



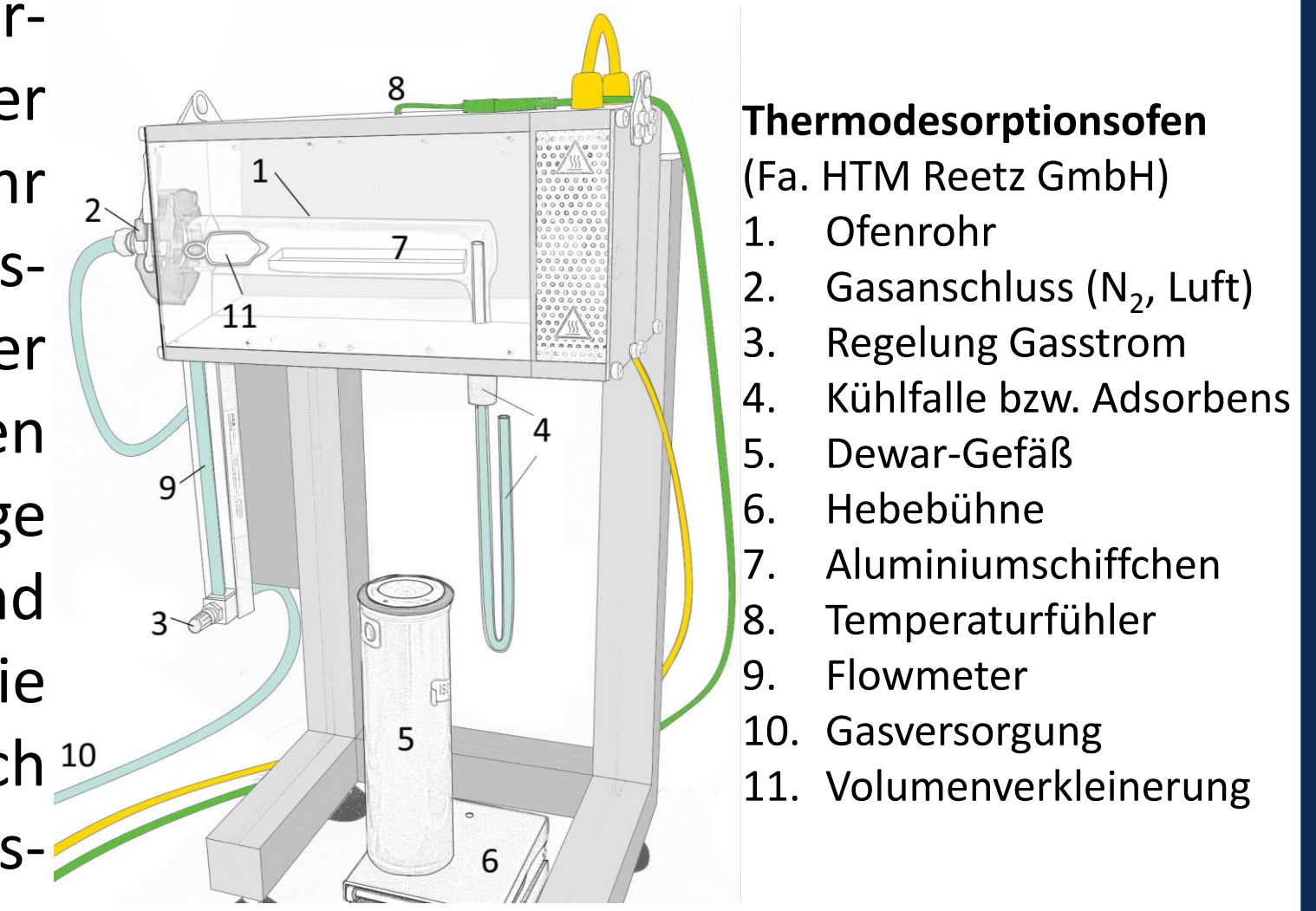
Poster online

Einleitung

Lebensmittelkontaktmaterialien aus Papier und Pappe werden unter anderem für die direkte Zubereitung von Lebensmitteln als Backpapiere oder Backformen aus Wellpappe bei Temperaturen von mehr als 175°C eingesetzt. Dabei können flüchtige Verbindungen (natürlich, herstellungsbedingt, hitze- und sauerstoffinduziert) über die Gasphase migrieren. Die Prüfung des Übergangs wird mit MPPO (Poly[2,6-diphenyl-p-phenylen-oxid]) durchgeführt, wobei die max. Anwendungstemperatur nach DIN 14338 bei 175°C liegt. In der Praxis werden Migrationsprüfungen aufgrund fehlender Alternativen auch bei höheren Temperaturen durchgeführt. Ziel der Untersuchungen war die Klärung der Migrationseigenschaften im Hochtemperaturkontakt anhand der Alkane n-C8 bis n-C40 (Migrationsverhalten nach Siedepunkt) sowie anhand einer Backform aus Wellpappe (Migrationsverhalten für papierrelevante Verbindungen). Dazu wurden vergleichende Untersuchungen zwischen der Thermodesorption im Spezialofen und dem Normverfahren durchgeführt.

Aufbau und Grundprinzip Thermodesorptionsofen

Nach dem Einbringen der auf ein Trägermaterial dotierten n-Alkane oder der Backform in das beheizbare Ofenrohr werden durch das Anlegen eines Gasstromes (N₂ oder Luft) und der Anwendung der Migrationsbedingungen (200°C 1h, Backbedingungen) flüchtige Substanzen desorbiert und anschließend aufgefangen (Kühlfalle, Adsorbens). Die Bestimmung der Substanzen erfolgt nach Überführung in ein geeignetes Lösungsmittel mittels GC-FID oder GC-MS.



- Thermodesorptionsofen** (Fa. HTM Reetz GmbH)
1. Ofenrohr
 2. Gasanschluss (N₂, Luft)
 3. Regelung Gasstrom
 4. Kühlfalle bzw. Adsorbens
 5. Dewar-Gefäß
 6. Hebebühne
 7. Aluminiumschiffchen
 8. Temperaturfühler
 9. Flowmeter
 10. Gasversorgung
 11. Volumenverkleinerung

Optimierung Thermodesorption anhand von n-Alkanen (n-C8 bis n-C40)

Lösungsmittelfreie Applikation der n-Alkane

Wiederfindungsraten der n-Alkane nach Extraktion (DCM) der mit n-Alkanen (c = 5 mg/L) dotierten Trägermaterialien (Lösungsmittel der n-Alkane abgedampft)

- zwei Trägermaterialien notwendig:
 - leichtflüchtiger Bereich (I): starkes Adsorbens = **Aluminiumoxid** (geringe Verluste beim Abdampfen)
 - mittelflüchtiger Bereich (II): schwaches Adsorbens = **Filterpapier** (ausreichende Desorption)

Thermodesorption im Spezialofen

Optimierungsparameter:

- Volumenstrom Gas

Einflussgrößen:

- Temperatur & Zeit (Migrationsbedingungen)
- Volumenstrom Gas: 30 ml/min
- Desorption der n-Alkane:
 - signifikanter Temperatureinfluss (150 bis 250°C)
 - vernachlässigbarer Zeiteinfluss (30 bis 90 min)

Auffangen n-Alkane

Kryofokussierung

Optimierungsparameter:

- Kältemischungen
- Rohrformen + Hydrophobierung Glasoberfläche

- gewundenes Rohr (l: 85 cm) + fl. N₂/EtOH (ca. -100°C)

MPPO-Röhrchen

Optimierungsparameter:

- Menge an Adsorbens
- Volumen und Art des Lösungsmittels zur Extraktion

- 200 mg MPPO, Extraktion mit 2 ml MTBE

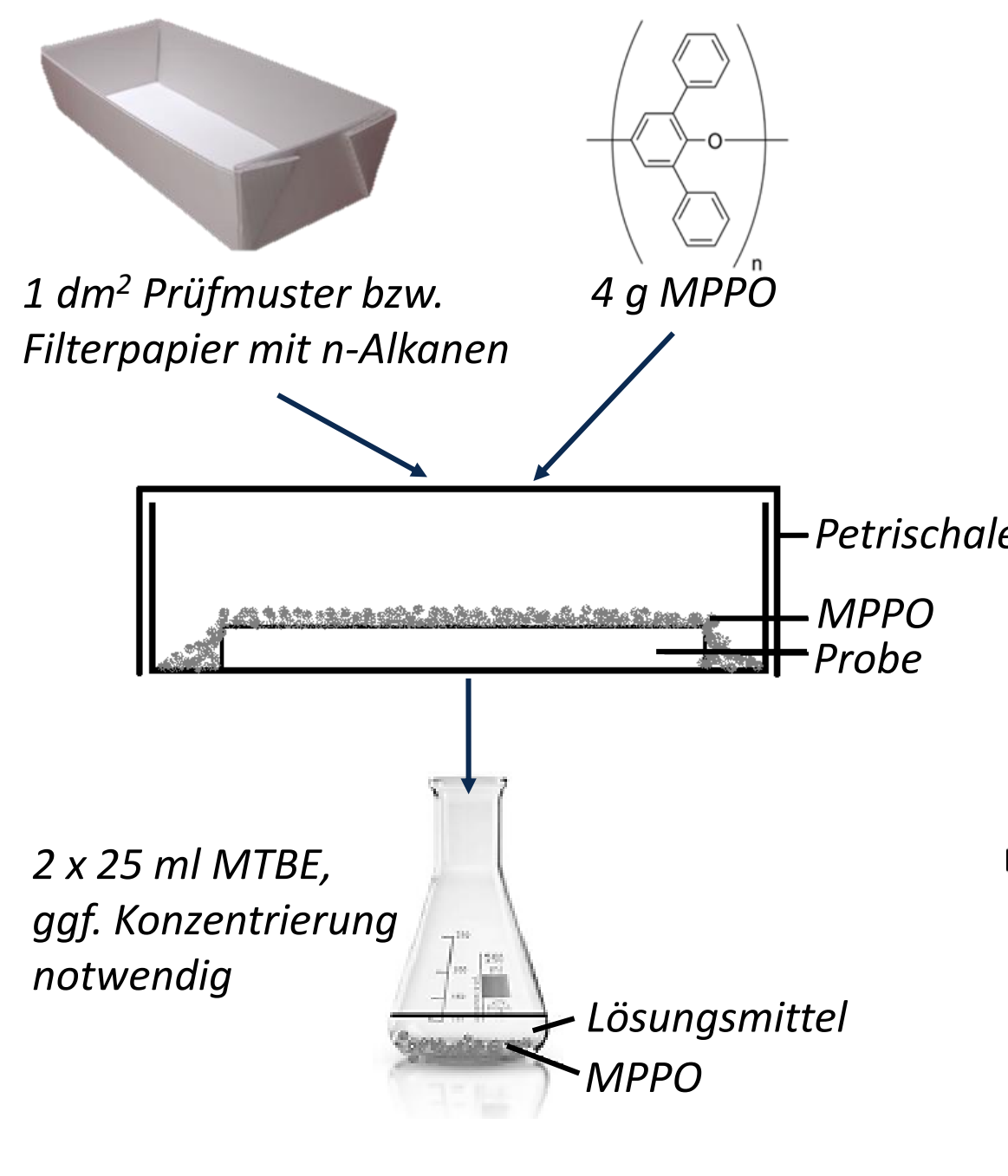
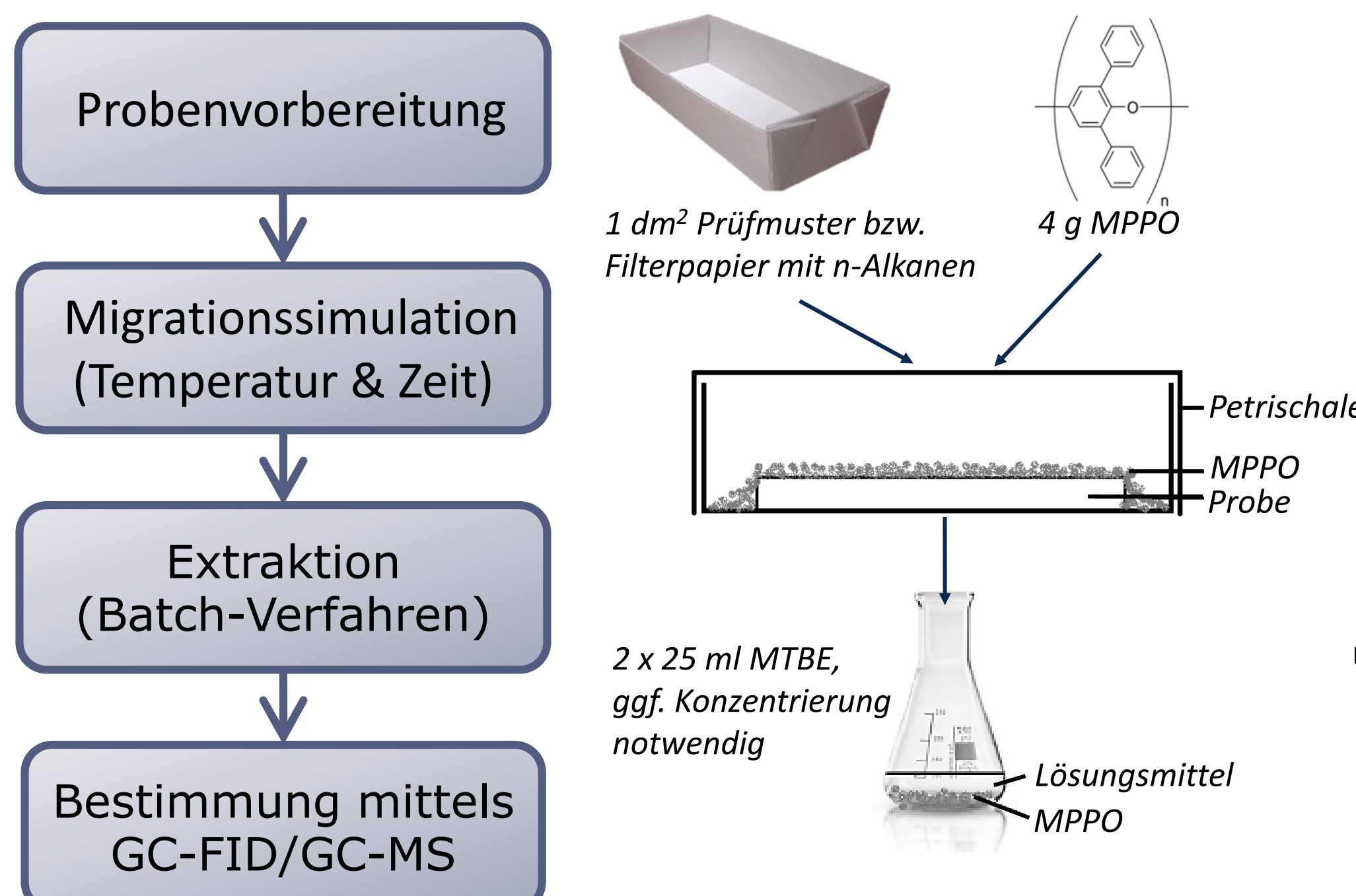
Bestimmung mittels GC-FID

Wiederfindungsraten der n-Alkane nach Thermodesorption (200°C, 1h) mit Kryofokussierung unter optimierten Bedingungen

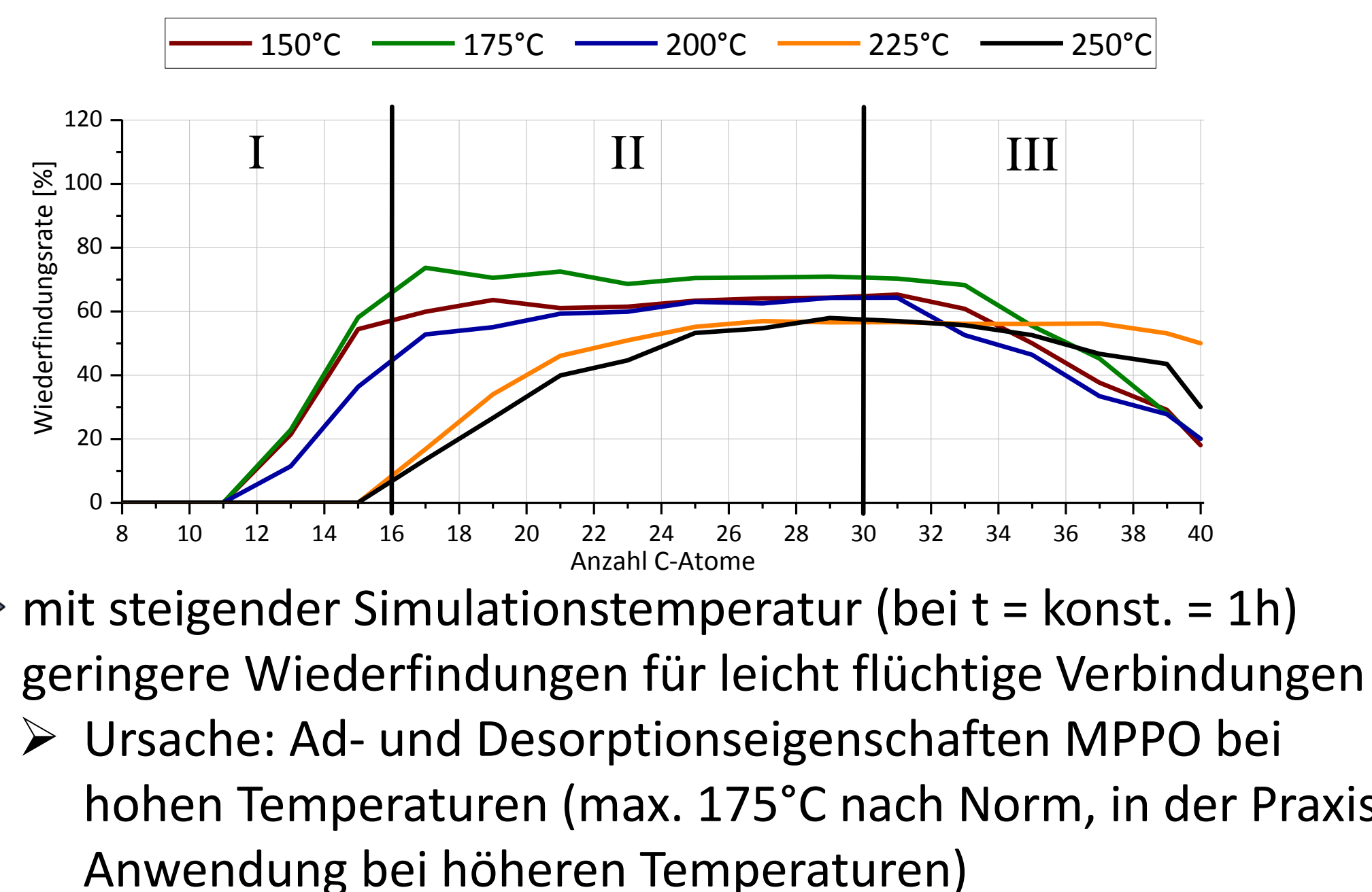
Wiederfindungsraten der n-Alkane nach Thermodesorption (200°C, 1h) mit Adsorber-Röhrchen unter optimierten Bedingungen

Fazit: durch Thermodesorptionsofen Erfassung flüchtiger Analyten im Siedebereich von n-C8 bis ca. n-C30 (in Abhängigkeit der angewendeten Temperatur) mit WFR >90 % möglich

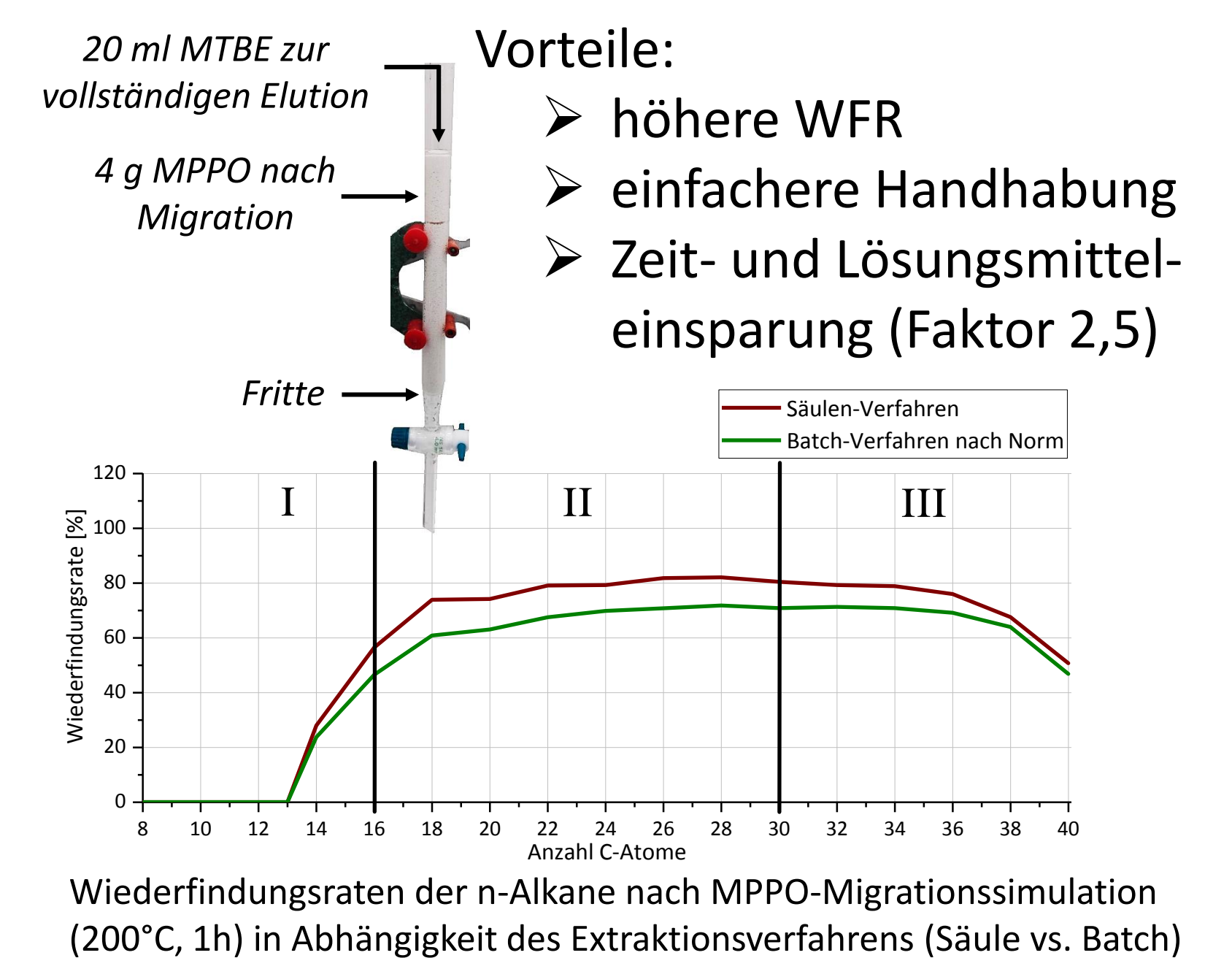
Normverfahren nach DIN EN 14338:2003



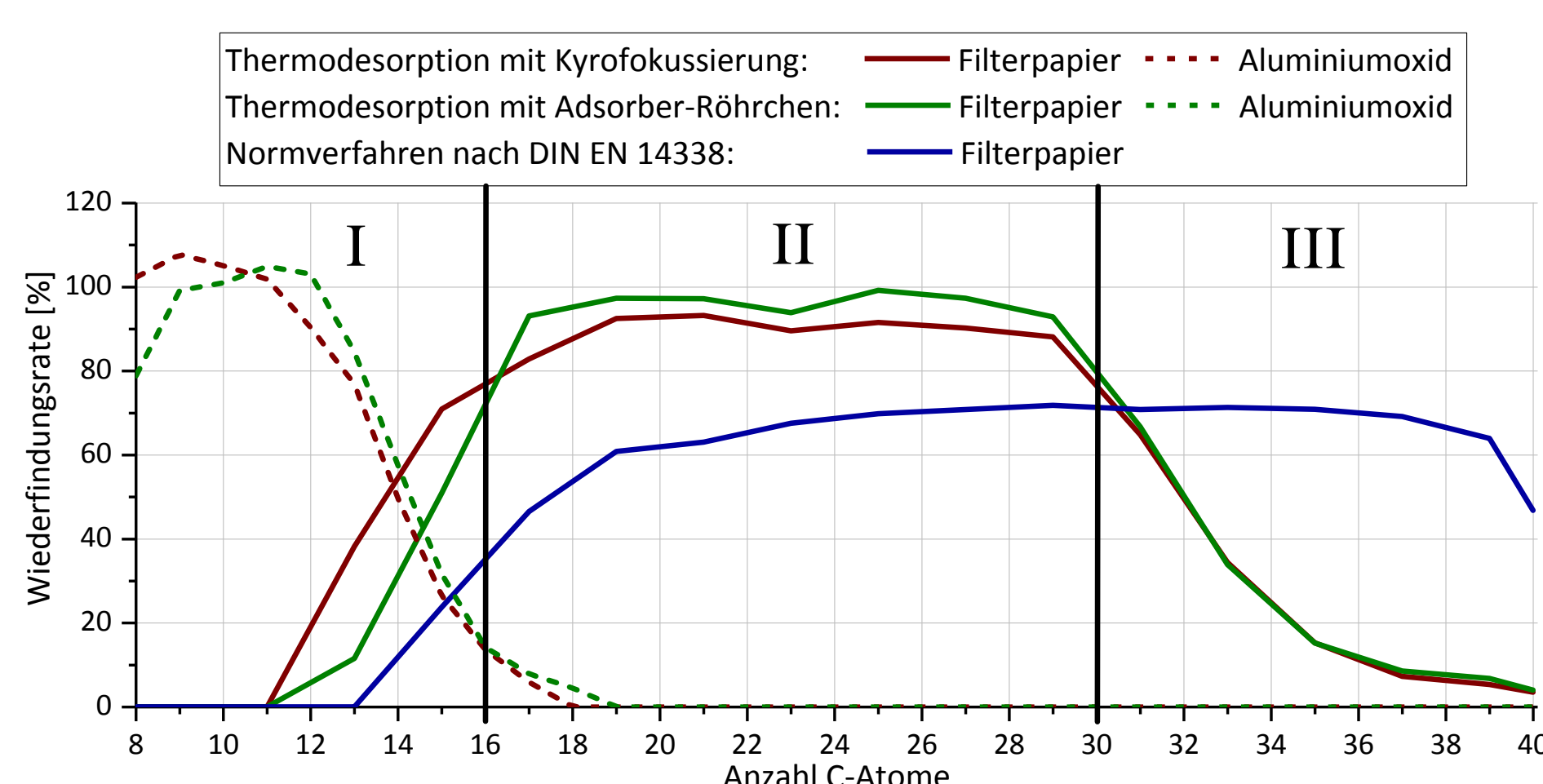
Temperaturabhängigkeit der Migration in MPPO



Optimierung des Norm-Extraktionsverfahrens durch Säulenelution



Methodenvergleich anhand von n-Alkanen (n-C8 bis n-C40)



- Unterschiede bei der Erfassung (Prüfbedingung jeweils 200°C, 1h):
 - Bereich I und II: höhere WFR durch Thermodesorption (n-C16: Δ = Faktor 2)
 - Bereich III: höhere WFR durch Normverfahren
- Normverfahren: Erfassung wenig flüchtiger Substanzen durch direkt berührenden Kontakt mit MPPO (n-Alkane >C30)

Methodenvergleich anhand einer Backform aus Wellpappe

an ausgewählten papierrelevanten Verbindungen (Identifizierung und Quantifizierung mittels GC-MS)

- Unterschiede bei der Erfassung (Prüfbedingung jeweils 200°C, 1h):
 - Bereich I: höhere WFR durch Thermodesorption (Furfural: Δ = bis Faktor 12)
 - Bereich II: vergleichbare WFR
 - Bereich III: höhere WFR durch Normverfahren (Δ = Faktor 1,7)
- Bestätigung der über die n-Alkane erhaltenen Aussagen
- Adsorptionseigenschaften MPPO abhängig von:
 - Temperatur, Kontaktart (im Vgl. zur Thermodesorption), Substanz-eigenschaften (neben Siedepunkt)

Zusammenfassung im Hinblick auf Migrationsprüfungen im Hochtemperaturkontakt

- Thermodesorption:** Erfassung Gasphasenübergang leicht- und mittelflüchtiger Verbindungen (WFR >90 %) in Abhängigkeit der Temperatur
- Normverfahren:** keine oder nur teilweise Erfassung leicht- und mittelflüchtiger Substanzen mit steigender Temperatur (>175°C), Erfassung wenig flüchtiger Verbindungen durch direkt berührenden Kontakt mit MPPO
- Normverfahren** simuliert Migration (Gasphase + direkter Kontakt zwischen Lebensmittel und Kontaktmaterial) wie bei Backformen vermutlich besser, aber: Berücksichtigung weiterer Aspekte notwendig (reale Temperaturen, Gasphasentransfer nicht ausschließlich ins Lebensmittel, Einfluss Lebensmittelmatrix, Eigenschaften der migrierfähigen Substanzen)