASFF) meldete in den Jahren 2009-2011 17 Freisetzen von Ni bis 49 mg/kg aus Edelstahlprodukten im Lebensmittelkontaktbereich. Die eingesetzten Werkstoffe für die Komponenten von Modell KP 3 sind jedoch nicht bekannt. Neben der Freisetzung von Nickel konnten in den ersten Freisetzungslösungen nach dem Entkalken Metallabgaben von As, Co und Cr über 10 % des SRL bestimmt werden.

Die ermittelten freigesetzten Metallmengen der Kaffeepadmaschinen sind in den Tabellen 29-33 (Anhang) aufgeführt.

4.2.1.3 Freisetzen aus Kapselmaschinen

Die Modelle der Kapselmaschinen weisen im Vergleich zu den Espresso-Siebträgern und Kaffeepadmaschinen die geringsten Metallabgaben auf. Die Konzentrationen von Pb in den Freisetzungslösungen variieren für beide Modelle KM 1 und KM 2 zwischen < BG bis 2,3 µg/kg, sind jedoch überwiegend unter 10 % des SRL. Weitere Elemente wie As, Cr, Co, Mo und Ni treten eher vereinzelt und überwiegend nach dem Entkalkungsvorgang auf. Die Ergebnisse der Kapselmaschinen sind in den Tabellen 34 und 35 (Anhang) dargestellt.

4.2.1.4 Gegenüberstellung der vorliegenden Untersuchungsergebnisse mit den Daten der CVUA Stuttgart

Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse der Freisetzungsversuche ergänzen die Untersuchungsergebnisse des CVUA Stuttgart aus dem Jahr 2007. In den Untersuchungen des CVUA Stuttgart konnten wie in den hier vorliegenden Ergebnissen erhöhte Metallabgaben aus Kaffee- und Espressomaschinen von Ni und Pb bestimmt werden (CVUA Stuttgart 2007). Ebenso wurde eine Erhöhung der Metalllöslichkeit nach dem Entkalkungsprozess sowie eine Abnahme nach wiederholtem Gebrauch für die beiden Metalle verzeichnet. Der in Kap. 4.2.1 beschriebene Konzentrationsverlauf für die Metalle stützt die Ergebnisse des CVUA Stuttgart. Für die abnehmende Tendenz wurde vermutet, dass sich eine Kalkschicht auf den Rohrleitungen gebildet haben könnte, die als eine Art „Schutzschicht“ fungiert. Während des Entkalkungsvorgangs würde diese Schicht entfernt werden und die Metallfreisetzung erhöht.

¹⁴ Schnellwarnsystem für Lebens- und Futtermittel

Die Abb. 4 (Kap. 2.3.2) zeigt, dass Kalkschichten keine schützende Funktion gegenüber den eingesetzten Werkstoffen haben, sondern diese eher beschädigen können. Wie auch in der vorliegenden Arbeit verdeutlicht wurde, beschreibt das CVUA Stuttgart zusätzliche Spülvorgänge als eine Möglichkeit die Aufnahme freigesetzter Metalle zu minimieren. Ferner verweist das CVUA Stuttgart auf den Einsatz von nickel- und bleifreien Bauteilen durch den Hersteller. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, dass eine technische Vermeidbarkeit für die Freisetzung der Metalle Ni und Pb möglich ist. Beispielsweise konnten für die Espresso-Siebträgermaschine ES 3 keine freigesetzten Mengen Ni oder Pb innerhalb des Untersuchungszeitraums bestimmt werden.

Aufgrund der erhöhten Blei- und Nickelllässigkeit untersuchte das CVUA Stuttgart im Jahr 2011 erneut Kaffee- und Espressovollautomaten auf deren Freisetzung. Für die untersuchten Maschinen wurden keine Freisetzen der genannten Metalle nachgewiesen. Im Zusammenhang mit der Erstellung der DIN 10531:2011-06 schlussfolgerte das CVUA STUTTGART, dass durch die Festlegung von Geräteanforderungen an Konstruktion und einzusetzender Werkstoffe die Qualität nachweislich verbessert werden konnte. Die Untersuchungsergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, dass für eine abschließende gesundheitliche Bewertung deutlich mehr Daten zur Freisetzung von Metallen für die Vielzahl am Markt vorhandener Kaffee- und Espressomaschinen erhoben werden müssen. In den Untersuchungen der CVUA Stuttgart wurden Vollautomaten untersucht, hingegen waren Espresso-Siebträgermaschinen, Kaffeepad- und -kapselmaschinen Untersuchungsgegenstand der vorliegenden Arbeit.

4.2.2 Metallfreisetzung aus Espresso-Siebträgermaschinen in Espresso

Mit Hilfe der Espresso- und Kaffee- und Espresso-Siebträgermaschinen werden zum einen die Metallkonzentrationen im realen Lebensmittel Espresso durch die Zubereitung in den drei Modellen der Espresso-Siebträgermaschinen dargestellt. Zum anderen könnten mögliche Einflüsse durch die Verwendung von Espresso- und Kaffee- und Espresso-Siebträgermaschinen auf die Metallkonzentrationen aufgezeigt werden.

Vor der Untersuchung der Metallkonzentrationen in den Espressogetränken wurden die Gesamtmetallgehalte in dem verwendeten Espresso- und Kaffee- und Espresso-Siebträgermaschinen bestimmt (Tab. 17). Aufgrund des Probenumfangs wurde hier auf eine Validierung verzichtet.

Die Angaben zu NG und BG in Tab. 17 beziehen sich deshalb auf die bestimmten NG bzw. BG für die Matrix Espresso (Tab. 16).

Tabelle 17: Metallgehalte in dem untersuchten ESPRESSOPULVER (n = 3; Variationskoeffizient in Klammern [%])

Element	Li	Be	Al	V	Cr
Mittlere Gehalte [mg/kg]	< NG	< NG	34,9 (4,6)	0,05 (3,5)	< NG
Element	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Mittlere Gehalte [mg/kg]	117 (0,3)	97,7 (0,6)	< BG	< BG	34,6 (0,2)
Element	Zn	As	Cd	Sn	Sb
Mittlere Gehalte [mg/kg]	< BG	0,02 (3,6)	0,01 (0,4)	< NG	< NG
Element	Ba	Tl	Pb		
Mittlere Gehalte [mg/kg]	< BG	7,7 (28,9)	< NG		

Die Gehalte der Metalle Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb und Zn wurden bereits von STELMACH *et al.* (2013), ASHU und CHANDRAVANSI (2011) sowie FILHO *et al.* (2007) und GREMBECKA *et al.* (2007) in Kaffeepulver und/oder Kaffeeaufgüssen untersucht. Dabei wurde für jedes Kaffeepulver und das ggf. daraus zubereitete Getränk ein individuelles Profil der Elementzusammensetzung bestimmt (Kap. 1).

Die Metallgehalte im ESPRESSOPULVER die über der BG lagen sind im Vergleich mit den Konzentrationsbereichen von STELMACH *et al.* (2013), ASHU und CHANDRAVANSI (2011), FILHO *et al.* (2007) und GREMBECKA *et al.* (2007) etwas höher. In der Literaturübersicht von POHL *et al.* (2013) über die Elementzusammensetzung von Kaffee wird ersichtlich, dass weitere Autoren vergleichbare Gehalte wie in der vorliegenden Arbeit oder höher bestimmt haben. In den Untersuchungen der o.g. Autoren wurde im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit Kaffeepulver untersucht. Denkbare Ursachen für die höheren Metallgehalte im ESPRESSOPULVER könnten längerer Röstungsdauern und höhere Rösttemperaturen sowie ein damit zusammenhängender niedrigerer Wassergehalt in den gerösteten ESPRESSObohnen sein oder es könnten bei den üblichen Rösttemperaturen auch Metalle freigesetzt werden und auf die ESPRESSObohnen übergehen.

Wie aus den publizierten Daten ersichtlich unterscheiden sich die Metallgehalte verschiedener Kaffeepulver z. T. stark. Auch das hier untersuchte ESPRESSOPULVER weist ein spezifisches Profil bezüglich der Metallgehalte auf.

Für die Elemente Mn (117 mg/kg) und Fe (97,7 mg/kg) konnten die höchsten Konzentrationen bestimmt werden. Die geringsten bestimmbar Konzentrationen wurden für Cd (0,01 mg/kg) und As (0,2 mg/kg) detektiert. Die Konzentrationen der Elemente Be, Cr, Li, Pb, Sb und Sn liegen unter der NG und für Ba, Co, Ni und Zn unter der BG. Im Fall von Co, Cr, Ni und Zn ist dies vermutlich auf die verhältnismäßig hohen BG zurückzuführen, da in den Untersuchungen von STELMACH et al. (2013), ASHU und CHANDRAVANSI (2011), FILHO et al. (2007), GREMBECKA et al. (2007) Mengen von Co (0,4-1,9 mg/kg), Cr (0,1-0,7 mg/kg), Ni (0,5-3,9 mg/kg) und Zn (5,3-19 mg/kg) bestimmt werden konnten.

Für die Beurteilung der Metallkonzentrationen in den Espressogetränken wurden die maximal möglichen Konzentrationen, die durch Freisetzung aus dem Pulver resultieren können, berechnet (Tab. 18). Für die Elemente, deren Konzentrationen unterhalb der NG (Be, Cr, Li, Pb, Sb, Sn) oder der BG (Ba, Ni, Zn) lagen, wurde mit den Werten der NG bzw. BG gerechnet. Im Fall von Co wurde die Konzentration über die Hälfte der BG ermittelt.

Aufgrund der Automatisierung der Espresso-Siebträgermaschinen Modelle ES 1 und ES 3 beträgt das Volumen der Espresso-Proben 35 mL statt der wie in Kap. 2.3.1 erläuterten 25 mL. Für Modell ES 2 ist das Volumen der Aufgüsse selbst wählbar und wurde in Hinblick auf die Modelle ES 1 und ES 3 angepasst.

Tabelle 18: Berechnete theoretische Maximal-Konzentrationen der Metalle im Espresso (7 g der Metallgehalte aus Espessopulver siehe Tab. 16 in 35 mL)

<i>Element</i>	<i>Li</i>	<i>Be</i>	<i>Al</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i>
Konzentration [mg/kg]	0,006	0,0003	2,3	0,004	0,01
<i>Element</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>
Konzentration [mg/kg]	7,8	6,5	0,05	0,1	2,3
<i>Element</i>	<i>Zn</i>	<i>As</i>	<i>Cd</i>	<i>Sn</i>	<i>Sb</i>
Konzentration [mg/kg]	0,9	0,002	0,0009	0,008	0,002
<i>Element</i>	<i>Ba</i>	<i>Tl</i>	<i>Pb</i>		
Konzentration [mg/kg]	1,0	0,0002	0,003		

Die Untersuchungsergebnisse der Espresso-Proben sollen zunächst exemplarisch am Beispiel der ersten Probe der Siebträgermaschine Modell ES 1 diskutiert werden.

Dafür sind in Tab. 19 sind sowohl die analysierten Metallkonzentrationen als auch der auf die maximal aus dem espressopulver extrahierbare Konzentration bezogene prozentuale Anteil aufgeführt. Die Ergebnisse der weiteren Espresso-Proben für Modell ES 1 sowie der Modelle ES 2 und ES 3 sind in den Tab. 36 im Anhang angefügt.

In der ersten Espresso-Probe von Modell ES 1 wurden im Vergleich mit allen anderen Proben der Untersuchung die höchsten Metallkonzentrationen quantifiziert. Im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Freisetzungsversuche in Bezug auf das Vorheizen der Maschinen ist herauszustellen, dass vor der Entnahme der ersten Espresso-Probe kein Vorheizen durchgeführt wurde. Anhand der prozentualen Anteile ist zu erkennen, dass die Metallkonzentrationen im verzehrfähigen Espresso z. T. deutlich geringer sind als die durch espressopulverextraktion maximal möglichen Konzentrationen.

Tabelle 19: Konzentrationen der untersuchten Metalle in der ersten Espresso-Probe von Modell ES 1 und deren auf die maximal aus dem espressopulver extrahierbare Konzentration bezogene prozentuale Anteil (n = 3; Variationskoeffizient [%] in Klammern)

<i>Element</i>	<i>Li</i>	<i>Be</i>	<i>Al</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i>
Konzentration [mg/kg]	< BG	< NG	0,1 (8,1)	0,0002 (17,3)	0,02 (24,4)
Prozentualer Anteil [%]	-	-	5,66	5,94	175
<i>Element</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>
Konzentration [mg/kg]	2,0 (5,1)	0,7 (6,4)	0,02 (5,7)	0,04 (8,7)	0,1 (4,4)
Prozentualer Anteil [%]	25,3	10,9	31,8	25,1	4,54
<i>Element</i>	<i>Zn</i>	<i>As</i>	<i>Cd</i>	<i>Sn</i>	<i>Sb</i>
Konzentration [mg/kg]	0,4 (4,8)	0,0008 (5,0)	0,0003 (11,9)	0,007 (142,8)	0,0005 (11,9)
Prozentualer Anteil [%]	46,0	54,2	27,4	87,7	25,4
<i>Element</i>	<i>Ba</i>	<i>Tl</i>	<i>Pb</i>		
Konzentration [mg/kg]	0,1 (3,7)	0,0001 (5,7)	0,05 (5,0)		
Prozentualer Anteil [%]	12,9	52,8	1746		

In den Untersuchungen anderer Autoren (Grembecka *et al.* 2007, Fraňková *et al.* 2009, Ashu und Chandravanshi 2011, Stelmach *et al.* 2013) wurden ebenfalls geringere Metallmengen im Kaffeeaufguss als im verwendeten Pulver quantifiziert.

Das Verhältnis der im Espresso herausgelösten Metallmengen aus dem Pulver zu den Mengen im jeweils verwendeten Pulver stimmen mit den Angaben der genannten Autoren für die Elemente Al, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Mn und Zn überein. Die weiteren Elemente, die in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, waren nicht Gegenstand der publizierten Untersuchungen. Ferner wurden von den genannten Autoren für die Herstellung der Kaffeeaufgüsse keine maschinellen Zubereitungen verwendet, sondern eine einfache Zubereitung mit kochendem Wasser durchgeführt. ASHU und CHANDRAVANSI (2011) erklären die geringe Extraktion von Cu und Fe durch die Bildung starker Komplexe zwischen den Metallionen und Coffein oder anderen Alkaloiden.

In der hier vorliegenden Arbeit konnten für die Elemente Cr und Pb in der ersten Espresso-Probeprobe aus Modell ES 1 Konzentrationen über den maximal durch die Pulverextraktion möglichen Konzentrationen detektiert werden (Cr: 0,02 mg/kg (175 %), Pb: 0,05 mg/kg (1746 %)). Unter der Annahme, dass Cr und Pb zu 100 % aus dem Espresso-Pulver herausgelöst werden würde, müssten die restlichen 75 % (8,3 µg Cr /kg) und 1646 % (47 µg Pb/kg) von der Maschine freigesetzt worden sein. In Bezug auf den SRL für Cr (250 µg/kg) erfüllt die Maschine die Vorgaben der technischen Leitlinie für metallische LKM. Die Freisetzung von Pb überschreitet den SRL um den Faktor 4,7. Erhöhte Bleiabgaben wurden bereits in den Freisetzungsversuchen mit Prüfwasser für die Espresso-Siebträgermaschine Modell ES 1 nachgewiesen (Kap. 4.2.1.1). In der nächsten Espresso-Probeprobe dieses Modells sinkt die Konzentration bereits um knapp 70 % auf 14,7 µg/kg, liegt aber immer noch deutlich über der auf das Espresso-Pulver zurückführbaren Konzentration (594 %). Die Abnahme der Bleikonzentration von der ersten zur zweiten Espresso-Probeprobe zeigt wie schon in den Freisetzungsversuchen mit Prüfwasser, dass das Verwerfen des Wassers der Vorheizperiode der Maschine die Aufnahme von unerwünschten Elementen reduziert. In den weiteren Proben der Espresso-Siebträgermaschine Modell ES 1 sowie in sämtlichen Proben der Modelle ES 2 und ES 3 sind die Bleimengen weiterhin über den maximal aus dem Espresso-Pulver extrahierbaren Mengen (3 µg/kg). Die sich daraus ergebenden Bleiabgaben der Maschinen liegen jedoch unter dem vorgeschriebenen SRL und erfüllen unter der Annahme der vollständigen Extraktion des Pulvers die Anforderungen der technischen Leitlinie.

Einige Autoren (Tokimoto *et al.* 2005, Impellitteri *et al.* 2000) diskutierten eine mögliche Retention von Bleiionen aus Trinkwasser durch die Adsorption an Kaffeepulver.

Dies kann durch die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente weder bestätigt noch ausgeschlossen werden. Die Untersuchungen von TOKIMOTO *et al.* (2005) und IMPELLITTERI *et al.* (2000) beschreiben einen proportionalen Zusammenhang zwischen der Menge des durch Kaffeepulver retendierten Pb sowie der Menge des verwendeten Kaffeepulvers. Ferner zeigen IMPELLITTERI *et al.* (2000) auf, dass die Kontaktzeit des Wassers mit dem Pulver einen signifikanten Einfluss auf die Retention der Bleiionen hat. Während der Anfangsphase, in der das Kaffeepulver noch nicht vollständig mit Wasser benetzt ist, können die meisten der Ionen in den Aufguss gelangen. Die Untersuchungen von IMPELLITTERI *et al.* (2000) wurden jedoch zum einen mit Kaffeefiltermaschinen durchgeführt. Zum anderen enthielt das verwendete Prüfwasser lediglich Bleikonzentrationen, die den üblichen Konzentrationen in Trinkwasser entsprechen. Die Bleiabgaben aus den Espresso-Siebträgermaschinen ES 1 und ES 2 an das Prüfwasser liegen deutlich über diesen Werten.

Die abnehmenden Konzentrationsverläufe der Elemente Al, As, Cd, Cr, Cu, Pb, Sn und Zn über die sequentiell entnommenen Espresso-Proben hinweg zeigen, dass nicht davon ausgegangen werden kann, dass die Metallkonzentrationen in den Espresso-Proben lediglich auf eine Extraktion aus dem Espresso-Pulver zurückzuführen sind. Da für jede Espresso-Probe neues Espresso-Pulver verwendet wurde, kann eine tendenzielle Änderung der freigesetzten Metalle nur auf die Espresso-Maschine zurückgeführt werden. Eine Differenzierung möglicher Anteile aus dem Pulver bzw. den Freisetzungen aus den Maschinen ist durch die Ergebnisse der Experimente der vorliegenden Arbeit nicht möglich. Im Zusammenhang einer Expositionsabschätzung für die Freisetzung von Metallen aus Kaffee- und Espresso-Maschinen müssten weitere Daten generiert werden. FRAŇKOVÁ *et al.* (2009) zeigten bereits, dass die Zubereitung durch verschiedene Kaffee-/ Espresso-Zubereiter einen signifikanten Einfluss auf den Aluminiumgehalt im Kaffeegetränk haben kann. Die Zubereitung von Espresso mit Hilfe von Espresso-Siebträgermaschinen wurde in den Untersuchungen von FRAŇKOVÁ *et al.* nicht untersucht.

4.3 Beprobung gastronomischer Einrichtungen

Im Bezug auf die Vorgaben der Protokollvorlage (Anhang) konnten lediglich von einer gastronomischen Einrichtung (GE 1) alle Probenmaterialien bezogen werden (Tab. 5 in Kap. 3.1). Aus der Vorlage ist zu entnehmen, dass für die Untersuchungen zwei Espresso, eine Probe des verwendeten espressopulvers, Leitungswasser und eine Probe aus der Maschine ohne Espresso im Siebträger entnommen werden sollten. Die Probe ohne espressopulver enthielt i. d. R. noch Partikel des zuvor extrahierten espressopulvers, da der Siebträger nicht gründlich gereinigt wurde.

Die Untersuchungsergebnisse der vorliegenden Arbeit für die Espresso-Siebträgermaschinen im gastronomischen Bereich (Tab. 37 Anhang) zeigen ähnlich den Maschinen für den Hausgebrauch signifikante Unterschiede in Bezug auf die Metallabgabe. In den Probelösungen ohne espressopulver konnten Bleiabgaben zwischen 3,13-31,2 µg/kg bestimmt werden (Tab. 20). In den untersuchten Proben von den Maschinen aus GE 2 und GE 8 lagen die Konzentrationen von Pb über dem SRL der technischen Leitlinie für metallische LKM (GE 2: 14 µg/kg und GE 8: 31 µg/kg). Für weitere Elemente wurden keine Konzentrationen über dem SRL in den Proben ohne espressopulver quantifiziert.

Tabelle 20: Konzentrationen von Co, Ni und Pb [µg/kg] in den Proben ohne espressopulver der Gastronomiebetriebe (n=1)

	GE 1	GE 2	GE 3	GE 4	GE 5	GE 6	GE 7	GE 8
Co	< NG	1,14	0,07	< NG	*	*	*	0,78
Ni	16,6	77,9	3,61	8,27	*	*	*	19,9
Pb	4,90	14,2	3,61	3,13	*	*	*	31,2

* Proben ohne espressopulver wurden nicht bezogen

Die Metallkonzentrationen für Espresso aus Siebträgermaschinen der Gastronomie stimmen mit den Konzentrationen der Espresso aus Espresso-Siebträgermaschinen für den Hausgebrauch weitestgehend überein. Für die Espresso aus GE 5 wurden im Vergleich zu den anderen espressoproben der gastronomischen Einrichtungen Konzentrationen z. T. um den Faktor 10 niedriger bestimmt (Tab. 21).

Ferner sind für die Elemente Co, Ni und Pb signifikante Unterschiede zwischen den Essensproben der Betriebe zu verzeichnen (Tab 20). In den Essensproben von GE 2, GE 4, GE 7 und GE 8 konnten für die drei Elemente (Co, Ni, Pb) bedeutend höhere Konzentrationen im Vergleich zu den anderen Proben aus der Gastronomie sowie aus den Maschinen für den Hausgebrauch quantifiziert werden (Tab. 20).

Tabelle 21: Konzentrationen von Co, Ni und Pb [$\mu\text{g/kg}$] in den Essensproben der Gastronomiebetriebe (n=2)

	<i>GE 1</i>	<i>GE 2</i>	<i>GE 3</i>	<i>GE 4</i>	<i>GE 5</i>	<i>GE 6</i>	<i>GE 7</i>	<i>GE 8</i>
Co	2,72	85,8	6,65	24,2	5,15	4,84	28,9	21,5
Ni	51,0	451	17,4	146	23,1	19,1	198	150
Pb	31,2	10,9	6,10	19,7	0,493	2,36	18,8	23,4

Im Bezug auf die erhöhten Bleikonzentrationen wurden in den Probelösungen ohne Essenspulver von GE 1, GE 3 und GE 4 geringere Konzentrationen als in den Essensproben bestimmt. Hingegen für die Probelösungen (ohne Essenspulver) von GE 2 und GE 8 höhere Bleikonzentrationen als in den zugehörigen Essensproben quantifiziert wurden. Demnach könnte einerseits angenommen werden, dass Kaffee- bzw. Essenspulver wie von TOKIMOTO *et al.* (2005) und IMPELLITTERI *et al.* (2000) beschrieben, Bleiionen zurückhält. Andererseits könnte diskutiert werden, inwiefern der erzeugte Druck durch das Essenspulver im Siebträger eine höhere Freisetzung von Pb und auch von Co, Ni aus den Maschinen verursacht. Die Cobalt- und Nickelkonzentrationen sind in allen Proben ohne Espresso (GE 1-4, GE 8) deutlich niedriger als in der zugehörigen Essensprobe.

Von einem gastronomischen Betrieb (GE 6) wurde eine Probe des Wassers aus dem Heißwasserausgang untersucht. In der Probe wurden 10 $\mu\text{g/kg}$ Pb bestimmt. Zwar überschreitet dieser Wert den SRL der technischen Leitlinie nicht, jedoch würde der Verbraucher dieses Wasser ohne eine eventuell mögliche Filterung durch den Kaffee zu sich nehmen. In Hinblick auf eine Exposition durch die Freisetzung von Metallen aus den Maschinen sollten diesbezüglich weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Der britische Verband der Getränke - Industrie (Beverage Standards Association; BSA) führt in einer Stellungnahme aus, dass in Kaffeemaschinen eine Kombination von Faktoren zu einer Freisetzung von Pb in das Wasser führen kann. Als Faktoren werden das Alter der Maschinen, die verbauten Rohrleitungen in den Gebäuden und der pH-Wert des Wassers aufgeführt (BSA 2011).

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die für die Untersuchungen notwendigen Quantifizierungsmethoden mit den Matrices Prüfwasser und Espresso konnten für insgesamt 18 Metalle erfolgreich validiert und die entsprechenden analytischen Leistungskriterien beschrieben werden. Die Wiederfindungen für Pb liegen in beiden Matrices in einem Bereich von 97 bis 105 % mit einer Wiederhol- und Vergleichspräzision unter 1,4 %. Die Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze der Matrices sind für das Prüfwasser bei 0,005 µg/kg (NG) und 0,2 µg/kg (BG) und für Espresso bei 0,2 µg/kg (NG) und 0,7 µg/kg (BG).

Basierend auf den validierten Quantifizierungsmethoden wurde die Freisetzung von Metallen aus drei Espresso-Siebträgermaschinen, drei Kaffeepadmaschinen und zwei Kapselmaschinen untersucht. Die Untersuchungsergebnisse der Kaffee- und Esspressomaschinen für den Hausgebrauch zeigen, dass die Metallfreisetzung der verschiedenen Typen von Maschinen als auch innerhalb der Maschinentypen variieren. Kritische Freisetzungen von Pb über den gesamten Zeitraum der Beprobung wurden nur für ein Modell der Espresso-Siebträgermaschinen bestimmt. Für ein weiteres Modell der Espresso-Siebträger und ein Modell der Kaffeepadmaschinen wurden nach dem Entkalkungsvorgang stark erhöhte Freisetzungen von Pb (1500 µg/kg) und Ni (780 µg/kg) über dem SRL quantifiziert. Eine Erhöhung der Metalllöslichkeit nach dem Entkalkungsvorgang konnte für alle Maschinen nachgewiesen werden. Das Vorheizen der Espresso-Siebträgermaschinen sowie zusätzliche Spülvorgänge für alle Maschinentypen nach mehreren Tagen Nicht-Benutzung und dem Entkalkungsvorgang konnte als eine Möglichkeit, die Aufnahme von Metallabgaben aus den Maschinen zu reduzieren, beschrieben werden. Für ein Modell der Kaffeepadmaschinen wurde das Spülen der Maschine nach 3 Tagen Nicht-Benutzung vom Hersteller empfohlen. Für die Gewährleistung einer gesundheitlich unbedenklichen Zubereitung von Kaffee- oder Espressogetränken sollten die Hersteller der Maschinen Optimierungen hinsichtlich zusätzlicher oder automatischer Spülvorgänge prüfen.

Die Untersuchungsergebnisse der vorliegenden Arbeit umfassen die Freisetzungen von Metallen aus fabrikneuen Kaffee- und Esspressomaschinen sowie nach einem Entkalkungsvorgang. Die Ergebnisse der Freisetzungen nach dem Entkalkungsprozess zeigen, dass Beprobungen der ersten Ausgaben der Maschinen nicht genügend Aussagekraft besitzen, im Zusammenhang mit der vorhersehbaren langjährigen Nutzungsdauer dieser Geräte.

Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Befunde zeigen, dass für die Beurteilung von Nutzungsdauern über mehrere Jahre hinweg weitere Daten erhoben werden sollten. Die Reinigungen und Entkalkung der Geräte sollte obligatorisch in den Produkttests integriert werden, um die Konformität der Produkte zu belegen. Damit wird dem vorhersehbaren Verhalten der Verbraucher entsprechenden Reinigungen und Entkalkungen durchzuführen Rechnung getragen, da dieses entsprechen der Bedienungsanleitungen der Gerätehersteller vorgeschrieben ist.

Ein Nachweis für die von TOKIMOTO *et al.* (2005) und IMPELLITTERI *et al.* (2000) beschriebene Retention von Bleiionen durch Adsorption am Kaffeepulver konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit weder für die Espresso-Proben aus den Espresso-Siebträgermaschinen für den Hausgebrauch noch aus den gastronomischen Einrichtungen erbracht werden. Die Untersuchungen der Espresso-Proben zeigen, dass auch unter Verwendung von espressopulver ein Teil, der aus den espressomaschinen freigesetzten Blei- und Chromionen im Espressogetränk (Pb: 50 µg/kg, Cr: 20 µg/kg), eindeutig auf die Maschinen zurückzuführen ist.

Die Untersuchungsergebnisse der Beprobung von Espresso-Siebträgermaschinen in gastronomischen Einrichtungen stützen die Ergebnisse der Maschinen für den Hausgebrauch. Besonders hohe Freisetzungen wurden für Pb (31 µg/kg) quantifiziert. Ferner konnten ähnlich den Ergebnissen der Freisetzungsuntersuchungen signifikante Unterschiede zwischen den in der Gastronomie verwendeten Espresso-Siebträgermaschinen nachgewiesen werden. In den Probelösungen weitestgehend ohne espressopulver konnten für einige Maschinen höhere Konzentrationen (Pb: 14,2-31,2 µg/kg) als in der Espresso-Probe (Pb: 10,9-23,4 µg/kg) detektiert werden. Für andere Maschinen hingegen wurde das gegenteilige Ergebnis von höheren Konzentrationen im Espresso (Pb: 6,10-31,2 µg/kg) als in der Lösung ohne espressopulver (Pb: 3,13-4,90 µg/kg) bestimmt. Aufgrund der eindeutigen Freisetzungen von Metallen aus den Maschinen und den nicht repräsentativen Ergebnissen einer möglichen Retention durch das espressopulver müssten für eine Expositionsabschätzung bezüglich der Metallabgaben aus espressomaschinen in den verzehrsfähigen Espresso weitere Daten generiert werden.

Die oben beschriebenen Ergebnisse belegen, die Metallabgaben aus den Kaffee- und espressomaschinen in das lebensmittelsimulanz (Prüfwasser) bzw. das üblicherweise genutzte Trinkwasser bis in das verzehrsfähige Lebensmittel.

Durch den Einsatz geeigneter Werkstoffe und Konstruktionen können die Freisetzen so gering wie möglich gehalten werden. Die dargelegte technische Vermeidbarkeit sollte von den Herstellern der Geräte berücksichtigt werden. Sowohl die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit als auch die Untersuchungsergebnisse der CVUA Stuttgart verdeutlichen, dass zusätzliche Spülvorgänge bzw. Vorheizperioden die Aufnahme der freigesetzten Metalle aus den Maschinen reduzieren können. Der Verbraucher sollte deswegen die beschriebenen Empfehlungen für die Nutzung von Kaffee- und Espressomaschinen in Haushalten grundsätzlich berücksichtigen.

-

Verzeichnisse

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Aufbau der Kaffeepadmaschine Philips Senseo (Kress 2013)	22
Abbildung 2: Brühkopf einer Espresso-Siebträgermaschine (Tsantidis 2008)	23
Abbildung 3: Hauptelemente einer Espresso-Siebträgermaschine am Beispiel von Bazzar A3 Livello S (Tsantidis 2008)	24
Abbildung 4: Massiv verkalkter Heizstab mit verfärbten Entkalkerresten (links), Kalk frisst sich durch Lötstelle am Kessel, mit Resten von der vergeblichen Entkalkung (Tsantidis 2008)	25
Abbildung 5: Induktiv gekoppeltes Hochfrequenzplasma (nach Broekaert 1990)	27
Abbildung 6: ICP-Massenspektrometer (nach Broekaert 1990)	29
Abbildung 7: Für die Untersuchungen herangezogene Modelle der Espresso-Siebträgermaschinen ES 1 (links), ES 2 (Mitte) und ES 3 (rechts)	30
Abbildung 8: Für die Untersuchungen herangezogene Modelle der Kaffeepadmaschinen KP 1 (links), KP 2 (Mitte) und KP 3 (rechts)	30
Abbildung 9: Für die Untersuchungen herangezogene Modelle der Kapselmaschinen KM 1 (links) und KM 2 (rechts)	31
Abbildung 10: Maximal freigesetzte Konzentrationen in $\mu\text{g/kg}$ von As, Cr, Ni und Pb für Espresso-Siebträgermaschinen (ES), Kaffeepadmaschinen (KP) und Kapselmaschinen (KM)	48
Abbildung 11: Konzentrationsverlauf von freigesetztem Pb in $\mu\text{g/kg}$ aus dem Espresso-Siebträger Modell ES 1 über den gesamten Beprobungszeitraum. Die rote Linie markiert den SRL.	49
Abbildung 12: Konzentrationsverlauf von freigesetztem Tl in ng/kg aus dem Espresso-Siebträger Modell ES 1 über den gesamten Beprobungszeitraum. Die rote Linie markiert den SRL.	50
Abbildung 13: Konzentrationsverlauf von freigesetztem Pb in $\mu\text{g/kg}$ aus dem Espresso-Siebträger Modell ES 2 für die Probenahme nach der Entkalkung. Die rote Linie markiert den SRL.	51
Abbildung 14: Konzentrationsverlauf von freigesetztem Ni in $\mu\text{g/kg}$ aus der Kaffeepadmaschine Modell ES 3 über den Beprobungszeitraum nach der Entkalkung. Die rote Linie markiert den SRL.	53

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Freisetzungsgrenzwerte für Metalle und Legierungsbestandteile	13
Tabelle 2: Freisetzungsgrenzwerte für Metalle als Kontaminanten und Verunreinigungen	13
Tabelle 3: Hauptbestandteile von Espresso und filtriertem Kaffeeaufguss*	21
Tabelle 4: Zusammenstellung von erreichbaren Nachweisgrenzen mit einem Hexapol-Kollisionszellen ICP-MS System nach Feldmann <i>et al.</i> 1999	29
Tabelle 5: Zusammenstellung des bezogenen Probenmaterials aus den Gastronomieeinrichtungen	31
Tabelle 6: Chemikalien	32
Tabelle 7: Verbrauchsmaterialien	32
Tabelle 8: ICP-MS und Autosampler	32
Tabelle 9: Einzel- und Multielementstandards sowie interne Standards	33
Tabelle 10: Genutzte Kleingeräte	34
Tabelle 11: Temperaturprogramm für den Mikrowellenaufschluss	36
Tabelle 12: Arbeitsbereich, gemessene Isotope und Zuordnung der internen Standards (ITSD)	37
Tabelle 13: Konzentrationen der Kalibrierreihe für die 21 Elemente [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	38
Tabelle 14: Akzeptierte mittlere Wiederfindungen für quantitative Methoden nach CEN TS 15356	42
Tabelle 15: Zusammenfassung der Ergebnisse der Validierung für die Matrix Prüfwasser	43
Tabelle 16: Zusammenfassung der Ergebnisse der Validierung für die Matrix Espresso	45
Tabelle 17: Metallgehalte in dem untersuchten espressopulver ($n = 3$; Variationskoeffizient in Klammern [%])	56
Tabelle 18: Berechnete theoretische Maximal-Konzentrationen der Metalle im Espresso (7 g der Metallgehalte aus espressopulver siehe Tab. 16 in 35 mL)	57
Tabelle 19: Konzentrationen der untersuchten Metalle in der ersten espressoprobe von Modell ES 1 und deren auf die maximal aus dem espressopulver extrahierbare Konzentration bezogene prozentuale Anteil ($n = 3$; Variationskoeffizient [%] in Klammern)	58
Tabelle 20: Konzentrationen von Co, Ni und Pb [$\mu\text{g}/\text{kg}$] in den Proben ohne espressopulver der Gastronomiebetriebe ($n=1$)	61
Tabelle 21: Konzentrationen von Co, Ni und Pb [$\mu\text{g}/\text{kg}$] in den espressoproben der Gastronomiebetriebe ($n=2$)	62
Tabelle 22: Ergebnisse der Freisetzungsversuche von Espresso-Siebträger Modell ES 1 – Teil 1	78
Tabelle 23: Ergebnisse der Freisetzungsversuche von Espresso-Siebträger Modell ES 1 – Teil 2	79
Tabelle 24: Ergebnisse der Freisetzungsversuche von Espresso-Siebträger Modell ES 2 – Teil 1	79
Tabelle 25: Ergebnisse der Freisetzungsversuche von Espresso-Siebträger Modell ES 2 – Teil 2	81
Tabelle 26: Ergebnisse der Freisetzungsversuche von Espresso-Siebträger Modell ES 3 – Teil 1	82
Tabelle 27: Ergebnisse der Freisetzungsversuche von Espresso-Siebträger Modell ES 3 – Teil 2	83
Tabelle 28: Ergebnisse der Freisetzungsversuche von Kaffeepadmaschine Modell KP 1 – Teil 1	84

Tabelle 29: Ergebnisse der Freisetzungsversuche von Kaffeepadmaschine Modell KP 1 – Teil 2	85
Tabelle 30: Ergebnisse der Freisetzungsversuche von Kaffeepadmaschine Modell KP 2 – Teil 1	86
Tabelle 31: Ergebnisse der Freisetzungsversuche von Kaffeepadmaschine Modell KP 2- Teil 2	87
Tabelle 32: Ergebnisse der Freisetzungsversuche von Kaffeepadmaschine Modell KP 3 – Teil 1	88
Tabelle 33: Ergebnisse der Freisetzungsversuche von Kaffeepadmaschine Modell KP 3 – Teil 2	89
Tabelle 34: Ergebnisse der Freisetzungsversuche von Kapselmaschine Modell KM 1	90
Tabelle 35: Ergebnisse der Freisetzungsversuche von Kapselmaschine Modell KM 2	91

Quellenverzeichnis

Bücher

- Belitz, H.-D.; Schieberle, P.; Grosch W.: Lehrbuch der Lebensmittelchemie. 6. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer. S. 432-439; 969-978. **2008**.
- Bock R.: Handbuch der analytisch- chemischen Aufschlussmethoden. 1. Aufl. Weinheim: WILEY-VCH. S. 13, 42-45. **2001**.
- Broekaert, J.: ICP-Massenspektrometrie, in: Borsdorf, R.; Fresenius, W.; Günzler, H.; Huber, W.; Keller, H.; Lüderwald, I.; Tölg, G.; Wisser, H. (Hrsg.): Analytiker-Taschenbuch: Band 9. Berlin, Heidelberg: Springer. S. 127-160. **1990**.
- Castle, L.: *Chemical migration into food: an overview*, in: Barnes, K. A.; Sinclair, C. R.; Watson, D. H.: Chemical migration and food contact materials. 1. Aufl. Cambridge: Woodhead Publishing Limited. S. 1-12, **2007**.
- Dunemann, L.: Mikrowellenaufschluß, in: Stoeppler, M. (Hrsg.): Probennahme und Aufschluss: Basis der Spurenanalytik. 1. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer. S. 139 f. **1994**.
- Ebermann, R.; Elmadfa, I.: Lehrbuch Lebensmittelchemie und Ernährung. 2. Aufl. Wien, New York: Springer. S. 117-142; 500-508. **2011**.
- Gobrecht J.: Werkstofftechnik – Metalle. 3. Aufl. München: Oldenbourg. S. 76. **2009**.
- Fehse, Wolter: Metalle, in: Kroh, L. W. (Hrsg.): Analytik von Bedarfsgegenständen. 1. Aufl. Hamburg: Behr. S. 241-282. **2007**.
- Hartwig, A.: Metalle, in: Vohr, H.- W. (Hrsg.): Toxikologie: Band 2: Toxikologie der Stoffe. Aufl. Weinheim: WILEY-VCH, S.1-31 .**2010**.
- Hornbogen, E.; Warlimont, H.: Metalle: Struktur und Eigenschaften der Metalle und Legierungen. 5. Aufl. Berlin, Heidelberg, New York: Springer. S. 1. **2006**.
- Kläntschi, N.; Lienemann, P.; Richner, P.; Vonmon, H.: Elementanalytik: instrumenteller Nachweis und Bestimmung von Elementen und deren Verbindungen. 1. Aufl. Berlin, Heidelberg, Oxford: Spektrum, Akademischer Verlag. S. 23-29, 129-145. **1996**.
- Kromidas, S.: Validierung in der Analytik. 1. Aufl. Weinheim: WILEY-VCH. **1999**.
- Lohs, K.; Elstner, P.; Stephan, U. (Hrsg.): Fachlexikon Toxikologie. 4. Aufl. Berlin: Springer, S. 313, 420 f., **2009**.
- Ohls, K.: Analytische Chemie: Entwicklung und Zukunft. 1. Aufl. Weinheim: WILEY-VCH. S. 11-17, 337-346. **2010**.

- Otto, M.: Analytische Chemie (Master). 4. Aufl. Weinheim: WILEY-VCH. S. 8. **2011**.
- Röhm, M.: Kaffee, in: Koolman, J.; Moeller, H.; Röhm, K.-H. (Hrsg.): Kaffee, Käse, Karies...: Biochemie im Alltag. 1. Aufl. Weinheim: WILEY-VCH, S. 78-99, **1998**.
- Schramel, P.: Anwendungen der ICP-MS für Spurenelementbestimmung in biologischen Materialien, in: Günzler, H.; Bahadir, A. M.; Borsdorf, R.; Danzer, K.; Fresenius W.; Galensa, R.; Huber, W.; Linscheid, M.; Lüderwald, I.; Schwedt, G.; Tölg, G.; Wissner, H.: Analytiker-Taschenbuch: Band 15. Berlin, Heidelberg, New York: Springer. S. 89-120. **1997**.
- Schwedt, G.: Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis. 2. Aufl. Weinheim: WILEY-VCH. S. 68-70; 331f. **2008**.
- Seidel, W. W.; Hahn, F.: Werkstofftechnik: Werkstoffe- Eigenschaften – Prüfung – Anwendung. 9. Aufl. München: Carl Hanser. S. 24. **2012**.
- Täufel; Ternes; Tunger; Zebel: Lebensmittel Lexikon A-K (Studienausgabe). 3. Aufl. Hamburg: Behr's Verlag. S. 718-720. **1993**.
- Thomas, R.: Practical Guide to ICP-MS. 3. Aufl. Boca Raton: CRC Press. **2013**.
- Tsantidis, D.: Faszination Espressomaschinen. 1. Aufl. Haar bei München: Franzis Verlag. **2008**.
- Whiteaker, R.: *Metal packaging and chemical migration into food*, in: Barnes, K. A.; Sinclair, C. R.; Watson, D. H.: Chemical migration and food contact materials. 1. Aufl. Cambridge: Woodhead Publishing Limited. S. 251-270, **2007**.

Zeitschriften

- Anderson, K. A.; Smith, B. W.: *Chemical Profiling to differentiate geographic growing Origins of Coffee*. Journal of Agriculture and Food Chemistry. 50: 2068-2075. **2002**.
- Ashu, A. A.; Chandravanshi, B. S.: *Concentration levels of metals in commercially available ethiopian roasted coffee powders and their infusions*. Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia. 25 (1): 11-24. **2011**.
- ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry: *Toxicological profile for nickel*. U.S. Department of Health and Human Service. Public Health Service. **2005**.
- Berg, T.; Petersen, A.; Pedersen, G. A.; Petersen, J.; Madsen, C.: *The release of nickel and other trace elements from electric kettles and coffee machines*. Food Additives and Contaminants. 17 (3): 189-196. **2000**.

- Butt, M. S.; Sultan T. M.: *Coffee and its consumption: Benefits and Risks*. Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 51: 363-373. **2011**. DOI: 10.1080/10408390903586412
- Coelho, I.; Gueifão, S.; Matos, A. S.; Roe, M.; Castanheira, I.: *Experimental approaches for the estimation of uncertainty in analysis of trace inorganic contaminants in foodstuff by ICP-MS*. Food Chemistry. 141: 604-611. **2013**.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.03.040>
- EFSA – European Food Safety Authority: *Opinion of the Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies on a request from the Commission related to the tolerable upper intake level of Nickel*. EFSA Journal. 146: 1-21. **2005**.
- EFSA – European Food Safety Authority: *Scientific Opinion on Lead in Food*. EFSA Journal. 8 (4): 1570. **2010**.
- Feldmann, I.; Jakubowski, N.; Thmas, C.; Stuewer, D.: *Application of a hexapol collision and reaction cell in ICP-MS: Part II: Analytical figures of merit and first applications*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry. 365: 422-428. **1999**.
- Fraňková, A.; Drábek, O.; Havlík, J.; Száková, J.; Vaněk, A.: *The effect of beverage preparation method on aluminium content in coffee infusions*. Journal of Inorganic Biochemistry. 103: 1480-1485. **2009**.
DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2009.06.012
- Grembecka, M.; Malinowska, E.; Szefer, P.: *Differentiation of market coffee and its infusions in view of their mineral composition*. Science of the Total Environment. 383: 59-69. **2007**.
DOI: 10.1016/j.scitotenv.2007.04.031
- Impellitteri, C. A.; Allenm H. E.; Lagos, G.; McLaughlin, M. J.: *Removal of soluble Cu and Pb by the automatic drip coffee brewing process: Application to risk assessment*. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal. 6 (2): 313-322. **2000**.
- Khan, N.; Jeong, I. S.; Hwang, I. M.; Kim, J. S.; Choi, S. H.; Nho, E. Y.; Choi, J. Y.; Kwak, B.-M.; Ahn, J.-H.; Yoon, T.; Kim, K. S.: *Method validation for simultaneous determination of chromium, molybdenun and selenium in infant formulas by ICP-OES and ICP-MS*. Food Chemistry. 141: 3566-3570. **2013**.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.06.034>
- Maciel, J. V.; Knorr, C. L.; Flores, E. M. M.; Müller, E. I.; Mesko, M. F.; Primel, E. G.; Duarte, F. A.: *Feasibility of microwave-induced combustion for trace element determination in Engraulis anchoita by ICP-MS*. Food Chemistry. 145: 927-931. **2014**.

- Mussatto, S.I.; Machado, E. M. S.; Martins, S.; Teixeira, J.A.: *Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues*. Food and Bioprocess Technology. 4: 661-672. **2011**.
DOI: 10.1007/s11947-011-0565-z
- Oliveira, M.; Casal, S.; Morais, S.; Alves, C.; Dias, F.; Ramos, S.; Mendes, E.; Delerue- Matos, S.; Beatriz Oliveira, M. P. P.: *Intra- and interspecific mineral composition variability of commercial instant coffees and coffee substitutes: Contribution to mineral intake*. Food Chemistry. 130: 702-709. **2012**.
DOI: 10.1016/j.foodchem.2011.07.113
- Pohl, P.; Stelmach, E.; Welna, M.; Szymczycha-Madeja, A.: *Determination of the elemental composition of Coffee using instrumental methods*. Food Analytical Methods. 6 (2): 598-613. **2013**.
DOI: 10.1007/s12161-012-9467-6
- Rose, M.; Baxter, M.; Brereton, N.; Baskaran, C.: *Dietary exposure to metals and other elements in the 2006 UK Total Diet Study and some trends over the last 30 years*. Food Additives and Contaminants. 27 (10): 1380-1404. **2010**.
DOI: 10.1080/19440049.2010.496794
- Santos, E. E.; Lauria, D. C.; Porto da Silveira, C. L.: *Assessment of daily intake of trace elements due to consumption of foodstuffs by adult inhabitants of Rio de Janeiro city*. Science of the Total Environment. 327: 69-79. **2004**.
DOI: 10.1016/j.scitotenv.2004.01.016
- Stelmach E.; Pohl, P.; Szymczycha-Madeja, A.: *The suitability of the simplified method of the analysis of coffee infusions on the content of Ca, Cu, Fe, Mg, Mn and Zn and the study of the effect of preparation conditions on the leachability of elements into the coffee brew*. Food Chemistry. 141: 1956-1961. **2013**.
- Tagliaferro, F. S.; De Nadai Fernandes, E.A.; Bacchi, M. A.; Bode, P.; Joacir De França, E.: *Can impurities from soil-contaminated coffees reach up the cup?*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 271 (2): 371-375. **2007**.
- Tokimoto, T.; Kawasaki, N.; Nakamura, T.; Akutagawa, J.; Tanada, S.: *Removal of lead ions in drinking water by coffee grounds as vegetable biomass*. Journal of Colloid and Interface Science. 281: 56-61. **2005**.

Internet

BfR – Bundesinstitut für Risikobewertung: Qualitätsmanagement. **2013**, 19.10.2013.
<http://www.bfr.bund.de/de/qualitaetsmanagement-70191.html>.

BSA – Beverage Standards Association: *Technical Bulletin - Possible lead contamination of water from coffee machines*. **07.03.2011**, 03.11.2013.
<http://www.beveragestandardsassociation.co.uk/Technical-Bulletin---Possible-lead-contamination-of-water-from-coffee-machines>.

Chemgapedia; Wiley Service Information: Korrosion. 1999-**2013**. 22.10.2013.
http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap_11/vlus/korrosion.vlu.html.

Chempage; Müller, M.: Korrosion von Metallen. 2001-**2005**. 22.10.2013.
<http://www.chempage.de/theorie/korrvmets.htm>.

CVUA Stuttgart - Chemischen und Veterinäruntersuchungsamt Stuttgart: CVUA Stuttgart ermittelt erhöhte Blei- und Nickelabgabe durch diverse Kaffee- und Espressovollautomaten. **10.10.2007**, 14.03.2013.
http://www.cvuas.de/pub/beitrag.asp?subid=1&Thema_ID=3&ID=710&Pdf=No.

CVUA Stuttgart - Chemischen und Veterinäruntersuchungsamt Stuttgart: Aktuelle Untersuchungen belegen: die Blei- und Nickelabgabe von Kaffee- und Espressovollautomaten wurde gesenkt. **03.08.2012**. 14.03.2013.
http://www.cvuas.de/pub/beitrag.asp?subid=1&Thema_ID=3&ID=1559&Pdf=No.

EFSA – European Food Safety Authority: Metalle als Schadstoffe. **20.12.2012**. 10.10.2013. <http://www.efsa.europa.eu/de/topics/topic/metals.htm>.

EFSA - European Food Safety Authority: Lebensmittelkontaktmaterialien. **25.07.2013**. 10.10.2013.
<http://www.efsa.europa.eu/de/topics/topic/foodcontactmaterials.htm>.

Europäische Kommission: *References of the European and National Legislations*. 13.05.**2013**, 01.11.2013.
http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/foodcontact/docs/ReferencesEurNatLeg_20091026.pdf.

ICO – International Coffee Organization: Exporting Countries: Total Production 2007-2012. **07.2013**. 02.10.2013. <http://www.ico.org/prices/po.htm>.

Kaffeewiki.de: Graef ES 90. 31.10.**2013**. 01.11.2013.
http://www.kaffeewiki.de/index.php?title=Graef_ES90.

Kaffeezentrale DE GmbH: Die Mokka-Kanne – der espressokocher. **02.10.2013**.

<https://www.kaffeezentrale.de/service/kaffeezubereitung/zubereitung-mit-druck/moka-kanne/>.

Kaffeezentrale DE GmbH: Türkischer Mokka. **02.10.2013**.

<https://www.kaffeezentrale.de/service/kaffeezubereitung/ohne-druck/tuerkischer-mokka/>.

Kress, S.; Kaffeepad Ratgeber: Kaffeepadmaschine. **2013**, 01.11.2013.

<http://www.kaffeepad-ratgeber.de/kaffeepadmaschine/>.

Römpf: Thieme Römpf Online: nichtrostende Stähle. **02.2002**, 18.10.2013,

<http://www.roempf.com/prod/>.

Römpf: Thieme Römpf Online; Brehm, I.: Massenspektrometrie. **05.2004**, 27.09.2013.

<http://www.roempf.com/prod/>.

Römpf: Thieme Römpf Online; Holze, R.; Beutner, K.: Korrosion. **07.2013**, 18.10.2013.

<http://www.roempf.com/prod/>.

Römpf: Thieme Römpf Online, Holze, R.; Kaiser, W.-D.: Lochkorrosion. **07.2013**.

22.10.13. <http://www.roempf.com/prod/>.

Römpf: Thieme Römpf Online; Martens, H.; Sitzmann, H.: Metalle. **02.2013**. 02.10.2013.

<http://www.roempf.com/prod/>.

Römpf: Thieme Römpf Online; Holze, R.: Mikrowellen. **08.2010**. 20.09.2013.

<http://www.roempf.com/prod/>.

Scheffold, M.; Kaffeenuel.de: Technik der espressomaschine. **2006**. 01.11.2013.

http://www.kaffeenuel.de/Espressomaschinentchnik:_:195.html#index195.

Testsieger.de: Krups EA 8000. **2013**, 01.11.2013.

<http://www.testsieger.de/testberichte/krups-ea-8000.html>.

Wikipedia: Kaffeepad. 25.10.2013. 01.11.2013.

<http://de.wikipedia.org/wiki/Kaffeepad>.

Wikipedia: Portionskaffeemaschine. 19.10.2013, 01.11.2013.

<http://de.wikipedia.org/wiki/Kaffeesystem>.

Sonstige

BfR – Bundesinstitut für Risikobewertung: Itter, H.; Pabel, U.: Toxikologie von Blei, Kupfer und Zink. Präsentation zum Symposium „Alles Wild?“, **18.03.2013**, 14.10.2013. <http://www.bfr.bund.de/cm/343/toxikologie-von-blei-kupfer-und-zink.pdf>

BfR – Bundesinstitut für Risikobewertung: Kontaktallergene in Spielzeug: Gesundheitliche Bewertung von Nickel und Duftstoffen. Stellungnahme Nr. 010/2012 vom **11.04.2012**, 02.10.2013.

<http://www.bfr.bund.de/cm/343/kontaktallergene-in-spielzeug-gesundheitliche-bewertung-von-nickel-und-duftstoffen.pdf>.

BfR – Bundesinstitut für Risikobewertung: Blei und Cadmium aus Keramik. Stellungnahme Nr. 023/2005 vom **26.03.2004**., 14.10.2013.

http://www.bfr.bund.de/cm/343/blei_und_cadmium_aus_keramik.pdf

EUR 23814 EN: JRC Scientific and Technical Reports: *Guidelines on testing conditions for articles in contact with foodstuffs (with focus on kitchenware)*. A CRL-NRL-FCM Publication, 1. Aufl. Luxemburg: Office for Official Publications of the European Communities. **2009**.

EUR 24105 EN: JRC Scientific and Technical Reports: *Guidelines for performance criteria and validation procedures of analytical methods used in controls of food contact materials*. 1 Aufl. Luxemburg: Office for Official Publications of the European Communities. **2009**.

Kappenstein, O.: Persönliche Mitteilung über bisherige Untersuchungen zu Kaffee- und Espressomaschinen. **04.03.2013** 10.00 – 11.30 Uhr Berlin, Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR).

Pröfrock, D.: Dissertation: Entwicklung und Einsatz von Kopplungstechniken zwischen Kollisionszellen Plasmamassenspektrometrie und elektrophoretischen bzw. chromatographischen Trennverfahren zur heteroelementspezifischen Detektion von umwelt- und biologisch relevanten Substanzen. Universität Lüneburg. **25.05.2005**.

P-SC-EMB - Committee of Experts on packaging materials for food and pharmaceutical products: *Technical Guide on Metals and Alloys used in food contact materials and articles: A practical guide for manufactures and regulators*. 1. Aufl. **2013**.

WHO – World Health Organization: Guidelines for drinking-water quality. **2011**.

Normen

CEN TS 15356-1:**2006**: *Validation and interpretation of analytical methods, migration testing and analytical data for materials and articles in contact with food – Part 1: general considerations*.

DIN 32645:**2008-11**: Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung

- DIN 10531:**2011-06**: Lebensmittelhygiene – Herstellung und Abgabe von Heißgetränken aus Heißgetränkebereitern – Hygieneanforderungen, Migrationsprüfung
- DIN 10792:**2012-08**: Untersuchung von Kaffee und Kaffee-Erzeugnissen – Zubereitung eines Kaffeegetränkes für analytische Zwecke
- DIN EN ISO 17294-1:**2006**: Wasserbeschaffenheit – Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) – Teil 1: Allgemeine Anleitung (ISO 17294-1:2004)

Gesetze, Verordnungen und Richtlinien

- Gesetz über die Umweltverträglichkeit von Wasch- und Reinigungsmitteln (Wasch- und Reinigungsmittelgesetz – WRMG)
- Richtlinie 82/711/EWG des Rates vom 18. Oktober 1982 über die Grundregeln für die Ermittlung der Migration aus Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen
- Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch
- Verordnung (EG) Nr. 1935/2004 des europäischen Parlaments und des Rates vom 27. Oktober 2004 über Materialien und Gegenstände, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen und zur Aufhebung der Richtlinien 80/590/EWG und 89/109/EWG
- Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 der Kommission vom 19. Dezember 2006 zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln
- Verordnung (EG) Nr. 2023/2006 der Kommission vom 22. Dezember 2006 über gute Herstellpraxis für Materialien und Gegenstände, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen
- Verordnung (EG) Nr. 450/2009 der Kommission vom 29. Mai 2009 über aktive und intelligente Materialien und Gegenstände, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen
- Verordnung (EG) Nr. 11/2011 der Kommission vom 14. Januar 2011 über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen
- Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV 2001)

Anhang

Probenahmeprotokoll Nr. K- ____

Datum: _____ Uhrzeit: _____

Name des Betriebs / der Filiale / des Automaten: _____

Adresse / Standort: _____

GPS: _____

Fabrikat der Kaffeemaschine: _____

in Gebrauch seit: _____

Wasseranschluss: ☐ direkter Anschluss
☐ Wasserfilter, Fabrikat: _____

Proben

Espressospezialität: _____

Espressosorte: _____

Bezeichnung	Anzahl	Kennung
Espressospezialität		K-____ - _____ K-____ - _____ K-____ - _____
Espressospezialität ohne Espressopulver		K-____ - _____ K-____ - _____ K-____ - _____
Portion Espressopulver		K-____ - _____ K-____ - _____ K-____ - _____
Leitungswasser		K-____ - _____ K-____ - _____ K-____ - _____
		K-____ - _____ K-____ - _____ K-____ - _____

Probennehmerin: _____

Unterschrift

Tabelle 22: Ergebnisse der Freisetzungsversuche von Espresso-Siebträger Modell ES 1 – Teil 1

Datum	Grenzwert Experiment	Pb [ng/kg]	Tl [ng/kg]	Cd [ng/kg]	Ni [µg/kg]	Zn [µg/kg]	As [ng/kg]	Mn [µg/kg]	Cr [µg/kg]	Al [µg/kg]	Mo [µg/kg]	Ba [µg/kg]
21.05.13	Vorheizen	23319	78	388	17	255	88	154	40	*	*	17
	Tasse 1	20518	61	269	*	*	41	*	< BG	121	*	29
	Tasse 2	14197	12	154	*	*	*	*	< BG	*	*	*
	Tasse 3	16513	9	145	*	*	*	< BG	< BG	*	*	*
	Tasse 4	13215	8	111	*	*	*	< BG	< BG	*	*	*
23.05.13	Tasse 5	12356	7	91	*	*	*	< BG	< BG	*	*	*
	Vorheizen	15605	59	378	17	285	34	116	*	*	5	22
	Tasse 1	10847	12	185	8,7	*	*	*	*	*	*	14
	Tasse 2	11351	6,7	164	4,4	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 3	11997	5,0	170	*	*	*	*	*	233	*	*
24.05.13	Tasse 4	11341	3,7	126	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 5	11145	4,0	116	*	*	*	*	*	*	*	*
	Vorheizen	24773	27	293	12	361	*	105	11	*	2,9	*
	Tasse 1	13856	13	137	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 2	15203	3,9	99	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 3	15674	4,1	77	*	213	*	*	*	*	*	*
	Tasse 4	12413	4,7	83	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 5	10262	2,9	57	*	*	*	*	*	*	*	*

* Die Auswertung freigesetzter Metalle erfolgte in Bezug auf die SRL der technischen Leitlinie für metallische LKM, diesbezüglich werden nur relevante Konzentrationen aufgeführt.

Tabelle 23: Ergebnisse der Freisetzungsversuche von Espresso-Siebträger Modell ES 1 – Teil 2

Datum	Grenzwert Experiment	Pb [ng/kg] 10000	Tl [ng/kg] 100	Cd [ng/kg] 5000	Ni [µg/kg] 140	Zn [µg/kg] 5000	As [ng/kg] 2000	Mn [µg/kg] 1800	Cr [µg/kg] 250	Al [µg/kg] 5000	Ba [µg/kg] 1200	Cu [µg/kg] 4000	Sb [µg/kg] 40	Co [ng/kg] 20000
Spülung n.E.	Spülung 1/2	87631	8	306	11	2562	195		16	188	*	774	2,3	*
	Spülung 3/4	9243	*	*	< BG	312	*	*	12	*	*	*	*	*
19.06.13	Spülung 5	5889	*	*	< BG	239	*	*	14	< BG	*	*	*	*
28.06.13	Vorheizen	261623	141	1788	50	5810	415	887	29	1640	91	1450	1,8	901
	Tasse 1	43783	28	102	7	537	88	119	*	203	*	193	*	< BG
	Tasse 2	27144	12	46	*	437	*	*	< BG	*	*	111	*	< BG
	Tasse 3	34790	15	66	*	504	*	*	< BG	130	*	119	*	< BG
	Tasse 4	18052	7	36	*	284	*	*	< BG	*	*	62	*	< BG
	Tasse 5	17448	5	*	*	251	*	*	*	417	*	202	*	*
01.07.13	Vorheizen	33373	47	358	7	728	87	183	*	235	*	87	*	*
	Tasse 1	16757	12	76	*	244	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 2	16569	8	58	< BG	225	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 3	14868	3	39	< BG	213	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 4	13257	6	41	< BG	211	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 5	10803	*	24	< BG	154	*	*	*	*	*	*	*	*
02.07.13	Vorheizen	21601	20	170	*	646	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 1	21469	10	83	*	371	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 2	8492	*	*	*	152	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 3	8097	*	*	*	142	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 4	7661	*	*	*	138	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 5	7756	*	*	*	140	*	*	*	*	*	*	*	*

* Die Auswertung freigesetzter Metalle erfolgte in Bezug auf die SRL der technischen Leitlinie für metallische LKM, diesbezüglich werden nur relevante Konzentrationen aufgeführt.

Tabelle 24: Ergebnisse der Freisetzungsversuche von Espresso-Siebträger Modell ES 2 Teil 1

<i>Datum</i>	<i>Grenzwert Experiment</i>	<i>Pb [ng/kg]</i> 10000	<i>Tl [ng/kg]</i> 100	<i>As [ng/kg]</i> 2000	<i>Ni [µg/kg]</i> 140	<i>Mn [µg/kg]</i> 1800	<i>Co [ng/kg]</i> 20000
23.05.13	Tasse 1	543	5	132	18	*	587
	Tasse 2	429	3	36	4,08	*	*
	Tasse 3	267	2,0	37	*	*	*
	Tasse 4	179	1,5	38	*	*	*
	Tasse 5	231	1,3	39	*	*	*
	Tasse 1	344	7,0	40	6,45	80	*
	Tasse 2	337	1,9	41	*	*	*
	Tasse 3	186	*	42	*	*	*
	Tasse 4	278	*	43	*	*	*
	Tasse 5	130	*	*	*	*	*
24.05.13	Tasse 1	188	7,7	*	17	84	659
	Tasse 2	99	*	72	5,27	*	*
	Tasse 3	131	*	*	*	*	*
	Tasse 4	170	*	*	*	*	*
	Tasse 5	178	*	*	*	*	*
28.05.13	Tasse 1	63	*	*	*	*	*
	Tasse 2	62	2,1	*	4,9	*	*
	Tasse 3	85	2,69	*	*	45	*
	Tasse 4	11	*	*	*	*	*
	Tasse 5	*	*	*	*	*	*

* Die Auswertung freigesetzter Metalle erfolgte in Bezug auf die SRL der technischen Leitlinie für metallische LKM, diesbezüglich werden nur relevante Konzentrationen aufgeführt.

Tabelle 25: Ergebnisse der Freisetzungsversuche von Espresso-Siebträger Modell ES 2 – Teil 2

Datum	Grenzwert Experiment	Pb [ng/kg]	Tl [ng/kg]	As [ng/kg]	Ni [µg/kg]	Mn [µg/kg]	Co [ng/kg]	Cr [µg/kg]	Al [µg/kg]	V [µg/kg]	Fe [µg/kg]	Zn [µg/kg]	Mo [µg/kg]	Cd [ng/kg]	Sb [µg/kg]	Sn [µg/kg]	Cu [µg/kg]
19.06.13	Spülung n.E.	34679	*	59	6	*	*	9	*	*	*	*	*	*	*	*	*
26.06.13	Tasse 1	1583155	109	1299	578	3598	8644	653	572	7,1	8986	9215	11	343	141	192	228
	Tasse 2	131863	7	194	71	222	1433	139	*	0,97	1330	1134	*	*	*	*	200
	Tasse 3	29296	*	84	14	*	*	26	*	*	*	247	*	*	*	*	109
	Tasse 4	18058	*	*	12	*	*	20	*	*	*	158	*	*	*	*	81
	Tasse 5	6166	*	*	8	*	*	15 2	*	*	*	*	*	*	*	*	*
27.06.13	Tasse 1	48441	3,4	198	102	*	1873	76	*	*	1758	1151	2,8	*	*	*	126
	Tasse 2	15023	*	*	10	*	< BG	14	*	*	51	*	*	*	*	*	79
	Tasse 3	7389	*	*	*	*	< BG	9	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 4	4894	*	*	*	*	< BG	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 5	3668	*	*	*	*	< BG	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
28.06.13	Tasse 1	53656	4	1721	35	*	899	39	*	*	722	856	*	*	*	*	102
	Tasse 2	14720	*	132	*	*	< BG	7	*	*	< BG	*	*	*	*	*	57
	Tasse 3	7358	*	36	*	*	< BG	*	*	*	< BG	*	*	*	*	*	*
	Tasse 4	3067	*	37	*	*	< BG	*	*	*	< BG	*	*	*	*	*	80
	Tasse 5	1872	*	38	< BG	*	< BG	*	*	*	< BG	*	*	*	*	*	*

* Die Auswertung freigesetzter Metalle erfolgte in Bezug auf die SRL der technischen Leitlinie für metallische LKM, diesbezüglich werden nur relevante Konzentrationen aufgeführt.

Tabelle 26: Ergebnisse der Freisetzungsversuche von Espresso-Siebträger Modell ES 3 – Teil 1

Datum	Grenzwert Experiment	Pb [ng/kg] 10000	Tl [ng/kg] 100	Zn [µg/kg] 5000	Li [µg/kg] 48	Cu [µg/kg] 4000	Mn [µg/kg] 1800	As [ng/kg] 2000
03.05.13	Spülung	22	15,6	769	2,55	75	62	60
	Tasse 1	15	9,5	523	*	*	*	*
	Tasse 2	14	6,92	418	*	*	*	*
	Tasse 3	14,5	5,6	381	*	*	*	*
	Tasse 4	12,4	4,7	357	*	*	*	*
21.05.13	Tasse 5	13,5	3,7	334	*	*	*	*
	Vorheizen	267	14,6	1293	1,7	79	*	*
	Tasse 1	213	9,4	891	*	*	*	*
	Tasse 2	137	7,2	662	*	*	*	*
	Tasse 3	124	5,2	528	*	*	*	*
22.05.13	Tasse 4	118	4,6	460	*	*	*	*
	Tasse 5	113	3,6	400	*	*	*	*
	Vorheizen	189	7,1	758	1,55	*	*	*
	Tasse 1	197	6,0	584	*	*	*	*
	Tasse 2	201	4,5	478	*	*	*	*
	Tasse 3	199	3,9	400	*	*	*	*
	Tasse 4	177	3,8	384	*	*	*	*
	Tasse 5	178	3,4	358	*	*	*	*

* Die Auswertung freigesetzter Metalle erfolgte in Bezug auf die SRL der technischen Leitlinie für metallische LKM, diesbezüglich werden nur relevante Konzentrationen aufgeführt.

Tabelle 27: Ergebnisse der Freisetzungsversuche von Espresso-Siebträger Modell ES 3- Teil 2

Datum	Grenzwert Experiment	Pb [nb/kg]	Tl [ng/kg]	Zn [µg/kg]	Cu [µg/kg]	Mn [µg/kg]	As [ng/kg]	Cr [µg/kg]	Co [ng/kg]	Ni [µg/kg]	Mo [µg/kg]	Cd [ng/kg]	Fe [µg/kg]	V [µg/kg]	Sn [µg/kg]
14.06.13	Spülung 1	678	6	6645	622	59	435	397	2840	171	11	82	2095	1,3	*
Spülung. n.E.	Spülung 2	93	*	553	161	*	89	15	< BG	8	3	*	< BG	*	266
26.06.13	Vorheizen	*	46	4433	75	216	104	16		9	32	71	*	*	*
	Tasse 1	*	31	1152	*	170	98	16		7	27	*	*	*	*
	Tasse 2	*	*	737	*	133	94	14		6	22	*	*	*	*
	Tasse 3	*	*	573	*	110	75	12		5	18	*	*	*	*
	Tasse 4	*	*	460	*	98	*	10			15	*	*	*	*
	Tasse 5	*	*	466	*	84	59	28		10	13	*	*	*	*
27.06.13	Vorheizen	*	23	1485	*	138	49	8,8		6,8	17	50	*	*	*
	Tasse 1	*	17	1090	*	109	85	9		6,2	14	39	*	*	*
	Tasse 2	*	14	851	*	83	74	*	*	*	12	32	*	*	*
	Tasse 3	*	14	734	*	72	52	*	*	*	10	30	*	*	*
	Tasse 4	*	12	624	*	61	*	8	*	*	9	22	*	*	*
	Tasse 5	*	10	552	*	52	*	*	*	*	8	16	*	*	*
28.06.13	Vorheizen	*	18	1379	*	56	68	*	*	*	10	*	*	*	*
	Tasse 1	42	16	1007	*	55	65	*	*	*	9	*	*	*	*
	Tasse 2	*	14	817	*	*	53	*	*	*	8	*	*	*	*
	Tasse 3	*	13	705	*	*	52	*	*	*	7	*	*	*	*
	Tasse 4	*	12,5	607	*	*	54	*	*	*	6	*	*	*	*
	Tasse 5	*	12,7	560	*	*	54	*	*	*	6	*	*	*	*

* Die Auswertung freigesetzter Metalle erfolgte in Bezug auf die SRL der technischen Leitlinie für metallische LKM, diesbezüglich werden nur relevante Konzentrationen aufgeführt.

Tabelle 28: Ergebnisse der Freisetzungsversuche von Kaffeepadmaschine Modell KP 1 – Teil 1

Datum	Grenzwert Experiment	Pb [ng/kg]	Ni [µg/kg]	Mn [µg/kg]	As [ng/kg]	V [µg/kg]	Cr [µg/kg]	Fe [µg/kg]	Co [ng/kg]	Zn [µg/kg]
17.04.13	Spülung	131	49,8	21	*	*	*	*	*	*
	Tasse 1	207	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 2	280	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 3	568	< BG	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 4	722	< BG	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 5	488	< BG	*	*	*	*	*	*	*
21.05.13	Spülung	*	63	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 1	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 2	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 3	*	< BG	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 4	*	< BG	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 5	*	< BG	*	*	*	*	*	*	*
	Wassertank	54	< BG	*	*	*	*	*	*	*
22.05.13	Tasse 1	48	7,1	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 2	362	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 3	132	*	*	*	*	*	*	*	*
23.05.13	Tasse 1	*	5,45	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 2	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 3	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 4	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 5	60	*	*	*	*	*	*	*	*
13.06.13	Spülung n.E. 1	167	40	*	1375	*	*	*	*	*
	Spülung n.E. 2	38	25	*	39	*	*	*	*	*
27.06.13	Spülung	*	223	*	159	0,8	30	472	879	151
	Tasse 1	*	7,6	*	< BG	< BG	*	< BG	< BG	< BG
	Tasse 2	*	5,4	*	*	< BG	*	< BG	< BG	< BG
	Tasse 3	*	*	*	< BG	< BG	*	< BG	< BG	< BG
	Tasse 4	*	< BG	*	< BG	< BG	*	< BG	< BG	< BG
	Tasse 5	*	*	*	< BG	< BG	*	< BG	< BG	< BG

* Die Auswertung freigesetzter Metalle erfolgte in Bezug auf die SRL der technischen Leitlinie für metallische LKM, diesbezüglich werden nur relevante Konzentrationen aufgeführt.

Tabelle 29: Ergebnisse der Freisetzungsversuche von Kaffeepadmaschine Modell KP 1 – Teil 2

<i>Datum</i>	<i>Grenzwert Experiment</i>	<i>Pb [ng/kg]</i> 10000	<i>Ni [µg/kg]</i> 140	<i>Mn [µg/Kg]</i> 1800	<i>As [ng/kg]</i> 2000	<i>V [µg/kg]</i> 10	<i>Cr [µg/kg]</i> 250	<i>Fe [µg/kg]</i> 40000	<i>Co [ng/kg]</i> 20000	<i>Zn [µg/kg]</i> 5000
28.06.13	Tasse 1	1569	27	*	*	*	20	*	*	*
	Tasse 2	*	*	*	*	*	< BG	*	*	*
	Tasse 3	88	*	*	*	*	< BG	*	*	*
	Tasse 4	74	*	*	*	*	< BG	*	*	*
	Tasse 5	*	*	*	*	*	< BG	*	*	*
01.07.13	Tasse 1	*	17	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 2	*	6,8	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 3	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 4	*	< BG	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 5	*	*	*	*	*	*	*	*	*

Tabelle 30: Ergebnisse der Freisetzungsversuche von Kaffeepadmaschine Modell KP 2 – Teil 1

Datum	Grenzwert Experiment	Pb [ng/kg] 10000	As [ng/kg] 2000	V [µg/kg] 10	Li [µg/kg] 48	Ni [µg/kg] 140	Cr [µg/kg] 250	Zn [µg/kg] 5000	Cd [ng/kg] 2000
17.04.13	Spülung	830	210	0,32		*	*	*	*
	Tasse 1	1382	241	0,45		*	*	*	*
	Tasse 2	1296	229	0,62		*	*	*	*
	Tasse 3	1086	211	0,60		*	*	*	*
	Tasse 4	462	185	0,60		*	*	*	*
21.05.13	Tasse 5	410	129	0,57	2,54	*	*	*	*
	Spülung	*	186	0,75	*	*	*	*	*
	Tasse 1	202	133	1,77	*	*	*	*	*
	Tasse 2	*	113	1,62	*	*	*	*	*
	Tasse 3	*	152	1,66	*	*	*	*	*
23.05.13	Tasse 4	*	121	1,65	*	*	*	*	*
	Tasse 5	*	126	1,74	*	*	*	*	*
	Tasse 1	86	148	1,6	*	*	*	*	*
	Tasse 2	146	119	1,4	*	*	*	*	*
	Tasse 3	30	81	1,0	*	*	*	*	*
11.06.13	Tasse 4	*	48	0,75	*	*	*	*	*
	Tasse 5	*	32	0,58	*	*	*	*	*
	Tasse 1	*	101	0,50	*	*	*	*	*
	Tasse 2	*	60	0,41	*	*	*	*	*
	Tasse 3	293	57	0,31	*	*	*	*	*
19.06.13	Tasse 4	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 5	*	*	*	*	*	*	*	*
	Spülung n.E.	194	*	*	*	53	16	*	*
	Spülung	368	59	0,6	*	96	76	69	912
	Tasse 1	299	*	*	*	69	34	119	*
01.07.13	Tasse 2	148	*	*	*	49	*	137	< BG
	Tasse 3	52	*	*	*	37	*	165	< BG
	Tasse 4	*	*	*	*	27	*	171	< BG
	Tasse 5	141	*	*	*	19	< BG	177	< BG

* Die Auswertung freigesetzter Metalle erfolgte in Bezug auf die SRL der technischen Leitlinie für metallische LKM, diesbezüglich werden nur relevante Konzentrationen aufgeführt.

Tabelle 31: Ergebnisse der Freisetzungsversuche von Kaffeepadmaschine Modell KP 2- Teil 2

<i>Datum</i>	<i>Grenzwert Experiment</i>	<i>Pb [ng/kg] 10000</i>	<i>As [ng/kg] 2000</i>	<i>V [µg/kg] 10</i>	<i>Li [µg/kg] 48</i>	<i>Ni [µg/kg] 140</i>	<i>Cr [µg/kg] 250</i>	<i>Zn [µg/kg] 5000</i>	<i>Cd [ng/kg] 2000</i>
02.07.13	Tasse 1	*	*	*	*	19	*	197	*
	Tasse 2	101	*	*	*	21	*	188	*
	Tasse 3	413	*	*	*	18	*	180	*
	Tasse 4	1358	*	*	*	16	*	180	*
	Tasse 5	682	*	*	*	15	*	183	*
03.07.13	Tasse 1	*	*	*	*	13	*	185	*
	Tasse 2	160	*	*	*	15	*	152	*
	Tasse 3	229	*	*	*	12	*	*	*
	Tasse 4	586	*	*	*	10	*	*	*
	Tasse 5	< BG	*	*	*	8	*	*	*

* Die Auswertung freigesetzter Metalle erfolgte in Bezug auf die SRL der technischen Leitlinie für metallische LKM, diesbezüglich werden nur relevante Konzentrationen aufgeführt.

Tabelle 32: Ergebnisse der Freisetzungsversuche von Kaffeepadmaschine Modell KP 3 – Teil 1

Datum	Grenzwert Experiment	Pb [ng/kg] 10000	Ni [µg/kg] 140	Mn [µg/kg] 1800	Co [ng/kg] 20000	As [ng/kg] 2000	V [µg/kg] 10	Cr [µg/kg] 250	Fe [µg/kg] 40000	Mo [µg/kg] 120
21.05.13	Tasse 1	148	< BG	*	*	9,7	*	*	*	*
	Tasse 2	*	< BG	*	*	4,8	*	*	*	*
	Tasse 3	136	< BG	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 4	*	< BG	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 5	*	< BG	*	*	*	*	*	*	*
22.05.13	Tasse 1	*	7,6	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 2	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 3	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 4	*	< BG	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 5	*	< BG	*	*	*	*	*	*	*
23.05.13	Tasse 1	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 2	65	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 3	30	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 4	431	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 5	154	*	*	*	*	*	*	*	*
11.06.13	Tasse 1	37	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 2	*	7,6	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 3	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 4	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 5	*	*	*	*	*	*	*	*	*
14.06.13 Spülungen n.E.	Spülung 1	410	138	68	1955	907	0,50	35	1116	3,9
	Spülung 2	130	149	36	2047	276	0,34	31	920	3,4
	Spülung 3	200	301	32	2425	155	0,28	40	950	3,0
	Tasse 1	*	780	185	3594	306	0,88	128	1514	5,6
	Tasse 2	*	428	148	2127	169	0,56	82	859	3,2
26.06.13	Tasse 3	*	241	81	1261	82	0,34	51	496	1,9
	Tasse 4	573	138	*	670	38	*	27	*	+
	Tasse 5	112	107	*	*	*	*	21	*	*

* Die Auswertung freigesetzter Metalle erfolgte in Bezug auf die SRL der technischen Leitlinie für metallische LKM, diesbezüglich werden nur relevante Konzentrationen aufgeführt.

Tabelle 33: Ergebnisse der Freisetzungsversuche von Kaffeepadmaschine Modell KP 3 – Teil 2

<i>Datum</i>	<i>Grenzwert Experiment</i>	<i>Pb [ng/kg] 10000</i>	<i>Ni [µg/kg] 140</i>	<i>Mn [µg/kg] 1800</i>	<i>Co [ng/kg] 20000</i>	<i>As [ng/kg] 2000</i>	<i>V [µg/kg] 10</i>	<i>Cr [µg/kg] 250</i>	<i>Fe [µg/kg] 40000</i>	<i>Mo [µg/kg] 120</i>
27.06.13	Tasse 1	*	192	69	894	60	*	39	374	*
	Tasse 2	286	158	55	753	73	*	35	338	*
	Tasse 3	*	144	49	642	42	*	28	301	*
	Tasse 4	*	141	47	585	55	*	25	289	*
	Tasse 5	*	143	47	595	58	*	25	287	*
28.06.13	Tasse 1	225	145	66	*	*	*	35	*	*
	Tasse 2	*	78	*	*	*	*	22	*	*
	Tasse 3	*	40	*	*	*	*	11	*	*
	Tasse 4	153	26	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 5	*	24	*	*	*	*	< BG	*	*
03.07.13	Tasse 1	*	38	*	*	*	*	12	*	*
	Tasse 5	*	6	*	*	*	*	< BG	*	*
	Tasse 10	*	6	*	*	*	*	< BG	*	*
	Tasse 15	*		*	*	*	*	< BG	*	*
					*	*				*

* Die Auswertung freigesetzter Metalle erfolgte in Bezug auf die SRL der technischen Leitlinie für metallische LKM, diesbezüglich werden nur relevante Konzentrationen aufgeführt.

Tabelle 34: Ergebnisse der Freisetzungsversuche von Kapselmaschine Modell KM 1 (* siehe Tabellenbemerkung Tab.22-33)

Datum	Grenzwert Experiment	Pb [ng/kg]	As [ng/kg]	Mo [µg/kg]	Ni [µg/kg]	V [µg/kg]	Cr [µg/kg]	Co [ng/kg]	Ba [µg/kg]	Zn [µg/kg]
13.06.13	Tasse 1	*	35	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 2	*	22	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 3	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 4	*	33	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 5	455	*	*	*	*	*	*	*	*
14.06.13	Tasse 1	312	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 2	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 3	29	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 4	1515	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 5	54	*	*	*	*	*	*	*	*
17.06.13	Tasse 1	95	54	*	6	*	*	*	31	*
	Tasse 2	7	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 3	113	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 4	655	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 5	*	*	*	*	*	*	*	*	*
01.07.13	Spülung n. Ek.	1974	2192	*	17	0,32	14	*	*	*
	Tasse 1	*	196	3,3	50	0,39	35	728	*	*
	Tasse 2	*	*	*	11	*	< BG	< BG	*	*
	Tasse 3	136	*	*	*	*	< BG	< BG	*	*
	Tasse 4	138	*	*	< BG	*	< BG	< BG	*	*
02.07.13	Tasse 5	428	*	*	< BG	*	< BG	< BG	*	*
	Tasse 1	75	87	*	23	*	*	*	*	115
	Tasse 2	*	< BG	*	< BG	*	*	*	*	*
	Tasse 3	*	< BG	*	< BG	*	*	*	*	*
	Tasse 4	*	< BG	*	< BG	*	*	*	*	*
03.07.13	Tasse 5	328	< BG	*	< BG	*	*	*	*	*
	Tasse 1	152	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 2	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 3	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 4	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 5	*	*	*	*	*	*	*	*	*

Tabelle 35: Ergebnisse der Freisetzungsversuche von Kapselmaschine Modell KM 2 (*siehe Tabellenbemerkung Tab.22-33)

Datum	Grenzwert Experiment	Pb [ng/kg]	Li [µg/kg]	Mn [µg/kg]	As [ng/kg]	V [µg/kg]	Cr [µg/kg]	Fe [µg/kg]	Co [ng/kg]	Ni [µg/kg]
13.06.13	Tasse 1	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 2	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 3	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 4	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 5	*	*	*	*	*	*	*	*	*
14.06.13	Tasse 1	*	2,5	77	*	*	*	*	*	*
	Tasse 2	2303	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 3	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 4	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 4	*	*	*	*	*	*	*	*	*
17.06.13	Tasse 1	*	1,9	93	23	*	*	*	*	*
	Tasse 2	113	< BG	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 3	*	< BG	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 4	349	< BG	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 5	*	< BG	*	*	*	*	*	*	*
15.07.13	Spülung heiß 1	643	*	47	2382	0,75	33	1210	1666	10
	Spülung heiß 2	*	*	*	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
	Spülung kalt 1	*	*	*	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
	Spülung kalt 2	*	*	*	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
	Tasse 1	207	*	*	*	*	*	*	*	*
15.07.13	Tasse 2	607	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 3	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 4	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 5	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 1	*	*	231	*	*	*	*	*	*
16.07.13	Tasse 2	1211	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 3	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 4	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 5	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 1	*	*	52	*	*	*	*	*	*
17.07.13	Tasse 2	111	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 3	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 4	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 5	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tasse 1	*	*	*	*	*	*	*	*	*

Tabelle 36: Ergebnisse der Espresso-Proben aus den Espresso-Siebträgermaschinen ES1, ES2 und ES3

Element	Li [µg/kg]	Al [µg/kg]	Cr [µg/kg]	Mn [µg/kg]	Fe [µg/kg]	Co [µg/kg]	Ni [µg/kg]	Cu [µg/kg]	Zn [µg/kg]	As [µg/kg]	Cd [µg/kg]	Sn [µg/kg]	Ba [µg/kg]	Tl [µg/kg]	Pb [µg/kg]
ES 1															
T1	1,1	132	18,8	1979	708	16	36	104,88	435	0,8	0,25	7,1	134	0,13	50
T2	1,1	144	11,4	3046	821	24	43	< BG	251	0,9	0,21	5,9	211	0,20	15
T3	< BG	101	4,1	2681	696	21	37	< BG	246	0,7	0,17	< NG	182	0,18	9,3
T4	< BG	213	5,6	2400	623	19	36	< BG	235	0,7	0,15	4,1	163	0,17	7,9
T5	< BG	88	5,2	2273	579	18	33	< BG	208	0,6	0,14	< BG	154	0,16	4,2
T6	< BG	66	4,9	2200	531	17	30	< BG	171	0,6	0,12	< BG	149	0,15	3,5
ES 2															
T1	1,4	34	15,0	2402	973	18	50	< BG	265	1,5	0,13	5,6	166	0,16	11
T2	< BG	28	7,8	2341	601	17	32	< BG	212	0,6	0,12	3,9	161	0,15	2,8
T3	< BG	27	7,7	2155	539	15	28	< BG	184	0,5	0,10	< BG	148	0,14	1,4
T4	< BG	31	6,6	2139	531	15	31	< BG	230	0,6	0,11	< BG	145	0,14	2,3
T5	< BG	32	7,1	2339	571	17	31	< BG	191	0,6	0,13	< BG	161	0,15	1,2
Es 3															
T1	1,3	28	4,5	2362	581	20	35	134	3451	0,7	0,17	< BG	159	0,16	< BG
T2	1,1	33	2,7	2025	490	16	29	< BG	1705	0,6	0,13	< BG	138	0,16	< BG
T3	1,1	52	2,4	2048	500	16	28	< BG	1014	0,5	0,13	< BG	139	0,15	< BG
T4	1,1	47	2,0	2297	556	18	31	< BG	780	0,6	0,14	< BG	157	0,16	< NG
T5	1,0	48	2,0	2134	519	17	29	< BG	638	0,6	0,13	< BG	146	0,15	< BG
T6	< BG	52	1,9	2268	540	18	29	< BG	503	0,6	0,14	< BG	158	0,16	< BG

Tabelle 37: Ergebnisse der Espresso- und gastronomischer Einrichtungen

Element	Li [µg/kg]	Al [µg/kg]	Mn [µg/kg]	Fe [µg/kg]	Co [ng/kg]	Ni [µg/kg]	Cu [µg/kg]	Zn [µg/kg]	As [ng/kg]	Cd [ng/kg]	Ba [µg/kg]	Tl [µg/kg]	Pb [µg/kg]
GE1 E1	*	129	1111	331	2753	42	902	673	87	146	186	73,3	37094
GE2 E2	*	153	1118	350	2721	60,7	473	390	*	123	135	50,7	25363
GE OE	1,1	132	1979	708	15662	36	105	435	804	250	134	128	49923
GE 2 E1	2,9	95	1255	1296	104711	523	465	426	1376	213	202	154	12042
GE 2 E2	2,8	67	845	890	66851	380	342	346	1073	130	120	107	9782
GE2 OE	7,2	4,8	19,3	20,2	1143	78	258	2396	468	241	<BG	35	14224
GE3 E1	4,9	44	1071	378	6712	17	294	270	271	103	143	72	3374
GE3 E2	4,7	46	1065	373	6667	18	296	258	255	112	149	71	8785
GE3 OE	9,3	3,0	12,5	5,34	71	4	133	55	175	8	62	5	3605
GE4 E1	2,6	63	1758	1055	22821	138	1081	580	800	243	155	92	17365
GE4 E2	2,7	77	1950	1185	25560	155	1309	639	898	272	174	104	22010
GE4 OE	9,9	*	13,6		*	8	222	25	198	*	<BG	6	3126
GE5 E1	0,81	*	834	285	5155	23	24	*	211	65	<BG	14	427
GE5 E2	0,76	*	816	285	5148	23	25	*	231	68	<BG	15	558
GE5 LW	2,0	*	12,8	151	*	1	48	*	184	122	<BG	2	1205
GE6 E1	1,1	*	1145	334	4732	20	125	147	1632	81	137	55	2509
GE6 E2	1,1	*	1093	314	4953	18	115	138	1561	71	132	55	2223
GE 6	9,5	184	11,7	142	*	2	136	607	777	250	95	12	10183
Heißwasser													
GE7 E1	3,2	47	841,4	615	28563	195	1052	690	1880	133	<BG	119	18646
GE7 E2	3,0	71	848	620	29264	202	1026	650	1912	133	<BG	121	18978
GE8 E1	2,8	43	1225	722	22482	168	983	682	1663	180	94	91	26491
GE8 E2	2,8	36	1163	602	20597	134	712	496	1609	158	92	90	20469
GE8 OE	5,9	4,7	26,4		779	20	670	1656	800	122	<BG	11	31282

* Die Auswertung freigesetzter Metalle erfolgte in Bezug auf die SRL der technischen Leitlinie für metallische LKM, diesbezüglich werden nur relevante Konzentrationen aufgeführt.

Eigenständigkeitserklärung

Studiengang: Master für Lebensmittel- und Bioprodukttechnologie
Vertiefung: Non-Food

Fachgebiet: Instrumentelle Analytik

Name: Christin Hackethal

Immatrikulationsnummer: 482008

Thema: Untersuchung zur Freisetzung von Metallen aus Kaffee- und
Espressomaschinen

Eidesstattliche Erklärung zur Masterarbeit

Ich versichere, das ich die vorliegende Masterarbeit selbstständig und ohne unerlaubter Hilfe Dritter verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Alle Stellen, die inhaltlich oder wörtlich aus Veröffentlichungen stammen, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit lag in gleicher oder ähnlicher Weise noch keiner Prüfungsbehörde vor und wurde bisher nicht veröffentlicht.

Ort, Datum

Unterschrift