

Optimierung der Extraktionsmethode für flüchtige Substanzen aus Papier und Analyse mittels TD-GC-MS/ODP

Lina Müller, Thomas J. Simat

Technische Universität Dresden, Professur für Lebensmittelkunde und Bedarfsgegenstände, Bergstr. 66, D-01062 Dresden, Kontakt: lina.mueller@tu-dresden.de, thomas.simat@tu-dresden.de

Zusammenfassung

Mittels einer "Mini-Emissionkammer" wurden Papiermaterialien unter definierter relativer Luftfeuchtigkeit, Temperatur, Zeit und einem definierten Oberflächen/Volumen-Verhältnis inkubieren. Die 500-ml-Weithals-Schottflasche mit N₂-Zuleitung ermöglich die **direkte** Extraktion der Gasphase auf ein Adsorberröhrchen.

Die Adsorberröhrchen werden mittels TD-GC-MS/ODP gemessen, um die flüchtigen Bestandteile, insbesondere Geruchsstoffe, zu analysieren.

Die Extraktionsmethode ermöglicht einen Vergleich der Ergebnisse aus der instrumentellen Analytik mit den Ergebnissen aus der humansensorischen Prüfung nach DIN EN 1230 und DIN 10955.

Einleitung

- Papier wird als **Verpackungsmaterial** für trockene **Lebensmittel** (z.B. Brot, Mehl, Tee) und fettige Lebensmittel (z.B. Pizza, Pommes Frites) verwendet.
- Das Lebensmittelkontaktmaterial (food contact material, **FCM**) darf gemäß Art. 3 c) der Verordnung (EG) Nr. 1935/2004 keine Beeinträchtigung der organoleptischen Eigenschaften der Lebensmittel herbeiführen, also auch keine geruchsaktiven flüchtigen organischen Substanzen (olfactory active volatile organic substances, oVOC) in Mengen auf das Lebensmittel übertragen, die eine Beeinträchtigung der organoleptischen Eigenschaften bewirken.

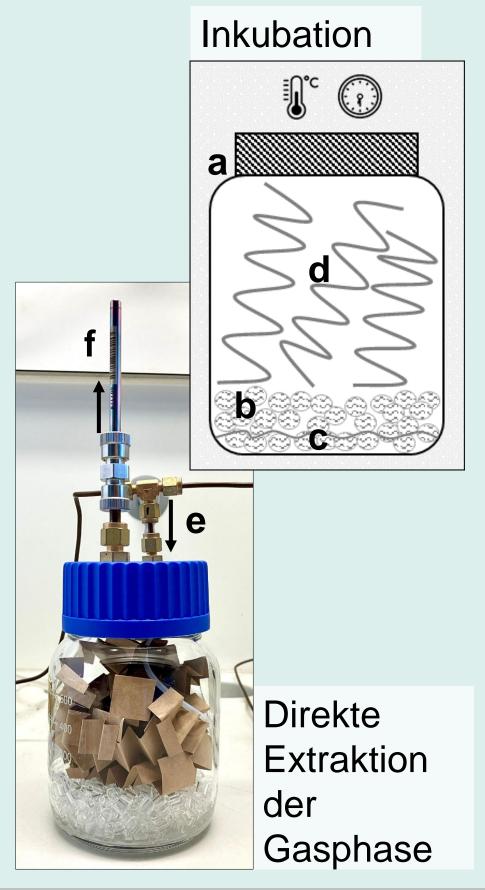
Hintergrund und Zielstellung

- Bei der Prüfung des Übergangs von Fehlaromen aus Verpackungen auf Lebensmittel über die Gasphase muss nach DIN EN 1230-2 die relative Luftfeuchtigkeit (relative humidity, rH) eingestellt werden. Wolf et al. (2023) zeigten, dass mit steigender rH die Desorption von VOC aus Papierfasern zunimmt [1]. Allerdings wird die rH weder bei der Prüfung des Geruchs nach DIN EN 1230-1 noch bei der Migration von Substanzen auf das Adsorptionsmittel Tenax® nach DIN EN 14338 berücksichtigt.
- Ziel dieser Arbeit war es, die Extraktion der oVOC sowie VOC (volatile organic substances) direkt aus der Gasphase unter definierter rH zu realisieren.

Die optimierte Extraktionsmethode

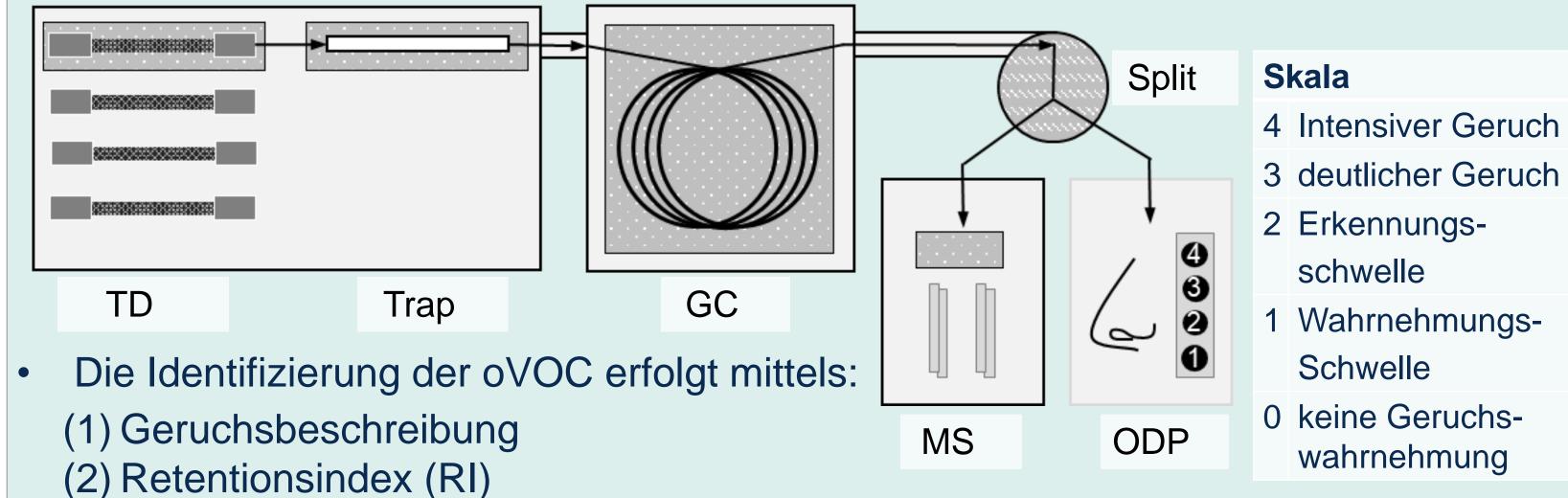
- Eine 500-ml-Weithals-Schottflasche etwa 2 cm hoch mit Raschigringen (b) befüllt, dient als "Mini-Emissionskammer". Zur Einstellung einer definierten rH werden Wasser oder konzentrierte Salzlösungen eingefüllt und anschließend Papierprobe (d) hinzugefügt.
- Es folgt eine Inkubation der Papierprobe bei definierter **Temperatur** und **Zeit**, z.B. 24 h bei Raumtemperatur.
- Im Anschluss daran werden die freigesetzten oVOC mithilfe eines Stickstoffstroms (e) von 100 ml/min für 30 min auf ein Tenax-Aktivkohle-Adsorberröhrchen (f) geleitet.

1000



Messung mittels TD-GC-MS/ODP

Die VOC auf dem Adsorberröhrchen werden mittels Thermodesorptions- (TD)-GC-MS analysiert und zeitgleich die oVOC am olfaktometrischen Detektionsport (ODP) abgerochen und die Intensität auf einer Skala bewertet.



- 3 deutlicher Geruch
 - 2 Erkennungs-
 - schwelle
 - Wahrnehmungs-
 - 0 keine Geruchs-
 - wahrnehmung

- (3) Massenspektrum
- Referenzsubstanzen dienen zur Absicherung der Identität der Substanzen.

Ergebnisse für einen Papierbeutel (Beispielprobe)

- Es wurden beispielhaft die oVOC einer **bedruckten Papierprobe** identifiziert. Dazu wurde die Probe (1 Tüte; 9,5 g, 27 dm²) in die "Mini-Emissionskammer" gegeben, zuvor 10 ml destilliertes Wasser (rH = 100 %) eingefüllt und anschließend 24 h bei Raumtemperatur inkubiert. Außerdem wurde ein Blindwert (leere Emissionskammer unter denselben Inkubationsbedingungen) mitgeführt. Die Extraktion und Messung erfolge wie oben beschrieben. Die GC-Olfaktometrie wurde von einem Panel mit drei Prüfpersonen durchgeführt.
- Es wurden 10 oVOC in der Probe identifiziert. Der entsprechende Geruch wurde von mindesten zwei der drei Prüfpersonen beschrieben. Als Leitsubstanzen der röstig und kakaoartig riechenden Probe konnten Pyrazine identifiziert werden.

5678 TD-GC-MS/ODP 6×10^9 ZB-WAX Inkubation: 5×10⁹ 24 h, RT Intensität/counts 109 109 109 109 109 109 109 Extraktion: 30 min, RT 100 ml/min N_2 1×10⁹ Papierbeutel **Blindwert**

1500

Retentionsindex

Chromatogramm des Papierbeutels mit 10 identifizierten Substanzen (siehe Tabelle)

Identifizierte oVOC im Papierbeutel; Leitsubstanzen: Pyrazine

| Nr. | Geruchsbeschreibung | Intensität (Median) | Substanz |
|-----|--------------------------------|------------------------|-----------------------------|
| 1 | Grün, muffig | 2 | Hexanal |
| 2 | Vegetativ, süßlich, metallisch | 2 | 2-Acrylsäurebutylester |
| 3 | Fruchtig, citrus | 2 | Octanal (überlagert) |
| 4 | pilzig | 2 | 1-Octen-3-on |
| 5 | Erdig, würzig, röstig | 2,5 | 2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazin |
| 6 | Röstig, Kakao, würzig, erdig | 4 | 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin |
| 7 | Kunststoff, minzig, staubig | 2 | 2-Ethylhexanol |
| 8 | Kunststoff, Pappe, staubig | 3 | Benzaldehyd (überlagert) |
| 9 | Süßlich, blumig, staubig | 2 | Acetophenon |
| 10 | Fettig, ranzig, fruchtig | 2 | endo-Borneol |

(siehe [2] zur Darstellung des Retentionsindex auf der Abszisse)

Fazit

Diese Extraktionsmethode ermöglicht aufgrund gleicher Inkubationsbedingungen einen Vergleich der Ergebnisse aus der instrumentellen Analytik mit den Ergebnissen aus der humansensorischen Prüfung nach DIN EN 1230 und DIN 10955.

2000

Die Extraktionsmethode kann neben der Analytik von Geruchstoffen generell auch für die Analytik von VOC angewandt werden.

Literatur

