

Marie Kubicova\*, Martin Eckardt, Thomas Simat

Professur für Lebensmittelkunde und Bedarfsgegenstände, Technische Universität Dresden, Germany

\* mail: marie.kubicova@chemie.tu-dresden.de

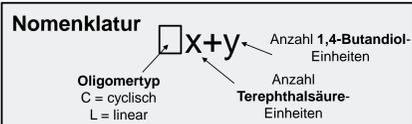
## Hintergrund

Polybutylenterephthalat (PBT) ist ein thermoplastischer Polyester bestehend aus Terephthalsäure- und 1,4-Butandioleinheiten. Im Lebensmittelkontaktbereich gewinnt dieses Material aufgrund seiner hohen Festigkeit sowie chemischer und thermischer Beständigkeit (bis ca. 200°C laut Herstellerangaben) zunehmend an Bedeutung. Eingesetzt wird PBT zur Herstellung von Küchenutensilien wie Pfannenwendern und Schöpfkellen sowie von Kaffeebechern, Campingbesteck und Frischhaltedosen. Das Polymer beinhaltet u. a. niedermolekulare Bestandteile (cyclische und lineare Oligomere), die beim Kontakt (insbesondere Heißkontakt) mit Lebensmitteln migrieren können und somit vom Konsumenten verzehrt werden.

## Zusammenfassung

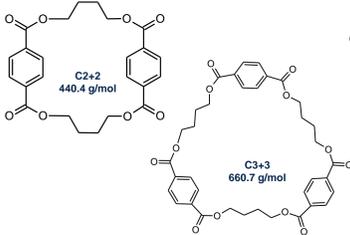
PBT wird in Küchenartikeln meist mit einem Füllstoffgehalt von 10-40 Gew.% eingesetzt. Der korrespondierende Kunststoffanteil enthält typischerweise etwa 0.7 Gew.% extrahierbare Oligomere mit überwiegend zyklischer Struktur (70-90%) und bisher unbekanntem toxikologischen Eigenschaften. In Migrationsexperimenten konnte gezeigt werden, dass die zyklischen Oligomere insbesondere bei Heißkontakt (70°C, 200°C) in lipophile Lebensmittel bzw. Simulanzien übergehen können, sodass es für den Verbraucher bereits beim Verzehr üblicher Lebensmittelmengen (z. B. 1 Schnitzel) zu einer Überschreitung des zur Risikoabschätzung genutzten Schwellenwertes zur täglichen oralen Aufnahme von 90 µg/Person & Tag gemäß TTC Konzept kommen kann.

## Oligomere in PBT

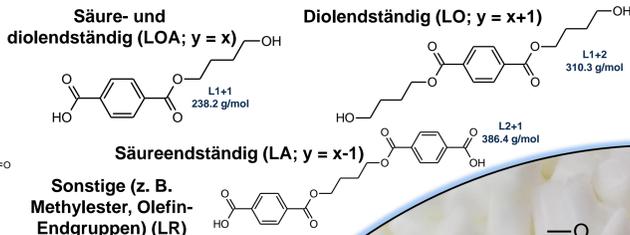


### Strukturen

#### Cyclische Oligomere (CX)



#### Lineare Oligomere



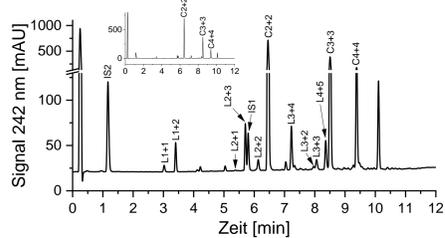
### Risikobewertung

→ nach dem Threshold of Toxicological Concern (TTC) Konzept

**Cramer III**  
(90 µg/Person/d)

**Cramer I**  
(1800 µg/Person/d)

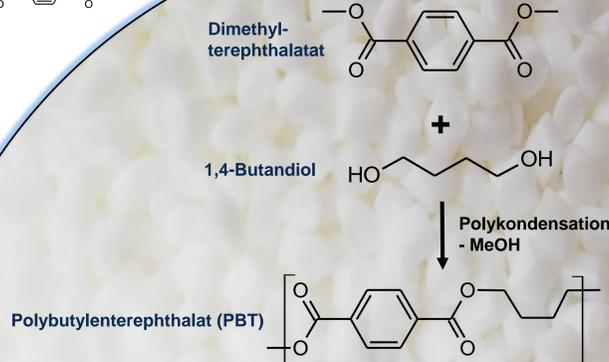
### Analytik (UHPLC-DAD)



UHPLC-DAD-Chromatogramm (242 nm) eines Dichlormethan-Extraktes aus PBT (umgelöst in Dimethylsulfoxid). Nomenklatur siehe oben.

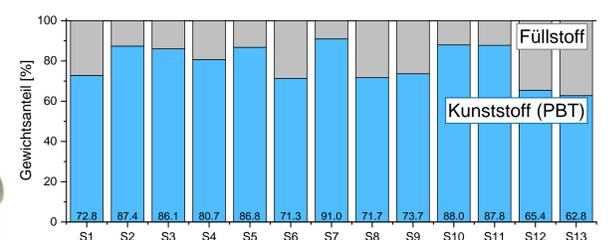
Quantifizierung bei 242 nm anhand von isolierten Referenzstandards

Quantifizierung bei 242 nm als Äquivalente des kommerziell verfügbaren PET-Oligomers BHET



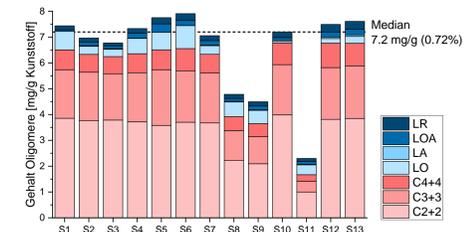
## Materialcharakterisierung

### Kunststoffanteil nach Hydrolyse



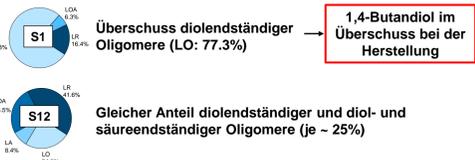
Kunststoffanteil (PBT) der Proben an Gesamtmasse (Granulate: S1, S10 und S12; fertige Küchenartikel: S2-S9, S11, S13) mit Anteilen zwischen 62.8% und 91.0% (Median: 80.7%). Die Differenz zu 100% (graue Balken) ist durch Füllstoffe zu erklären. Bestimmung mittels vollständiger basischer Kunststoffhydrolyse nach Brenz et al. (2017)<sup>1)</sup> mit anschließender Quantifizierung der entstandenen Terephthalsäure und des sich daraus ergebenden PBT-Anteils.

### Extrahierbare Oligomere <1000 Da



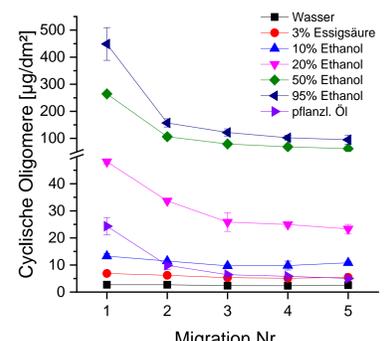
Gehalt und Zusammensetzung von Oligomeren unter 1000 Da von 13 verschiedenen PBT-Proben (Granulate: S1, S10 und S12; fertige Küchenartikel: S2-S9, S11, S13). Bestimmung nach dreifacher konsekutiver Extraktion mit Dichlormethan (Ultraschallbad, je 3 h) und anschließender Analyse mittels UHPLC-DAD.

Zusammensetzung linearer Oligomerfraktion → Aussagen zum molaren Verhältnis der Disäure- zur Diolkomponente bei der Herstellung?



## Heißgetränk-Migration

### Migration (70°C, 2 h)

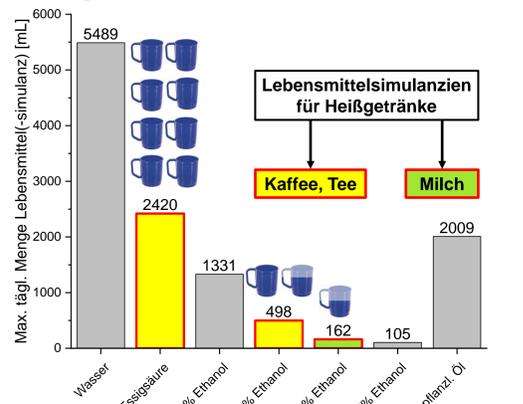


Gesamtsumme der cyclischen Oligomere in Abhängigkeit von Migrationsansatz (70°C, 2 h). Bestimmt mittels UHPLC-DAD (Öl: vorher Extraktion mit Acetonitril).

Wie viel Heißgetränk darf ich am Tag aus einem PBT-Becher trinken?

Wie groß ist die Kontaktfläche zu welchem Volumen Lebensmittel?  
Definiert durch die Innenoberfläche und Volumen des Bechers: 300 mL, 2.1 dm<sup>2</sup>

### Exposition



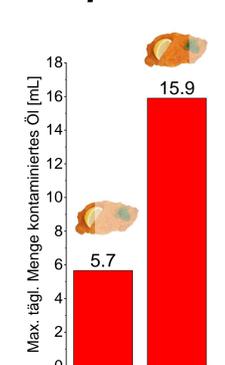
Mengen an Lebensmitteln bzw. -simulanzien zum Erreichen des täglichen Schwellenwertes (90 µg) für die Aufnahme von cyclischen Oligomeren. Rot markierte Lebensmittelsimulanzien vertretend für Heißgetränke.

Bei Heißgetränken (z. B. auf Milchbasis) handelt es sich i. d. Regel um o/w-Emulsionen, deshalb wäre eine Migration im Größenbereich zwischen dem Übergang in reines Wasser und in reines Öl zu erwarten. In ethanolische Lösungen (20%, 50% Ethanol), die zur Simulation von solchen Lebensmitteln dienen, wurde eine deutlich stärkere Migration (Faktor >10) beobachtet. Somit ist die Eignung solcher Lösungen zur Prüfung dieses Materials für bestimmte Anwendungsgebiete anzuzweifeln.

## Brat-Migration

### Migration (200°C, 30 min)

### Exposition

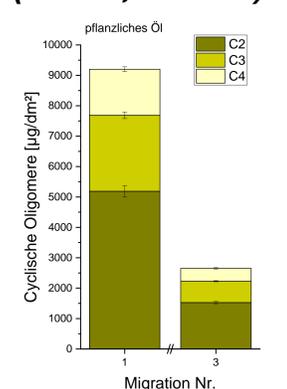


Mengen an pflanzlichem Öl zum Erreichen des täglichen Schwellenwertes (90 µg) für die Aufnahme von cyclischen Oligomeren.

Wie groß ist die Kontaktfläche des Pfannenwenders zum Lebensmittel?  
Annahme: Kontakt der gesamten Oberfläche ausgenommen Griff ≈ 1.6 dm<sup>2</sup>

Welches Volumen an Lebensmittel kommt in Kontakt mit Pfannenwender?  
2 Ansätze:  
1. Verordnung (EU) Nr. 10/2011 Art. 17 → 6 dm<sup>2</sup> / 1 kg Lebensmittel (≈ 1000 mL) → 267 mL  
2. CoE CM/Res(2013)9 on metals and alloys → 'envelope volume' → 750 mL

Wieviel kontaminiertes Öl wird mit dem Lebensmittel aufgenommen?  
z. B. Wiener Schnitzel mit ca. 20 mL Öl



Migration von cyclischen Oligomeren in Abhängigkeit von Migrationsansatz (200°C, 30 min). Bestimmung mittels UHPLC-DAD nach Extraktion mit Acetonitril.

Wie viel Bratgut mit kontaminiertem Öl darf ich täglich verzehren?

