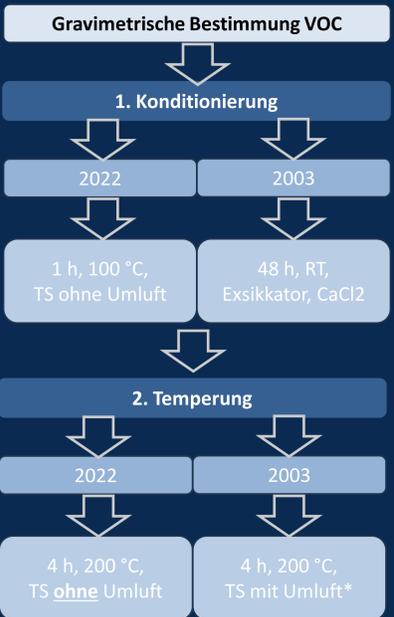


Wie werden Silikonelastomere im Lebensmittelkontakt derzeit rechtlich beurteilt? Konformitätsbewertung durch gravimetrische „VOC“-Bestimmung.

- Die Konformitätsbewertung von Silikonelastomeren beruht auf einem über 60 Jahre alten Empfehlungswert zur Guten Herstellungspraxis [1]. Demnach dürfen Silikonelastomere nach einem gravimetrischen Prüfverfahren durch eine definierte thermische Behandlung (4 h, 200 °C = Temperatur) nicht mehr als 0,5 % flüchtige organische Bestandteile (**Volatile Organic Compounds, VOC**) abgeben. Um dies zu erreichen werden Silikonelastomere i.d.R. vor dem Inverkehrbringen durch den Hersteller getempert.
- Das Referenz-Prüfverfahren der VOC-Bestimmung aus 2003 wurde 2022 im Rahmen einer Laborvergleichsstudie hinsichtlich der Konditionier- und Temperbedingungen signifikant überarbeitet [2].
- In der vorliegenden Studie wird die Aussagekraft der VOC-Bestimmung zur Bewertung von Silikonelastomeren kritisch hinterfragt.

Fließschema zur VOC-Bestimmung nach neuer & alter Methode:



*methodisch nicht spezifiziert, i.d.R. Trockenschrank (TS) mit Umluft genutzt

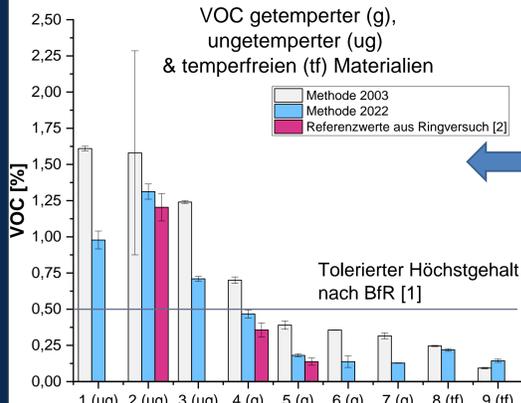


Fig. 1: VOC-Ergebnisse beider Methoden bei getemperten, ungetemperten und temperfreien Materialien.

→ Durch die revidierte VOC-Methode 2022 werden Silikonelastomere deutlich weniger streng bewertet als in der Vergangenheit!

→ Für eine vergleichbar strenge Bewertung müsste der tolerierte VOC-Wert von 0,5 % auf ~ 0,3 % gesenkt werden!

→ Das aktuelle Verfahren zur VOC-Bestimmung wirft Fragen auf!

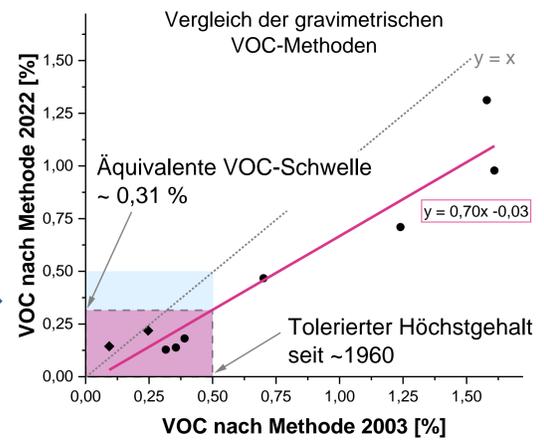


Fig. 2: Systematische Unterschätzung der VOC durch Methode 2022, Diamanten = temperfrei, Kreise = temperpflichtig.

Frage 1: Entfernung der „Restfeuchte“ durch Konditionierung (1 h, 100 °C)?

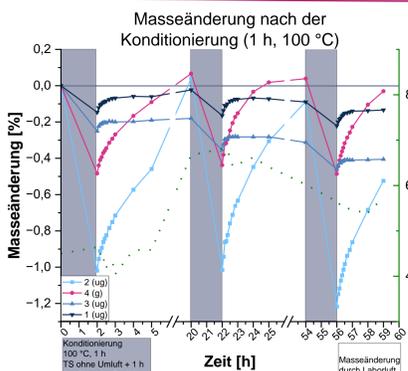


Fig. 3: Masseveränderung nach mehrfacher Konditionierung (100°C, 1h) verschiedener Silikonmaterialien.

→ Einige Silikonmaterialien nehmen innerhalb kurzer Zeit bis zu 1 % Wasser aus der Raumluft auf! Dies entspricht bereits dem doppelten tolerierten VOC-Wert von 0,5 %!

→ Durch die vorgeschriebene Konditionierung (1h, 100°C) werden Siloxane D4-D8 bereits erheblich reduziert. Dies kann zu einer VOC-Unterschätzung von bis zu 0,25 % führen!

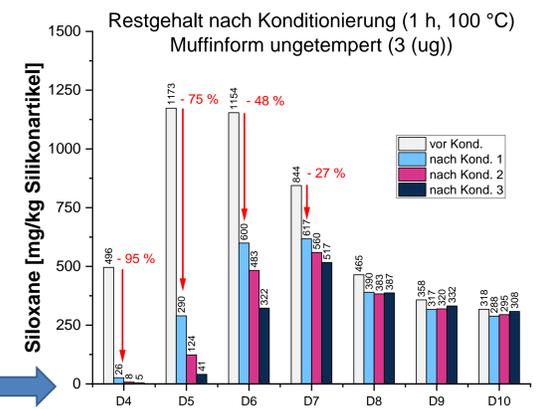


Fig. 4: Abreicherung der Siloxane D4-D8 im ungetemperten Material infolge der Konditionierung.

Frage 2: Wieviel „VOC“ steckt im VOC-Wert?

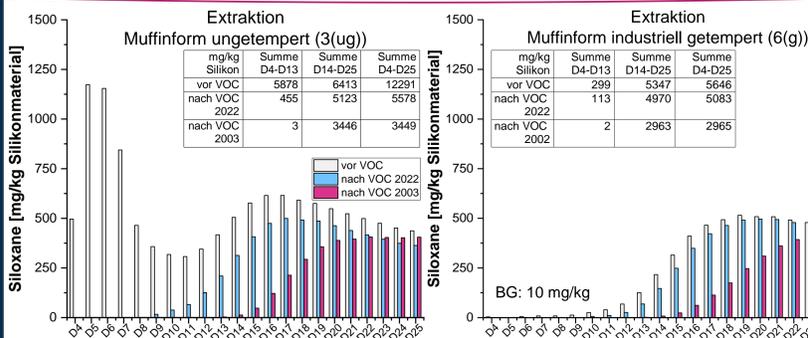


Fig. 4: Siloxan-Profil einer Muffinbackform (links: ungetempert, rechts: herstellereitig getempert) nach Totalextraktion & GC-FID-Analyse, vor und nach VOC-Bestimmung. Die Differenz der VOC-Methoden beträgt etwa 0,2-0,3 % bezogen auf die zyklischen Siloxane.

→ GC-FID-Analyse nach Totalextraktion ermöglicht zuverlässige Bilanzierung von D4 bis D25

→ Weniger als 50 % des VOC-Wertes wird durch Siloxane verursacht!

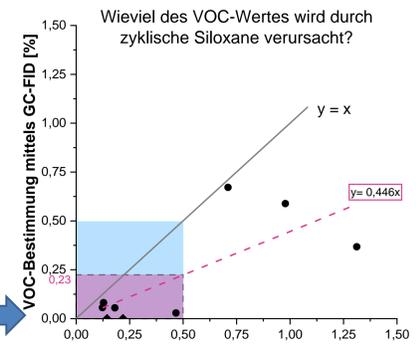


Fig. 5: Vergleich gravimetrischer VOC mit bilanzierter Siloxanabgabe vor und nach VOC, Diamant=temperfrei, Kreis=temperpflichtig.

Frage 3: Sind getemperte Backformen wirklich sicher? Wieviel Siloxane gehen in den Muffin über?

- Fettthältige Lebensmittel, wie z.B. Mürbteig-Gebäck, Rührkuchen und Fleischkuchen, sind besonders von der Migration der zyklischen Siloxan-Oligomere betroffen [3].
- Um die Siloxane aus der fettthältigen Lebensmittelmatrix zu analysieren, wird die online gekoppelte LC-GC-FID (analog Mineralöl Analytik) verwendet (Fig. 7).
- Bei einem Test-Muffin (16 % Fett (Miglyol)) aus einer getemperten Backform werden Siloxane >60 mg/kg Lbm. (3. Migrat) mit verspeist (vgl. ungetemperte Backform 105 mg/kg Lbm.; Fig. 6).

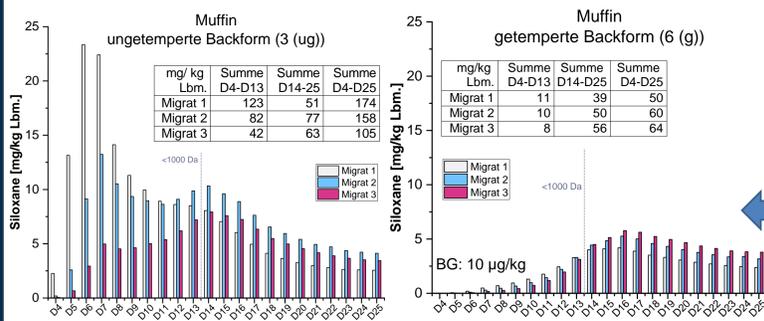


Fig. 6: In den Muffin (~16 % Fettgehalt) migrierte Siloxane infolge des Backens. Verwendete Silikonform ungetempert (links) und herstellereitig getempert (rechts).

→ via LC-GC-FID können Siloxane >D25 aus der Fettphase realer Lbm. bestimmt werden

→ durch Temperung kann der Übergang von D4-D13 minimiert werden

→ Siloxane > D13 migrieren in gleicher Größenordnung (>60 mg/kg Lbm.)

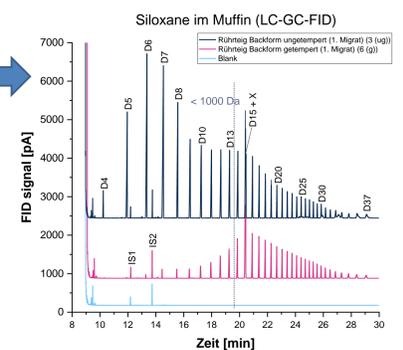


Fig. 7: LC-GC-FID Chromatogramme, Muffin aus getempert & ungetempert Backform.

FAZIT

Das aktuelle Bewertungskonzept der gravimetrischen VOC-Bestimmung ist in der Aussagekraft kritisch zu hinterfragen (u.a. Einfluss Luftfeuchte, Konditionierverluste D4-D8).

Auch aus getemperten Backformen migrieren u.U. große Mengen an Siloxan-Oligomeren in das Lebensmittel (>60 mg/kg Lbm.).

Alternative: Die Bewertung von Silikonelastomeren könnte über den Rückstandsgehalt zyklischer Siloxane (z.B. ΣD4-D13 < tolerierter Summenwert) erfolgen.