



Technische Universität München  
Wissenschaftszentrum für Ernährung, Landnutzung und Umwelt  
Lehrstuhl für Lebensmittelverpackungstechnik

# **Untersuchungen zu Wechselwirkungen zwischen Lebensmittelverpackungen auf Kartonbasis mit deren Füllgütern – Bestimmung und Abschätzung von Verteilungskoeffizienten zwischen Kartons und Lebensmittel(simulantien)**

**Gabriele Haack**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für  
Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur  
Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften**  
(Dr.rer.nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Roland Meyer-Pittroff

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr.rer.nat. Horst-Christian Langowski  
2. apl. Prof. Dr.rer.nat. Dr.-Ing.habil. Siegfried Nitz

Die Dissertation wurde am 18.10.2006 bei der Technischen Universität München  
eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für  
Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 12.12.2006 angenommen.

---

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit am Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung in Freising. Einige der Untersuchungen wurden durch die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF Projekt Nr. 11229 N1) gefördert. Für diese Arbeit wurden viele Tausende von Sorptionsmessungen durchgeführt. Dies gelang zwar dank einer Automatisierung der Datenaufnahme und Auswertung, erforderte aber trotzdem umfangreiche experimentelle Arbeiten. Mein herzlicher Dank gilt an dieser Stelle:

Herrn Professor Dr. Horst-Christian Langowski, der die Betreuung der Arbeit übernommen hat, für seine Diskussionsbereitschaft und die wertvollen Ratschläge,

Herrn Professor Dr. Siegfried Nitz für das Interesse an dem Thema und die Übernahme des Koreferats,

Herrn Professor Dr. Roland Meyer-Pittroff für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission,

Herrn Dr. Otto Piringer und Herrn Dr. Roland Franz für die Überlassung des Themas und die Möglichkeit, innerhalb der Abteilung Produktsicherheit und Analytik des Fraunhofer IVVs zu arbeiten,

Frau Dipl.-Ing. Elba Pajares Alva, die viele Messungen für mich durchführte und mich ermutigte, weiter am Thema zu bleiben,

Frau Anita Gruner und Dr. Jesus Salafranca, die mir am Anfang des AiF-Projekts geholfen haben, die Methodik zu etablieren,

Herrn Dipl.-Ing. Johann Ewender, der immer ein Ohr für mich hatte, wenn Gaschromatographie das Thema war,

Herrn Dipl.-Ing. Ludwig Gruber und Herrn Dipl.-Ing. Gerd Wolz für die prompten Lösungen bei allen auftretenden EDV-Problemen und der automatisierten Datenübertragung,

Herrn Dipl.-Phys. Oliver Miesbauer, der die Regressionsanalyse für mich durchführte,

der Abteilung Produktsicherheit und Analytik und dem ganzen IVV für viele Jahre gute Zusammenarbeit,

insbesondere meinem Sensorik-Panel für eine Zusammenarbeit, die Spaß gemacht hat,

den Firmen, die Probenmaterial für das AiF-Projekt zur Verfügung gestellt hatten und

nicht zuletzt meiner Familie und meinen Freunden, die mich bei der Promotion unterstützt haben, für ihr Nachfragen und die Ermutigung.

## Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
AiF	Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V.
CEN	Comité Européen de Normalisation
DIN	Deutsches Institut für Normung
DSC	Differential Scanning Calorimetrie (Dynamische Differenz-Kalorimetrie)
EVA	Ethylvinylacetat
FID	Flammenionisationsdetektor
Fraunhofer IVV	Fraunhofer Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung, Freising
GC	Gaschromatograph
GC-Signal	Signal des FID-Detektors bei GC-Messungen, auch als Fläche oder absolute Fläche bezeichnet
H <sub>2</sub>	Wasserstoffgas
HP	Hewlett Packard
HS	Headspace
ID	Innendurchmesser
k.A.	keine Angaben
L	Lebensmittel
LAS	Labordatenaufnahmesystem
p.A.	pro analysi, Reinheitsgrad von Chemikalien
PE	Polyethylen
PE	Perkin Elmer
r.F.	relative Feuchte
SFE	Superkritische-Fluid-Extraktion
SFC	Superkritische-Fluid-Chromatographie
UV	Ultraviolett
V	Verpackung
v/v	volume/volume; Gehalt wässriger Lösungen in Volumen pro Volumen
Vial	[eng.] Probenfläschchen
w/v	weight/volume; Gehalt wässriger Lösungen in Gewicht pro Volumen

## Abkürzungen bei Kartonsorten

Code		Bedeutung
G	1. Stelle	gestrichener Karton
U		ungestrichener Karton
C	2. Stelle	Chromokarton
D		Duplex (aus Recyclingfasern)
T		Triplexkarton
G		im Gussstrichverfahren gestrichen
Z		vollgebleichter Zellstoffkarton
1 oder 2	3. Stelle	Qualitätsgruppen

(vergleiche Kapitel 1.3.2, Aufbau von Karton)

## Verwendete Formelzeichen

Zeichen	verwendete Einheiten	Bedeutung
	g/cm <sup>2</sup>	Flächengewicht
$\rho$	g/cm <sup>3</sup> ; g/ml	spezifische Dichte
$\delta$	$\mu\text{m}$ ; cm	Dicke
A	cm <sup>2</sup> ; dm <sup>2</sup>	Fläche
c	$\mu\text{g/g}$	Konzentration; Massebezogen
$c_0$	ppm, $\mu\text{g/Vial}$	Konzentration einer Substanz im leeren Vial
$c_{K, \infty}$	$\mu\text{g/g}$	Konzentration einer Substanz im Karton im Gleichgewicht
$c_{\text{Lebensmittel}, \infty}$	$\mu\text{g/g}$	Konzentration einer Substanz im Lebensmittel
$c_{\text{Luft}, \infty}$	$\mu\text{g/g}$	Konzentration einer Substanz in der Luft nach Karton-Kontakt
$h$	cm	Höhe
K	---	Verteilungskoeffizient
$K_{\text{Karton, Lebensmittel}, \infty}$	---	Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen Karton und Lebensmittelsimulans
$K_{\text{Karton, Luft}, \infty}$	---	Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen Karton und Luft
$K_{\text{Lebensmittel, Luft}, \infty}$	---	Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen Luft und Lebensmittel
m	g	Masse
$M_r$	---	Molekulargewicht
$n$		Stichprobenanzahl
$r$	cm	Radius
T	°C	Temperatur
t	min	Zeit
$V_0$	cm <sup>3</sup>	Volumen
$V_0$	cm <sup>3</sup> , ml	Volumen eines leeren GC-Vials
$V_K$	cm <sup>3</sup>	Volumen des Kartons
$V_{\text{Luft}}$		Luftvolumen im Vial = Volumen des leeren Vials - Volumen des Kartons

## Inhalt

<b>1</b>	<b>STAND DES WISSENS</b>	<b>1</b>
1.1	VERPACKUNGEN FÜR LEBENSMITTEL	1
1.2	LEBENSMITTELRECHTLICHE ASPEKTE	1
1.3	PAPIER UND KARTON ALS LEBENSMITTELVERPACKUNG	5
1.3.1	Herstellung	5
1.3.2	Aufbau und Sorten	9
1.3.3	Einsatz	10
1.3.4	Produktion und Menge	11
1.4	WECHSELWIRKUNGEN ZWISCHEN VERPACKUNG UND FÜLLGUT	12
1.4.1	Stoffübergänge	13
1.4.2	Abschätzungsverfahren für Migration bei Kunststoffen	19
1.4.3	Migrationsversuche	21
1.5	KONTAMINANTEN AUS VERPACKUNGEN	22
1.5.1	Umweltkontaminanten und weitere toxikologisch bedenkliche Substanzen	22
1.5.2	Diisopropylnaphthalin (DIPN)	24
1.5.3	Flüchtige Substanzen	24
1.6	ANALYSE VON VERPACKUNGEN	26
<b>2</b>	<b>ZIELSETZUNG UND PROBLEMSTELLUNG</b>	<b>29</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAL UND METHODEN</b>	<b>31</b>
3.1	MATERIALIEN	31
3.1.1	Karton und PE-LD-Folie	31
3.1.2	Lebensmittel und Lebensmittelsimulantien	32
3.2	GERÄTE	33
3.3	CHARAKTERISIERUNG DER MATERIALIEN	33
3.3.1	Dicke der eingesetzten Proben	34
3.3.2	Flächengewichte und Dichte der eingesetzten Materialien	34
3.3.3	Berechnung des Volumens der eingesetzten Materialproben	35
3.3.4	Ermittlung des GC-Vial Volumens	36
3.3.5	Wassergehalt	36
3.4	MODELLSUBSTANZEN UND LÖSEMittel	36
3.4.1	Lösungsmittel	36
3.4.2	Modellsubstanzen	37
3.4.3	Referenzsubstanz	37

3.5	METHODEN.....	37
3.5.1	Extraktion der Prüfmaterialien.....	37
3.5.2	Modellmischungen.....	38
3.5.3	Sorptionsversuche und Methodenentwicklung.....	42
3.5.4	Überprüfung der Messmethodik.....	52
3.5.5	Ermittlung der Gleichgewichtsparameter zur Messung der Verteilungskoeffizienten.....	52
3.5.6	Einfluss der Probenmenge im Meßsystem.....	53
3.5.7	Einfluss des Wassergehalts von Kartonproben auf die Sorption.....	53
3.5.8	Ermittlung von Adsorptionsisothermen und Verteilungskoeffizienten zwischen Sorbens und Luft.....	54
3.5.9	Berechnung von Verteilungskoeffizienten zwischen Packstoff und Lebensmittel.....	57
3.5.10	Worst-case Abschätzungen.....	57
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE.....</b>	<b>59</b>
4.1	METHODE.....	59
4.1.1	Linearität der Kalibriergeraden nach Aufstockung auf eine Matrix.....	59
4.1.2	Überprüfung der Messmethodik.....	61
4.1.3	Ermittlung der Gleichgewichtsparameter zur GC-Messung.....	64
4.1.4	Einfluss der Probenmenge im Meßsystem.....	70
4.1.5	Einfluss des Wassergehalts von Kartonproben auf die Verteilungskoeffizienten.....	71
4.1.6	Zusammenfassung der erarbeiteten Methode.....	72
4.2	ADSORPTIONSISOTHERMEN UND VERTEILUNGSKOEFFIZIENTEN.....	73
4.2.1	Adsorptionsisothermen für unterschiedliche Temperaturen.....	73
4.2.2	Darstellung von Adsorptionsisothermen für verschiedene Matrices.....	77
4.2.3	Berechnung der Verteilungskoeffizienten.....	83
4.2.4	Verteilungskoeffizienten bei unterschiedlichen Temperaturen.....	84
4.2.5	Verteilungskoeffizienten für Packstoffe, Tenax und Lebensmittel.....	92
4.2.6	Berechnung von Verteilungskoeffizienten zwischen Packstoffen und Lebensmitteln.....	97
<b>5</b>	<b>DISKUSSION.....</b>	<b>101</b>
5.1	ADSORPTIONSVERHALTEN UND VERTEILUNGSKOEFFIZIENTEN ZWISCHEN SORBENS UND LUFT.....	101
5.1.1	Mögliche Fehlerquellen der Messmethode.....	104
5.2	VERTEILUNGSKOEFFIZIENTEN ZWISCHEN PACKSTOFFEN UND LEBENSMITTELN.....	105
5.3	WORST-CASE-ABSCHÄTZUNGEN.....	106
5.4	VERGLEICH VON WORST-CASE ABSCHÄTZUNGEN AUS HEADSPACE-MESSUNGEN UND MIGRATIONSEXPERIMENTEN.....	109
5.5	ABSCHÄTZUNG VON VERTEILUNGSKOEFFIZIENTEN FÜR RAUMTEMPERATURBEDINGUNGEN.....	114

5.6	VERGLEICH VON HEADSPACE-VERTEILUNGSKOEFFIZIENTEN UND LITERATURWERTEN.....	116
5.7	ADSORPTIONWÄRMEN.....	118
5.8	WEITERE ERKENNTNISSE.....	119
5.8.1	Wassereinfluss.....	119
5.8.2	Sortendifferenzierung.....	119
5.9	SCHLUSSFOLGERUNGEN.....	120
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>121</b>
	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>123</b>
<b>7</b>	<b>ANHANG.....</b>	<b>131</b>
7.1	MODELLSUBSTANZEN UND LÖSEMITTEL.....	131
7.1.1	Lösungsmittel.....	131
7.1.2	Modellsubstanzen.....	131
7.1.3	Referenzsubstanzen.....	131
7.1.4	Entwicklung gaschromatographischer Trennmethoden.....	131
7.2	METHODEN.....	133
7.2.1	Extraktion der Prüfmateriellen.....	133
7.2.2	Modellmischungen - Sorptionsexperiment mit der HS-GC-Methode.....	134
7.2.3	Entwicklung einer Standard-Additions-Methode.....	138
7.2.4	Berechnung der Verteilungskoeffizienten zwischen Sorbens und Luft.....	141
7.2.5	Überprüfung der Messmethodik.....	142
7.2.6	Einfluss der Probenmenge im Meßsystem.....	144
7.2.7	Ermittlung der Gleichgewichtsparameter zur Messung der Verteilungskoeffizienten.....	146
7.3	ADSORPTIONSISOTHERMEN UND VERTEILUNGSKOEFFIZIENTEN.....	147
7.3.1	Adsorptionsisothermen für unterschiedliche Temperaturen.....	147
7.3.2	Darstellung von Adsorptionsisothermen für verschiedene Matrices.....	149
7.3.3	Verteilungskoeffizienten bei unterschiedlichen Temperaturen.....	156
7.3.4	Verteilungskoeffizienten für Verpackungen, Tenax und Lebensmittel.....	159
7.3.5	Worst Case Abschätzungen.....	160

# 1 Stand des Wissens

## 1.1 Verpackungen für Lebensmittel

Die Qualität von Lebensmitteln ändert sich mit der Zeit. Inhaltsstoffe können chemisch abgebaut und andere Stoffe aufgenommen werden. Lebensmittel werden verpackt, um die erwünschten Eigenschaften beim Vertrieb und bei der Lagerung bis zum Verzehr zu erhalten. Dabei hat die Verpackung eine Schutzfunktion. Sie verhindert das Eindringen von Sauerstoff, filtert Licht, hält Aromakomponenten zurück und sorgt dafür, dass die Wasseraktivität eines Lebensmittels stabil bleibt. Weiterhin ist die Verpackung eine Werbefläche und soll zum Kauf eines Produkts animieren [Haack 1997, nach Piringer 1993, Buchner 1991]. Die Qualität eines Lebensmittels ist von großer Wichtigkeit für die Verbraucher. Es beeinflusst die Entscheidung, ob ein Lebensmittel wieder gekauft wird. Wird eine ungeeignete Verpackung gewählt, kann diese unerwünschte Stoffe aus der Umwelt durchlassen oder die erwünschten Aromastoffe aus der Verpackung entweichen lassen. Manchmal kann auch die Verpackung selbst die Quelle unerwünschter Stoffe sein. Um eine verbesserte Qualitätssicherung und Prävention von Schadensfällen in der Industrie gewährleisten zu können, ist daher die Untersuchung und Abschätzung von Übergängen von Substanzen von allen Verpackungstypen auf Lebensmittel wichtig.

## 1.2 Lebensmittelrechtliche Aspekte

Auf europäischer Ebene existiert bisher für Zellstoff-basierende Lebensmittelverpackungen nur eine allgemeine rechtliche Verordnung, die Verordnung (EU) 1935/2004, die für alle Lebensmittelverpackungen gültig ist. Für Papier und Karton und Polymerbeschichtungen auf Zellstoff-trägern liegen noch keine detaillierten europaweiten Reglementierungen oder Prüfverfahren und somit eine Grauzone im EU-Harmonisierungsprozess vor. Im deutschen Lebensmittelrecht ist die Situation vergleichbar. Hier unterliegen Verpackungen auf Zellstoffbasis wie auch die Kunststoffverpackungen bisher nur dem Lebensmittel-, Bedarfs- und Futtermittelgesetzbuch (Lebensmittel- und Futtermittelgesetzbuch, LFGB) [LFGB 2005].

§ 30, Abs. 1 des LFGB verbietet,

*Bedarfsgegenstände derart herzustellen oder zu behandeln, dass sie bei bestimmungsgemäßen oder vor auszusehendem Gebrauch geeignet sind, die Gesundheit durch ihre stoffliche Zusammensetzung, insbesondere durch toxikologisch wirksame Bestandteile oder durch Verunreinigungen, zu schädigen.*

Solche Bedarfsgegenstände dürfen auch nicht in Verkehr gebracht oder beim gewerbsmäßigen Herstellen oder Behandeln verwendet werden wie in § 31 des LFGB festgelegt ist.

Bei der Definition von Lebensmittelbedarfsgegenständen wird auf die Europäische Verordnung verwiesen. In der Europäischen Verordnung werden Lebensmittelbedarfsgegenstände nach VO (EG) Nr. 1935/2004 [2004] folgendermaßen definiert:

*Bedarfsgegenstände im Sinne der Verordnung (EG) 1935/2004 nach Artikel 1 Abs. 2:*

*Die Verordnung gilt für Materialien und Gegenstände, einschließlich aktiver und intelligenter Lebensmittelkontakt-Materialien und Gegenstände (...), die als Fertigerzeugnis*

- a) dazu bestimmt sind mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen oder*
- b) bereits mit Lebensmitteln in Berührung sind und dazu bestimmt sind, oder*
- c) vernünftigerweise vorhersehen lassen, dass sie bei normaler oder vorhersehbarer Verwendung mit Lebensmitteln in Berührung kommen oder ihre Bestandteile an Lebensmittel abgeben können.*

Ohne also auf die Materialien, aus denen die Verpackungen hergestellt werden, einzugehen, werden Lebensmittelbedarfsgegenstände ausschließlich über den (möglichen) Kontakt zu Lebensmitteln definiert. Die möglichen Wechselwirkungen zwischen Verpackung und Lebensmittel beschreibt Artikel 3 der Verordnung (EG) Nr. 1935/2004:

*Materialien und Gegenstände, einschließlich aktiver und intelligenter Materialien und Gegenstände, sind nach guter Herstellungspraxis so herzustellen, dass sie unter den normalen oder vorhersehbaren Verwendungsbedingungen keine Bestandteile auf Lebensmittel in Mengen abgeben, die geeignet sind,*

- a) die menschliche Gesundheit zu gefährden oder*
- b) eine unverträgliche Veränderung der Zusammensetzung der Lebensmittel herbeizuführen oder*
- c) eine Beeinträchtigung der organoleptischen Eigenschaften der Lebensmittel herbeizuführen.*

Im Lebensmittel- und Futtermittelgesetzbuch (LFGB) ist also festgelegt, dass Bedarfsgegenstände für Lebensmittel keine Bestandteile in einer Menge abgeben dürfen, die die gesundheitliche Unbedenklichkeit, die Zusammensetzung oder sensorische Eigenschaften des verpackten Lebensmittels beeinträchtigen können. Der Passus über Stoffübergänge, die „technisch unvermeidbar sind“ aus dem überarbeiteten Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz [LMBG, gültig bis 2005] führte zu vielen Missverständnissen und ist weder in der VO (EU) 1935/2004 noch im neuen LFGB enthalten. Die VO (EU) 1935/2004 verbietet ohne Ausnahme Materialien und Gegenstände, die Art. 3 nicht entsprechen. Die technische Vermeidbarkeit stellte eine strengere Vorschrift dar, ist aber im Zuge der Übernahme einer Europäischen Verordnung nun auch im deutschen Gesetzestext gestrichen.

Absatz 2 in § 31 LFGB ermächtigt den Bundesgesundheitsminister, Verordnungen zu erlassen, in denen für die jeweiligen Stoffe Anteile, die als unvermeidbar oder unbedenklich gelten, definiert werden. Für Lebensmittelbedarfsgegenstände aus Kunststoff wurde zu diesem Zweck die Bedarfsgegenständeverordnung (BGVO) erlassen [BGVO 2004]. Hier wurden der erlaubte Gesamtübergang und Grenzwerte für einzelne Substanzen festgelegt. Die Regelungen in dieser Verordnung gelten ausdrücklich nicht für Bedarfsgegenstände aus Papier, Karton und Pappe.

Mit diesen Materialien befasst sich die Empfehlung XXXVI, herausgegeben von der Kunststoff-Kommission des BGA (jetzt BfR) [Empfehlung XXXVI 2004].

In der BGVO werden Grenzwerte für den Übergang global als Gesamtmenge und für spezifische Substanzen als so genannte QM- oder SML-Werte vorgestellt. Bei der Betrachtung des Gesamtübergangs wird für Kunststoffe die Einhaltung eines Grenzwerts von 60 mg/kg Lebensmittel-simulans oder 10 mg/dm<sup>2</sup> vorgeschrieben. Der Grenzwert der Globalmigration soll die Inertheit eines Kunststoffes sicherstellen, toxikologisch ist er ohne Bedeutung. Bei toxikologisch relevanten Substanzen wird neben dem Migrationsgrenzwert, dem SML-Wert („specific migration limit“), im Lebensmittel bei sehr flüchtigen und reaktiven Substanzen mit einem so genannten QM-Wert („quantité maximale“) als Restriktionskriterium gearbeitet. Der QM-Wert in mg/kg Packstoff ist der Wert, der nach Annahme eines Totalübergangs einer Substanz in ein Lebensmittel zu keiner Überschreitung der im Lebensmittel toxikologisch begründeten maximalen Grenzkonzentration führen darf.

Die Verordnung (EU) 1935/2004 sieht eine so genannte Einzelmaßnahme für Papier vor, bis diese erstellt wird, ist die Empfehlung XXXVI weiter gültig.

Die Empfehlung XXXVI [1998] gliedert sich in vier Teile. In dem ersten Teil wird der Lebensmittelkontakt für Papiere, Kartons und Pappen geregelt. In Empfehlung XXXVI/2 werden Methoden zur Überprüfung für Papiere, Karton und Pappen für Backzwecke vorgestellt. Teil I und III beschäftigen sich mit Filterpapieren und Saugelagen, die im Rahmen dieser Untersuchung keine Bedeutung haben. In der Empfehlung XXXVI wird eine Positivliste vorgestellt, die alle Rohstoffe, Fabrikationshilfsstoffe und Veredlungsstoffe auflistet, die für die Herstellung von Papier, Karton und Pappe für den Lebensmittelkontakt verwendet werden dürfen. Neben einigen Grenzwerten für Schwermetalle und Pentachlorphenol (PCP), die heute keine praktische Bedeutung mehr haben, werden vor allem die technische Eignung und die geruchliche und geschmackliche Unbedenklichkeit gefordert. Gemäß der Empfehlung XXXVI sind aus dem Herstellungsprozess wiedergewonnene Fasern und Rücklaufpapiere ebenfalls für den Lebensmittelkontakt zugelassen, sofern sie der Empfehlung entsprechen. Für den Kontakt mit trockenen, nicht fettenden Lebensmitteln und solchen, die vor dem Verzehr üblicherweise gewaschen oder geschält werden, dürfen auch andere Rohstoffe zur Fasergewinnung eingesetzt werden. Generell dürfen aber nur ‚Preconsumer‘ Papiere eingesetzt werden. Bei mehrschichtigen Verpackungen dürfen aus keiner Lage oder Schicht bedenkliche Stoffe übergehen. Eine gute Übersicht über die rechtliche Situation bei der Verwendung von recycelten Fasern für Lebensmittelverpackungen geben Escabasse und Ottenio [2002]. Das in den USA gängige Prinzip des „Threshold of regulation“ [Anon. 1995] wird auch für wiedergewonnene Fasern angewendet. Das Prinzip ist einfach: „low levels of contaminants may

be safe". Unterhalb von bestimmten, definierten Grenzwerten ist keine Gesundheitsbeeinträchtigung zu erwarten.

Der Harmonisierungsprozess der Europäischen Union zur Vereinheitlichung der lebensmittelrechtlichen Reglementierung von Verpackungen für den Lebensmittelkontakt und anderen Bedarfsgegenständen hat bis heute praktisch nur Verpackungen, die aus einer Kunststoff-Monoschicht bestehen, erfasst. Für Verpackungen auf der Basis von Papier und Karton und deren Verbunde mit Kunststoffbeschichtungen, Lacken, Imprägnierungen inklusive der Berücksichtigung von Klebern, Haftvermittlern, Druckfarben existiert bis heute noch keine europäische Reglementierung außer den zitierten Artikeln. Für Druckfarben gibt es außer einer freiwilligen Vereinbarung der Mitglieder des Druckfarbenverbands keine Regelung [Druckfarbenverband 1995]. Druckfarben fallen somit als Teil des Bedarfsgegenstands unter den § 30 und 31 LFGB.

Erste Ansatzpunkte zu einer europäischen 'Lösung' zeichnen sich durch die Arbeit und Resolutionen des Europa-Rates ab. Im Europarat wurde eine Resolution zu den Thema „Papier und Pappe“ entwickelt [Council of Europe 2005]. Neben einer Positivliste für Substanzen, die zur Herstellung von Lebensmittelkontaktpapier eingesetzt werden dürfen, enthält die Resolution Testmethoden zur Prüfung und beschreibt die „gute Herstellerpraxis“ für die Herstellung von Papier und Pappe für den Lebensmittelkontakt. Wie die Empfehlung XXXVI hat auch diese Resolution Empfehlungscharakter.

Die in der Resolution [Council of Europe 2005] eingeschlagene Vorgehensweise hat zu einer sehr umfangreichen Bestandsliste („Inventory list“) von in der Papiererzeugung Verwendung findenden Chemikalien geführt, wobei in Ermangelung eines wissenschaftlich gerechtfertigten Umsetzungskonzeptes die dort gelisteten toxikologisch relevanten Substanzen mit einem so genannten QM-Wert als Restriktionskriterium behaftet wurden. Die Gefahren, die mit der Umsetzung dieser Vorgehensweise in Recht und Normen verbunden sind, sind offensichtlich: Die Überprüfbarkeit einer solchen Vielzahl von positiv gelisteten Substanzen übersteigt bei Weitem die tatsächliche Machbarkeit. Es wäre eine Vielzahl von Analysenmethoden erforderlich, die mittels Ringversuchen validiert werden müssten - ein wirtschaftlich und technisch nicht realisierbares Unterfangen. Andererseits ist die Annahme eines totalen Stoffüberganges weit entfernt von der Realität und führt zu überzogenen Anforderungen an die Verpackungsmaterialien [Haack 2000].

Obwohl die Beschlüsse des Europarats keine Rechtsverbindlichkeit besitzen, droht in Ermangelung von Alternativ-Vorschlägen die zukünftige Umwandlung in geltendes europäisches Recht [Haack 2000/A]. Auch das „Synoptic Document“ der Europäischen Kommission [2003] gibt Hinweise zum Test von polymeren Bedarfsgegenständen und listet Monomere und Additive zur Herstellung auf.

In den USA muss für die Zulassung neuer Additive für Papier- und Kartonverpackungen neben toxikologischen Daten, sowie Daten, die den Einsatz und die beabsichtigte Wirkung beschreiben, auch die Menge angegeben werden, die bei Migration aus einem spezifischen Packstoff in das verpackte Lebensmittel übergehen kann [Paquette 1998]. Die Herangehensweise in den USA und Europa unterschieden sich insofern, dass in Europa toxikologische Daten über alle eingesetzten Substanzen vorliegen müssen – ohne Berücksichtigung der erwarteten Migration. In den USA werden ohne toxikologische Klärung Substanzen freigegeben, wenn kein Übergang ins Lebensmittel zu erwarten ist [Heckman 2005].

Einen guten Überblick und ein Vergleich der Situation in Europa und den USA gibt Heckman [2005]. Für Packstoffe mit einer funktionellen Barriere (vgl. Kap. 1.4.1) gilt für die USA, dass Substanzen hinter einer funktionellen Barriere, sofern sie nicht als teratogen, cancerogen oder mutagen eingestuft sind, keine Freigabe durch Behörden benötigen, solange die funktionelle Barriere Eigenschaften aufweist, die weniger als 10 ppb Migration erlauben.

Packstoffe werden häufig als Rolle oder gestapelt hergestellt und gelagert. Gerade bei bedruckten Verpackung kommt es dabei häufig zum so genannten „Abklatsch“, dem Übergang von Stoffen von der Außenseite auf die Innenseite. Beim Einsatz der Verpackung für Lebensmittel können so Stoffe von der Außenschicht der Lebensmittelverpackung auf das Lebensmittel übergehen [Haack 2002]. Gerade auch bei Papier- und Kartonverpackungen können durch Abklatsch unerwünschte Stoffe der Außenseiten nach Innen durch eine ungenügende Trocknung oder Härtung von Druckfarben, Lacken und Beschichtungen gelangen. Ein damit induzierter Übergang kann bei Befolgung der ‚Good Manufacturing Practice‘ vermieden werden.

### **1.3 Papier und Karton als Lebensmittelverpackung**

#### **1.3.1 Herstellung**

Die Bezeichnung Papier leitet sich von der Papyrusstaude ab, aus deren Mark die Ägypter vor etwa 5.000 Jahren Schriftträger herstellten. Die Urform unseres heutigen Papiers kommt allerdings aus China. Um 100 n.Chr. soll ein Beamter des chinesischen Kaiserhofs namens Ts'ai Lun aus verschiedenen Pflanzenfasern Papier hergestellt haben. Wahrscheinlich war die Papierherstellung aber schon früher bekannt. Von China gelangte die Kenntnis des Papiermachens über die Nordküste Afrikas nach Spanien und somit nach Europa [Finley 1997].

Das Papierherstellung mittels Schöpfrahmen und die Verwendung von textilen Abfällen (Haltern) als Rohmaterial blieben bis zur Erfindung der Langsiebmaschine (vgl. Abb. 1- 1) gegen Ende des 18. Jahrhunderts vom Prinzip gleich. Durch den steigenden Bedarf wurde mehr Rohstoff benötigt, und das war Holz. Heute wird Papier und Karton fast ausschließlich aus Holz als Primärquelle hergestellt. Dabei wird die Holzfasern mechanisch als Holzschliff oder chemisch als

Zellstoff gewonnen. Das Verfahren, Holzschliff mechanisch zu gewinnen, zeichnet sich durch eine hohe Ausbeute gegenüber den chemischen Verfahren aus. Holz ist ein Gemisch aus Cellulose, Hemicellulose, Lignin und Begleitstoffen. Holz enthält als Fasersubstanz je nach Sorte 40-60 % Cellulose [Piringer 1993, Finley 1997, Simoneau 2003].

Die chemische Behandlung erfolgt im so genannten Sulfit- oder Sulfatverfahren. Dabei wird Holz unter Zugabe von Sulfiten beim Sulfit-Verfahren gekocht. Lignin wird sulfoniert, hydrolytisch gespalten und als Ligninsulfonat gelöst. Bei dem wirtschaftlich bedeutenderen Sulfat-Verfahren wird Lignin alkalisch abgebaut und als Phenolat gelöst. Das mit diesem Verfahren gewonnene Papier bezeichnet man als Kraftpapier, es hat eine hohe Zähigkeit und Festigkeit. Nach der Abtrennung von Lignin und andere Bestandteilen wird der Zellstoff ungebleicht oder gebleicht für die Papier- und Kartonherstellung eingesetzt. Lignin kann bei geringeren pH-Werten auf der Oberfläche ausgefällt werden und wirkt sich dann negativ auf die Zwischenfaserbindung (Festigkeit) des Papiers aus [Le 2000].

Für die Herstellung von Papier, Karton und Pappe benötigt man neben Faserstoffen Hilfsstoffe und Wasser. Die Faserstoffe (Holzschliff, Zellstoff und Altpapier) werden unter Zusatz von Leim-, Füll- und Farbstoffen sowie Wasser gemischt, gemahlen und nach starker Verdünnung auf der Papiermaschine entwässert und getrocknet.

Vor dem Auflaufen auf die Papiermaschine werden dem Faserbrei bis zu 30 % Zusätze beigegeben, die dem Papier bestimmte Eigenschaften verleihen [Tresch 2005]. Durch das Ausfüllen der Zwischenräume zwischen den Fasern machen die Füllstoffe das Papier geschmeidiger, weicher und glatter.

Leimstoffe machen es widerstandsfähig gegen Flüssigkeit, zum Beispiel Tinte, weil es weniger saugfähig und hydrophober wird. Als Leimung bezeichnet man daher in der Papiermacherei die Hydrophobierung der Faser. Die Leimstoffe sind chemisch modifizierte Baumharze in Kombination mit Alaun oder Polymere auf Basis von Acrylaten oder Polyurethanen. Heute wird neben verschiedenen Harzen auch häufig ASA (Alkenyl Succinic Acid =alkyliertes Bernsteinsäureanhydrit) und alkylierte Ketendimere (AKD) zur Leimung von Papier eingesetzt. Die früher häufig verwendete saure Leimung mit Harzsäuren und Alaun ist der Grund, dass so geleimte Papiere zerstört werden, da der Alaun Schwefelsäure freisetzen kann, die wiederum die Cellulose zerstört. Heute wird die Leimung im neutralen oder schwach alkalischen pH-Bereich durchgeführt. Man unterscheidet bei der Leimung zwischen der so genannten Masseleimung und der Oberflächenleimung. Bei der Masseleimung wird das Leimungsmittel dem Faserbrei zugegeben, bei der Oberflächenleimung wird das fertige Papier beschichtet. Harze, AKD und ASA sind Masseleimungsmittel, polymere Leimungsmittel sind Oberflächenleimungsmittel [Petersen 2000].

Unbehandeltes Papier ist mechanisch sehr unbeständig, wenn es feucht wird. Um trotzdem eine gewisse mechanische Festigkeit zu erhalten, werden dem Papier bei der Herstellung Nassfestmittel (Kunstharze) zugesetzt. Dies sind wasserlösliche Polymere, die aus Polyaminen und Epichlorhydrin hergestellt werden und Quervernetzungen zwischen den Fasern ausbilden, die den Papierfilz stabilisieren. Neben Karton sind Beispiele hierfür Küchenkrepp, Landkartenpapiere und Papier für Geldnoten.

Glattere Oberflächen und Undurchsichtigkeit ergibt auch der Zusatz von Talkum, Kaolin oder Calciumcarbonat. Färbung erfolgt durch den Eintrag von Farbstoffen. Die Zusammensetzung der Füllstoffe bestimmt Transparenz und Opazität eines Papiers sowie die Farbaufnahme beim Druck.

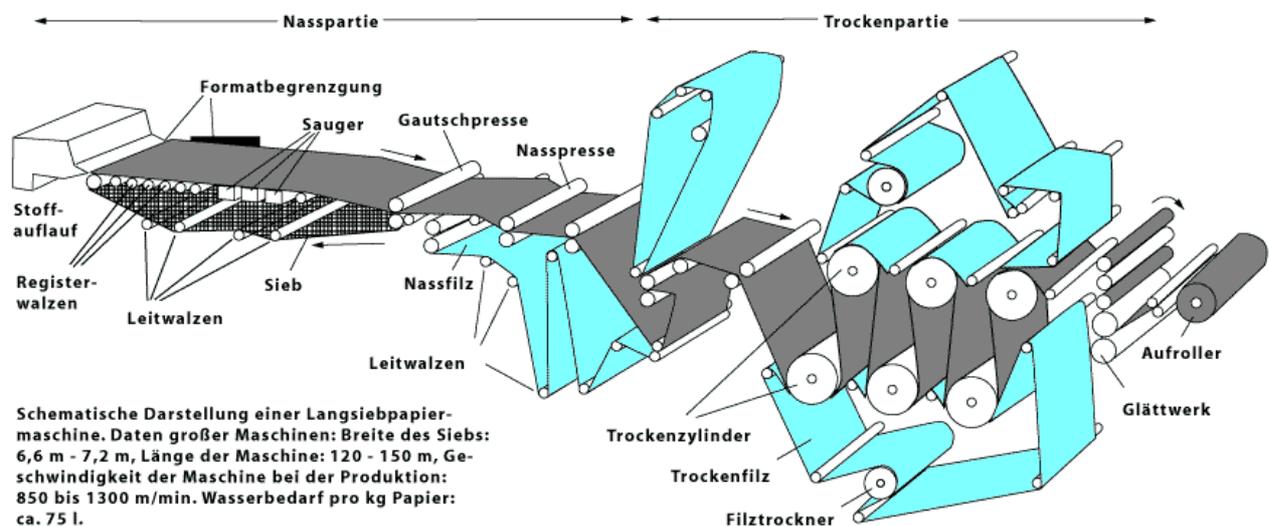


Abbildung 1-1: Langsiebmaschine zur Papierherstellung [Wikipedia 2006]

Die Blattbildung findet bei der industriellen Papierproduktion auf der Papiermaschine statt. Der Papierbrei, welcher zu 99 % aus Wasser besteht, fließt nach mehrfacher Reinigung aus der Vorratsbütte auf die Siebpartie der Langsiebpapiermaschine. Auf dem endlosen Sieb, das den Papierbrei transportiert, läuft ein großer Teil des Wassers ab und die Papierstruktur entsteht. Dabei verfilzen sich die Fasern und gewinnen Festigkeit. Bei Papieren aus maschineller Produktion verlaufen fast alle Fasern in eine Richtung (Laufrichtung). Unter dem Sieb angebrachte Sauger tragen zur Entwässerung des Faserstoffs bei. Am Ende des Siebes erreicht die weiche Papierbahn den Filz der ersten Saugpresse/Gautschpresse. In der Nasspresse wird das Papier weiter mechanisch entwässert. Der Nassfilz nimmt das ausgepresste Wasser auf. In der Trockenpartie findet die endgültige Entwässerung statt. Hier läuft die Papierbahn durch eine Anzahl dampfbeheizter Hohlzylinder, den Trockenzylindern. Um die Qualität des Papiers weiter zu verbessern, verwendet man Walzenglättwerke mit abwechselnd harten Stahl- und weichen Papier- oder Baumwollwalzen, den Kalandern. Der Pressvorgang gibt dem Papier eine besondere

Glätte; daraus folgt eine bessere Druckqualität. Zum Abschluss wird das Papier aufgerollt [Wikipedia 2006].

Papiermaschinen werden nach unterschiedlichen Prinzipien gebaut. Am weitesten verbreitet sind die Langsiebmaschinen (vgl. Abb. 1-1). Sie können bis zu 10 Meter breite Siebe haben und 300 Meter lang sein. Die Papierbahn läuft mit Geschwindigkeiten bis über 1.600 Meter pro Minute - das entspricht 100 km/h. Für schwerere Kartonsorten finden Rundsiebmaschinen Einsatz.

Papier bzw. Karton werden nicht in Maschinenbreite benötigt. Deshalb teilt ein Rollenschneider die Bahn in ihrer Längsrichtung. Querschneider trennen die einzelnen Bahnen in Bogen. Das fertige Produkt kommt in Rollen, auf Paletten oder in Ballen zum Versand.

Papier und Karton werden für den Direktkontakt noch weiter veredelt. Dabei kommen Streich- oder Imprägnierungsverfahren zum Einsatz. Beim Streichen werden Beschichtungen nach der Kartonherstellung aufgegeben, Imprägnierungen werden bereits dem Faserbrei zugesetzt. Zum Einsatz kommen unter anderem Lacke, Wachse, Hotmelts, Latex oder fluorierte Kohlenwasserstoffe (Tab. 1-1).

	Beispiele und Zusammensetzung	Auftrag/Zugabe	Eigenschaften
Leim		zum Faserbrei oder Oberflächenleimung	Beschreibbarkeit
Nassfestmittel		zum Faserbrei	mechanische Festigkeit in nassem Zustand (z. B. Küchenkrepp)
Strich	Kaolin, Calciumcarbonat, Bindemittel und Hilfsmittel	Beschichtung	Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit, Bedruckbarkeit
Wachse		Beschichtung	Wasserfestigkeit
Hotmelts	Wachse und Kunststoffe	Beschichtung	wasserfest und Heißsiegelfähigkeit
Latex		Beschichtung	Kaltsiegelfähigkeit
fluorierte Kohlenwasserstoffe		zum Faserbrei	fettabweisend
Lacke	Kunststoffe	Beschichtung	je nach Werkstoff

Tabelle 1-1: Mittel zur Kartonveredlung [nach Piringer 1993 und Haack 2000/A]

In weiteren Schritten kann Papier oder Karton dann noch mit mehreren Lagen Kunststoffen oder Aluminiumfolie Extrusions-beschichtet oder kaschiert (verklebt) werden, um dem Produkt die gewünschte Barriereeigenschaft zu geben. Dadurch können die Feuchtigkeitsbeständigkeit, Wasserdampfbarriere, Fett- und Hitzebeständigkeit oder die Versiegelungseigenschaften eines Kartons verbessert werden (vgl. Kap. 1.3.2).

Neben Primärfasern, die erstmalig zum Einsatz kommen, werden heute vermehrt Sekundärfasern aus der stofflichen Wiederverwertung eingesetzt. Sekundärfasern werden in einem Recyclingprozess durch mechanisches Rühren in Wasser zurück gewonnen. Die Fasern aus diesem Prozess sind verunreinigt, verkürzt und die Konsolidierungskapazität der Fasern nimmt ab, so dass Primärfasern zur weiteren Verarbeitung zugesetzt werden müssen [Iggesund 2003].

### 1.3.2 Aufbau und Sorten

Als Papier bezeichnet man aus Pflanzenfasern und Füllstoffen bestehende Materialien, die ein Flächengewicht von 10 – 200 g/m<sup>2</sup> haben. Karton für Verpackungen besteht aus den gleichen Materialien und hat ein Flächengewicht von mehr als 200 g/m<sup>2</sup> [Piringer 1993, Iggesund 1993].

Liner oder Testliner stellen einen Sammelbegriff für Papiere oder Pappen mit bestimmten Festigkeitseigenschaften dar, die als glatte Bahnen bei der Verwendung von Well- oder Vollpappe Verwendung finden. Die flächenbezogene Masse ist >110 g/m<sup>2</sup> [DIN 6730 1996].

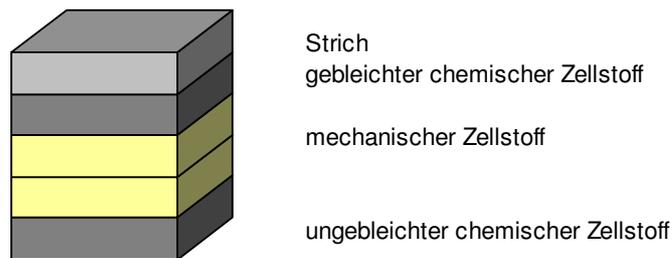


Abbildung 1-2: Aufbau eines GC-Kartons [nach Iggesund 1993]

Kartons bestehen aus mehreren Schichten, die Sorten werden wie im Abkürzungsverzeichnis dargestellt nach Buchstaben- und Zahlencodes unterschieden. Der Aufbau eines GC1 Kartons ist in Abbildung 1-2 vorgestellt. Durch den Einsatz von mechanischem Zellstoff in der Mittellage erhält der Karton eine höhere Festigkeit und Steifigkeit.

GC1	gestrichener Chromokarton, mit weißer Rückseite
GC2	gestrichener Chromokarton, mit cremefarbener Rückseite
GZ	gestrichener, vollgebleichter Zellstoffkarton

Tabelle 1-2: Übliche Kartonsorten für den Lebensmittelkontakt [nach Iggesund 1993, Piringer 1993]

Chromokarton und Zellstoffkarton bestehen aus Primärfasern. Duplexkarton besteht aus Recyclingfaser in der Rückseite und Einlage, ebenso wie Triplexkarton, der aber zusätzlich auf der Rückseite eine Lage gebleichten Holzschliff oder Zellstoff enthält. Für den Lebensmittelkontakt

werden üblicherweise die in Tabelle 1-2 beschriebenen Sorten aus Primärfasern, GC1, GC2 und GZ, eingesetzt.

In weiteren Schritten kann Papier oder Karton dann noch mit mehreren Lagen Kunststoffen oder Aluminiumfolie Extrusions-beschichtet oder kaschiert (verklebt) werden, um dem Produkt die gewünschte Barriereeigenschaft zu geben. Dadurch können die Feuchtigkeitsbeständigkeit, Wasserdampfbarriere, Fett- und Hitzebeständigkeit oder die Versiegelungseigenschaften eines Kartons verbessert werden. Gebräuchliche Werkstoffe sind in Tabelle 1-3 dargestellt.

Gebräuchliche Werkstoffe	Eigenschaften	Einsatzbeispiele
Polyethylen (PE)	gute Feuchtigkeitsbarriere und Versiegelungsfähigkeit	Tiefkühlkost, Speiseeis, Becher, Flüssigkarton
Polypropylen (PP)	gute Feuchtigkeits- und Fettbarriere. Hohe Hitzebeständigkeit und gute Versiegelungsfähigkeit	in der Verpackung aufzuwärmende Fertiggerichte
Polyethylen-Terephthalat (PET)	Hervorragende Fettbarriere bei höheren Temperaturen	Schalen zum Aufwärmen und Backen
Aluminiumfolie	gute Aromabarriere und hohe Oberflächenglätte. Hochglanz-Oberfläche.	Luxuriöse Produkte und Pralinen, Flüssigkartons
Metallisierte PET-Folie	Hochglanz und hervorragende mechanische Kratzfestigkeit. Guter Aromaschutz.	Geschenckverpackungen, Weine, Süßwaren

*Tabelle 1-3: Gebräuchliche Werkstoffe zur Beschichtung und Kaschierung von Karton und Papier [nach Iggesund 1993]*

### 1.3.3 Einsatz

Papier und Karton sind stoffdurchlässig und bieten nur eine geringe Barriere gegenüber Gasen und organischen Verbindungen. Sie werden als Verpackung trockener Lebensmittel eingesetzt. Zum Beispiel für Salz, Zucker, Mehl, Gewürze, Reis- und Nudelprodukte (mit/ohne Ei), sowie für Obst und Gemüse, welches vor dem Genuss gewaschen oder geschält wird.

Im Handel finden sich aber auch weitere Direktkontaktverpackungen für fetthaltige Lebensmittel wie Schokoladenprodukte oder Transportverpackungen für Fertigpizzen [Haack 1997].

Für andere als trockene Lebensmittel werden Papiere und Kartons veredelt oder beschichtet. Sie werden durch Wachse wasserdicht, Hotmelts (Mischung aus Wachsen und Kunststoffen) und Kunststoffe dienen der Heißsiegelfähigkeit. Mit Latex-Beschichtungen werden sie kaltsiegelfähig und durch Schwefelsäurebehandlung oder einer Beschichtung mit fluorierten Kohlenwasserstoffen weisen sie Fette ab [Piringer 1993, Drucklexikon 2006]. Gefrorene Lebensmittel gelten aber auch als trockene Lebensmittel, wenn sie vor der Abfüllung gefroren werden und können dann ohne Barrierschichten verpackt werden [Simoneau 2003].

Beschichtete Kartons werden vor allem in Bereich der flüssigen Nahrungsmittel eingesetzt. Milch- und Tiefkühlkost können in Kartons mit beidseitiger PE-Schicht gelagert werden. Wenn eine aseptische Verpackung gewünscht wird, kann zusätzlich zum PE eine Aluminiumschicht eingesetzt werden. In solche Verbunde werden haltbare Milch, Fruchtsäfte, Soßen, Suppen und passierte Tomaten verpackt. Weitere Anwendungen sind Polyesterbeschichtungen für Hochtemperaturanwendungen wie Backformen und Mikrowelle [Piringer 1993, Haack 2000/A]. Ein weiterer wachsender Markt für den Einsatz von beschichteten Kartons sind Nachfüllpackungen für Waschpulver und Reinigungsmittel.

### 1.3.4 Produktion und Mengen

Mit der Verpackungsverordnung von 1997 sanken der Verbrauch für Glas, Weißblech, Aluminium und Kunststoff gegenüber den Vorjahren. Für Glas, Weißblech und Aluminium sank der Verbrauch dauerhaft, während der Kunststoffverbrauch wieder stieg. Kontinuierlich stiegen der Verbrauch von Papier und Flüssigkarton von 1991 bis 2003 (Tab. 1-4).

Material	Gesamtverpackungsverbrauch in 1.000 t			stoffliche Verwertungsquoten in %	
	1991	1997	2003	1991	2003
Glas	4.636,6	3.750,3	3.130,0	53,7	85,3
Weißblech	818,3	712,3	567,6	33,8	87,7
Aluminium	108,4	87,2	92,5	5,1	71,2
Kunststoffe	1.655,9	1.502,1	2.070,5	3,1	55,8
Papier	5.598,2	5.238,1	6.537,7	28,0	78,0
Flüssigkarton	193,0	209,7	250,8	keine Angabe	63,5

Tabelle 1-4: Entwicklung des Gesamtverpackungsverbrauchs 1991-2003 [GVM 2005]

Der Anteil der beschichteten Kartons, die recycelt werden, lag 1994 bei 40,6 %, 2003 bereits bei 63,5 % mit steigender Tendenz. Für Kunststoffe war die Verwertungsquote 2003 nur bei 55,8 % [GVM 2005 und Tab. 1-4]. Es wird deutlich, dass Papier und Karton also einen großen Anteil am Gesamtverpackungsmarkt haben und der Recyclinganteil am Kartonverpackungsmarkt steigt. Die Daten sind nicht für Packstoffe nach Einsatzgebieten aufgeschlüsselt, entsprechend finden sich neben Papier und Karton für den Lebensmitteldirektkontakt auch solche für die kosmetische oder Waschmittel-Industrie.

Laut einer Mitteilung der CEPI (Confederation of European Paper Industries) [CEPI 2005] lag für 2003 die Produktion von Papier und Karton der 17 EU Mitglieder und Norwegen und der Schweiz die Menge für das gesamte Jahr bei 95 Millionen Tonnen, davon waren 49 % Papier, 39 % Verpackungsmaterialien und 12 % Hygiene- und Spezialpapiere. Diese Verpackungsmaterialien können entsprechend ihres Aufbaus oder Einsatzes weiter unterschieden, wie in

Tabelle 1-5 für Deutschland dargestellt. Bei Verpackungspapieren und Kartons (ohne Flüssigkartons) werden in Deutschland neben Wellpappen als Sekundärverpackungen vor allem Faltschachteln in großer Menge produziert (Tab. 1-5). Dieses Segment wird ebenso wie Flüssigkartons, Fettdichte Papiere oder Kraftpapier für den Lebensmitteldirektkontakt eingesetzt.

Papier und Kartonsorten	in 1000 t
Wellpappenpapiere	4.600
Packpapier	94
Fettdichte Papiere	41
Kraftpapier	48
Etiketten und Einschlagpapier	314
Faltschachtelkarton	1.374
Sonstiger Maschinenkarton	782
Wickelpappe für Verpackung	59
Sonstige Verpackungspapiere und Karton	169
<b><u>Insgesamt</u></b>	<b><u>7.481</u></b>

*Tabelle 1-5: Erzeugung von Papier, Karton und Pappe für Verpackungszwecke im Jahr 2003 für Deutschland [Pfaff 2005, VDP 2006, Rentrop 2004]*

	Rohstoffe			
	(in 1.000 t)	2004	2005	% zum Vorjahr
Verbrauch	Papierzellstoff	4.779	4.903	2,6
	Holzstoff	1.595	1.622	1,7
	Altpapier	13.219	14.308	8,2

*Tabelle 1-6: Kennzahlen deutscher Zellstoff- und Papierfabriken [VDP 2006]*

Wie aus Tabelle 1-6 ersichtlich, hat sich der Altpapieranteil deutlich gegenüber dem Einsatz von Papierzellstoff und Holzschliff erhöht. Recyclingfaser ist ungefähr um den Faktor 10 billiger als neuer Rohstoff. Der Einsatz von Rezyklat-Zellstoff wird voraussichtlich also noch steigen. Dies verstärkt zwangsläufig die Unsicherheit bezüglich der Einbringung unbekannter Stoffe in Laminat-Verpackungen für den Direktkontakt mit Lebensmitteln. Die Diskussion um Dioxine, PCBs, PCPs, DIPN und andere Kontaminanten sind Beispiele hierfür (vgl. Kap. 1.5).

#### **1.4 Wechselwirkungen zwischen Verpackung und Füllgut**

Zwischen Lebensmitteln und ihren Verpackungen können eine Reihe von Wechselwirkungen auftreten. Diese Wechselwirkungen sind und waren insbesondere bei Kunststoffverpackungen seit langem Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Prüfverfahren für Kunststoffverpackungen lassen sich aber nicht ohne weiteres auf Papier- und Kartonverbunde übertragen, die der reinen

Zellstoffe auch nicht auf die Verbunde. Im Weiteren werden Wechselwirkungen zumeist anhand von Polymeren erläutert und einige Grundbegriffe zum Verständnis von Transportvorgängen bei Lebensmittelverpackungen vorgestellt.

### 1.4.1 Stoffübergänge

Monomere und Additive können aus der Verpackung in das Lebensmittel übergehen (Migration). Die Verpackung kann Inhaltsstoffe vom Lebensmittel aufnehmen (Sorption). Störstoffe können durch die Verpackung transportiert werden (Permeation), wie in Abbildung 1-3 schematisch dargestellt.

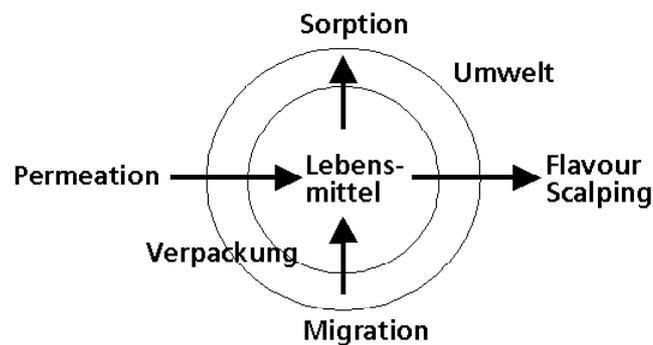


Abbildung 1-3: Wechselwirkungen und Stoffübergänge [nach Piringer 1993]

Allen Transportvorgängen in Kunststoffen liegt Diffusion als Verteilungsvorgang zugrunde. Damit wird ein Stofftransport von Teilchen aufgrund von Molekülbewegung bezeichnet, der einen Ausgleich eines Konzentrationsgradienten anstrebt. Die Diffusionsgeschwindigkeit steigt mit zunehmender Temperatur und mit abnehmender Dichte eines zu betrachtenden Mediums. Weiterhin haben die Struktur der Teilchen, ihre Größe, Löslichkeit und der Dampfdruck der untersuchten Substanzen einen Einfluss [Piringer 1993, Hotchkiss 1995].

Mathematisch wird die Diffusion mit den Fick'schen Gesetzen beschrieben. Dabei findet das 1. Fick'sche Gesetz Anwendung bei stationären, also zeitlich und örtlich konstanten Konzentrationsgefällen [Atkins 1984, Wedler 2004]:

$$J = -D \left( \frac{\partial c}{\partial x} i + \frac{\partial c}{\partial y} j + \frac{\partial c}{\partial z} k \right) \quad \text{Gleichung 1-1}$$

Die Teilchenstromdichte  $J$  ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) ist parallel zum Diffusionskoeffizienten  $D$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) und dem Konzentrationsgradienten. Diffusionskoeffizienten sind in diesem Fall konstant für eine spezifische Matrix und einen Migranten bei gegebenen Umgebungsparametern. Mercea [2000] gibt einen Überblick über publizierte Diffusionskoeffizienten für Polymere. Durch die sehr aufwändige experimentelle Bestimmung von Diffusionskoeffizienten sind insgesamt aber nur

wenige Daten publiziert [Piringer 2000/C]. Das 2. Fick'sche Gesetz wird verwendet, wenn ein Konzentrationsgefälle zeitlich und örtlich nicht konstant ist. Die Berechnung von nicht-stationären Diffusionsvorgängen kann nur mit Hilfe von Differentialgleichungen gelöst werden, ist aber für diese Untersuchung nicht relevant.

Für Wechselwirkungen von Verpackungen mit Füllgütern, wie Lebensmittel, wurden die Grundlagen der Diffusion für Kunststoffe von der Arbeitsgruppe Piringer im Detail beschrieben [Piringer 1993, Piringer 2000/A, Mercea 2000 und Huber 1997]. Für Polymere beschreibt Piringer [Piringer 2000/B] Diffusion als einen Transport aufgrund einer zufälligen Teilchenbewegung, als "random walk". In zufälligen Schritten legen Teilchen eine bestimmte Distanz über einen Zeitraum zurück.

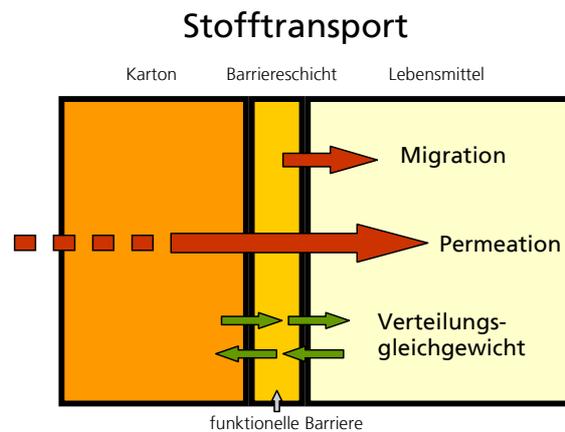
Ein weiterer wichtiger Vorgang zum Verständnis der Wechselwirkungen ist die Sorption. Sorption ist ein Oberbegriff für die Anreicherung einer Substanz in einem Phasengrenzgebiet und findet vorrangig an Grenzflächen zwischen flüssiger und fester sowie gasförmiger und fester Grenzfläche statt. Bei der Adsorption lagert sich eine Substanz aus einem Gas oder einer Flüssigkeit an einer Oberfläche des Adsorbens an. Bei diesem Vorgang wird Energie freigesetzt, die als Adsorptionswärme bezeichnet wird. Findet keine chemische Bindung statt, spricht man von Physisorption, bei der die Bindung über van-der-Waals-Kräfte stattfindet und die adsorbierten Moleküle in ihrer chemischen Struktur nicht verändert werden. Der Vorgang ist reversibel und wird dann als Desorption bezeichnet. Für kinetische Betrachtungen werden mit der Adsorption auch Desorption und Diffusion betrachtet [nach Atkins 1984, Wedler 2004].

Die in dieser Arbeit betrachtete Adsorption ist somit ein reversibler Gleichgewichtsvorgang, der durch Konzentrationsänderung, Temperatur oder Verdrängungsreaktionen beeinflusst und verschoben werden kann.

Die Sorption von leicht flüchtigen Substanzen an Sorptionsplätze der Fasern bzw. Grenzschicht (Strich, Druckfarbe, Lack) ist bereits nach kurzer Kontaktzeit zu erwarten und hat die Einstellung eines Quasigleichgewichts zur Folge, bei dem Sorption und Desorption im Wechsel stattfinden. Bei Kunststoffen verlaufen Adsorptionsprozesse erfahrungsgemäß langsamer und werden durch Lösung und Diffusion gesteuert, bis sie Gleichgewichtsbedingungen erreicht haben. Die adsorbierte Menge wird bei Verpackungen, wie aus Vorversuchen bekannt [Haack 1996], nur selten vollständig desorbiert. Dies bezeichnet man als Hysterese, wie Pignatello auch für organische Chemikalien beschreibt [Pignatello 1996].

Permeation lässt sich als ein Transportvorgang beschreiben, der sich aus Diffusion und Sorption beim Durchgang durch ein Medium, in dem Fall der Verpackung, zusammensetzt. Der Ausschluss von Sauerstoff, Wasserdampf, gasförmigen Kontaminanten einerseits und der Erhalt der

Aromastoffe im verpackten Lebensmittel andererseits, ist ein wichtiges Qualitätskriterium und für die Auswahl von Verpackungen im Bezug auf ihre Durchlässigkeit entscheidend [Franz 1993 und 2000, Nielsen 1994, Olafsson 1995/A und 1995/B]. Bei Kartonverpackungen lassen sich erst in der Kombination mit Sperr- oder Barrierschichten wie Kunststoffen oder Aluminium flüssige oder fetthaltige Lebensmittel verpacken. Die funktionellen Barriereigenschaften von beschichteten Kartons und Papieren gewinnen auch wegen des vermehrten Einsatzes von Recyclingzellstofffasern an Bedeutung, da hier trotz Sortierung unkontrollierte und unbekannte Fremdstoffe vorliegen können (vgl. Abb. 1-4).



*Abbildung 1-4: Wechselwirkungen zwischen Verpackungen mit funktioneller Barriere und Lebensmittel [Haack 1997]*

Eine Vielzahl von Untersuchungen zu Migrationen durch funktionelle Barrieren und die Möglichkeiten, Sekundärmaterialien bei einer funktionellen Barriereverpackung einzusetzen, wurden von Franz, Huber und Piringer beschrieben. [Franz 1994, 1995, 1997 und 2003, Piringer 1998]. Weiterhin untersuchten Aurela et al. funktionelle Barrieren [1996]. Huber [1997] zeigte, dass sich herkömmliche Migrationsberechnungen nicht für Verpackungen mit funktioneller Barriere eignen, da bei mehrschichtigen Verpackungen eine Migration aus der Mittelschicht verlangsamt und vermindert ist. Es konnte gezeigt werden, dass Polymere mit hohem Diffusionskoeffizienten wie PP und HDPE nur bei dicken Schichten einen Rückhalteeffekt besitzen. Andere Polymere wie PET und PS waren effektiver in der Verzögerung von Stoffübergängen. Franz et al. [1994] unterteilen die Entwicklung von Testmethoden für funktionelle Barrieren in die Schritte:

1. Bestimmung der Konzentration einer möglicherweise migrierenden Substanz in der Verpackung
2. Identifizierung von Leitsubstanzen für Migrationsmessungen
3. Migrationsmessungen unter realen und extremen Bedingungen
4. Abschätzung des höchsten möglichen Übergangs in Lebensmittel unter realen Bedingungen

Piringer folgert aus experimentellen Bestimmungen des Diffusionskoeffizienten und Berechnungen, dass bei Permeation von Substanzen durch mehrlagige Lamine die Geschwindigkeit

durch die Lage mit dem kleinsten Diffusionskoeffizienten bestimmt wird [Piringer 2000/C]. Für Kartonpackstoffe stellt Riechmann [2001] einige Diffusionskoeffizienten vor, die mit der Permeationszellenmethode nach Franz ermittelt wurden [Franz 1993].

Der Permeation und Migration liegen die gleichen physikalischen Transportvorgänge der Diffusion, Adsorption und Desorption von Stoffen an und durch Grenzflächen zugrunde. Dabei muss sowohl die Grenzfläche Umgebung/Verpackung wie auch Verpackung/Füllgut betrachtet werden. Nahezu jede bisherige Untersuchung der Transportvorgänge wurde an Polymeren untersucht, da Werkstoffe wie Glas und Metall undurchlässig und Papier oder Karton sehr durchlässig sind. Für einen Ansatz zur Erfassung der Übergänge bei Papier und Kartonverpackungen wurden die Transportgleichungen aus den Untersuchungen von Polymeren verwendet [Haack 2000/A]. Die Migration wird beeinflusst durch die Temperatur, Größe, chemische und Raum-Struktur des Migranten, den pH-Wert, Wasser- und Fettgehalt des Füllguts und die Kristallinität des Polymers [Tehrany 2004].

Sorptionsisothermen betrachtet man für eine gegebene Temperatur, um das Verhältnis zwischen der Zahl der pro Flächeneinheit adsorbierten Teilchen und dem Druck des Adsorptivs in der Gasphase oder seiner Konzentration in der Lösung darzustellen [Wedler 2004]. Bei der Adsorption unterscheidet man verschiedene Gesetzmäßigkeiten. Zum einen die linearen Adsorptionskurven nach Henry:

$$p_i = K * x_i \quad \text{Gleichung 1-2}$$

$p_i$  = Partialdruck der Substanz  $i$

$K$  = Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen Sorbens und Luft

$x_i$  = Molenbruch der Substanz  $i$

Das Henry'sche Gesetz besagt, dass sich ein Gas proportional seinem Druck in einer Flüssigkeit löst und gilt für niedrige Drücke und geringe Konzentrationen [Wedler 2004].

Gemäß dem Henry'schen Gesetz wird die Löslichkeit  $S$  folgendermaßen definiert:

$$S_{\text{Sorbens, Luft}} = \frac{c_{\text{Sorbens, } \infty}}{p} \quad \text{Gleichung 1-3}$$

$S_{\text{Sorbens, Luft}}$  = Löslichkeitskoeffizient einer Substanz zwischen Matrix und Luft

$c_{\text{Sorbens, } \infty}$  = Konzentration einer Substanz in einer Matrix

$p$  = Dampfdruck einer Substanz in der Luft

Für die Berechnung der Löslichkeit müssen somit die Konzentration einer Substanz in einem Sorbens  $c_{\text{Sorbens}}$  und der Partialdruck  $p$  dieser Substanz über dem Sorbens bestimmt werden.

Der Partialdruck kann dabei über das ideale Gasgesetz abgeleitet werden:

$$p_i * V = n_i * R * T$$

Gleichung 1-4

$p_i$  = Dampfdruck einer Substanz in der Luft [Pa]

$V$  = Volumen [ml]

$n_i$  = Stoffmenge [mol]

$R$  = allgemeine Gaskonstante ( $R = 8,31441 \text{ Pa} \cdot \text{l} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$T$  = Temperatur [K]

Dies ergibt nach  $p$  aufgelöst:

$$p_i = \frac{n_i * R * T}{V}$$

Gleichung 1-5

Für die Bestimmung der Stoffmenge gilt:

$$n_i = \frac{m_i}{M_i}$$

Gleichung 1-6

$n_i$  = Stoffmenge [mol]

$m_i$  = Masse einer Substanz [g]

$M_i$  = Molmasse einer Substanz [g/mol]

Dies ergibt nach  $p$  aufgelöst:

$$p_i = \frac{m_i * R * T}{M_i * V}$$

Gleichung 1-7

Mit Hilfe von Gleichung 1-7 lassen sich Partialdrücke bei bekannter Luftkonzentration, Temperatur und Volumen berechnen.

Wie in Gleichung 1-2 dargestellt, steigt die adsorbierte Stoffmenge linear mit zunehmender Ausgangskonzentration einer Substanz, wenn das Henry'sche Gesetz gilt. Dabei ist der Partialdruck einer Substanz bei einer gegebenen Temperatur proportional zur Konzentration. Für die Ermittlung der Gleichgewichtseinstellung kann anstelle der Löslichkeit (vgl. Gl. 1-3) auch der dimensionslose Verteilungskoeffizient verwendet werden und die Konzentration einer Substanz im Sorbens ins Verhältnis zur Luftkonzentration anstatt dem Partialdruck gesetzt werden:

$$K_{\text{Sorbens, Luft}} = \frac{c_{\text{Sorbens, } \infty}}{c_{\text{Luft, } \infty}} \sim \frac{c_{\text{Sorbens, } \infty}}{p_{\text{Luft, } \infty}}$$

Gleichung 1-8

$K_{\text{Sorbens, Luft}}$  = Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen Sorbens und Luft

$c_{\text{Sorbens, } \infty}$  = Konzentration einer Substanz im Sorbens im Gleichgewicht

$p_{\text{Luft, } \infty}$  = Partialdruck einer Substanz über dem Sorbens

$c_{\text{Luft, } \infty}$  = Konzentration einer Substanz im Luft im Gleichgewicht

Nicht-lineare Adsorptionsisothermen wie beispielsweise nach Freundlich oder Langmuir sind von den verwendeten Stoffmengen abhängig (vgl. Abb. 1- 5). Bei Freundlich'schen Adsorptionsisothermen ist die Adsorptionenthalpie abhängig vom Belegungsgrad. Die Steigung der Kurven nimmt logarithmisch mit der Belegung ab. Die Langmuir'schen Adsorptionsisothermen gelten bei Ausbildung einer monomolekularen Adsorptionsschicht. Hier stellt sich bei höherem Partialdruck ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption ein und die Kurve verläuft asymptotisch gegen einen Grenzwert und verflacht [Wedler 2004].

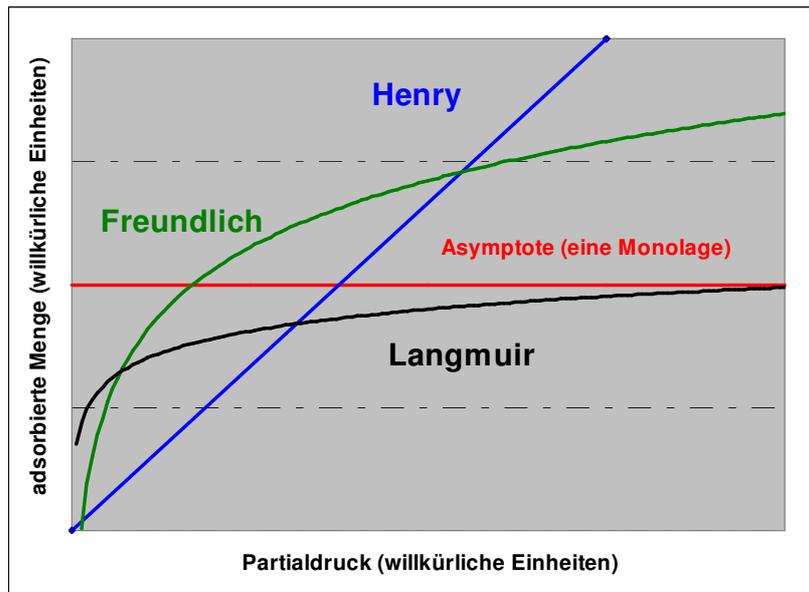


Abbildung 1-5: Beispiele für Adsorptionsisothermen nach Henry, Freundlich und Langmuir

Im Gleichgewicht kann anstelle des Löslichkeitskoeffizienten  $S$  (vgl. Gleichung 1-3) mit dem dimensionslosen und konzentrations-unabhängigen Verteilungskoeffizienten gearbeitet werden. Der Verteilungskoeffizient  $K_{\text{Packstoff, Lebensmittel}}$  ist für die Abschätzung des Übergangs von Substanzen von der Verpackung ins Lebensmittel und zur Vorhersage des Migrationsverhaltens von Modellsubstanzen relevant und wird als Verhältnis der Konzentration einer Substanz im Karton zur Konzentration im Lebensmittel im Gleichgewichtszustand in einem geschlossenen System definiert (ausführliche Herleitung Kapitel 3.5.8):

$$K_{\text{Packstoff, Lebensmittel}} = \frac{c_{\text{Packstoff}, \infty}}{c_{\text{Luft}, \infty}} \div \frac{c_{\text{Lebensmittel}, \infty}}{c_{\text{Luft}, \infty}} \approx \frac{S_{\text{Packstoff / Luft}}}{S_{\text{Lebensmittel / Luft}}} \quad \text{Gleichung 1-9}$$

$K_{\text{Packstoff, Lebensmittel}}$  = Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen Karton und Lebensmittelsimulans

$c_{\text{Packstoff}, \infty} / c_{\text{Luft}, \infty}$  = Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen Karton und Luft als Konzentrationsangabe

$c_{\text{Lebensmittel}, \infty} / c_{\text{Luft}, \infty}$  = Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen Lebensmittel und Luft als Konzentrationsangabe

$S_{\text{Matrix/Luft}}$  = Löslichkeitskoeffizient einer Substanz zwischen Matrix und Luft

Das vorgestellte Konzept kann man auf sensorische Störstoffe übertragen und eine maximale Konzentration definieren, die unter den vorhersehbaren Bedingungen beim Einsatz einer Verpackung nicht zu einer Überschreitung sensorischer Schwellenwerte in einer definierten Lebensmittelmatrix führt. Bei Kenntnis des Migrationsverhaltens dieser Substanz kann der Übergang bei einer bekannten Ausgangskonzentration in der Verpackung berechnet werden.

Verteilungskoeffizienten wurden für Kunststoffe in zahlreichen Arbeiten empirisch bestimmt [Koszinowski 1986, 1989 und 1990, Baner 1991 und 1994, Halek 1988, Hernandez-Munro 2001]. Für Kartonverpackungen sind bisher wenige Untersuchungen durchgeführt worden [Franz 2002A/ und B]. Eine ausführliche Übersicht über Verteilungskoeffizienten in Lebensmittel-Verpackungs-Systemen geben Tehrany und Desobry [2004]. Liebenschacher [1991] arbeitete über Wasserdampfadsorption in Packstoffen auf Zellstoffbasis. Hier konnte gezeigt werden, dass neben Permeation und Diffusion Wasser auch durch Eindringen in Mikrokapillaren zwischen den Fibrillen innerhalb der Cellulosefasern zurückgehalten werden kann. Dabei können Wasserstoffbrückenbindungen gelöst werden und neue Sorptionsplätze frei werden. Erste Adsorptionsisothermen und Verteilungskoeffizienten für Papier und Recyclingzellstofffasern stellt Franz vor [Franz 2002/A und B, Nerin 2003].

Getestet werden zumeist nur die Primärverpackungen, also die Verpackungen, die im Direktkontakt mit einem Lebensmittel sind. Sekundärverpackungen werden beispielsweise zur Erhöhung der mechanischen Stabilität, zum Transport oder als Werbefläche eingesetzt [Piringer 1993]. Sie dürfen dennoch nicht vernachlässigt werden, da bei Primärverpackungen mit einer ungeeigneten Barriere durch Permeation toxikologisch oder sensorisch bedenkliche Stoffe ins Lebensmittel wandern können [Haack 2002].

#### **1.4.2 Abschätzungsverfahren für Migration bei Kunststoffen**

Langwierige Migrationversuche können auch als „worst-case“ Abschätzungen über die Ermittlung der Gesamtextraktion verkürzt werden. Bei bekannten Verteilungskoeffizienten lässt sich dabei der maximal mögliche Stoffübergang abschätzen [Begley 2005].

Um die Grundlagen für Prüfmethoden zu schaffen, müssen Daten über das Retentions- und Transportverhalten von Substanzen, die von der Verpackung oder durch die Verpackung ins Lebensmittel übergehen können, erhoben werden. Dazu wurden bei den Untersuchungen von Kunststoffen umfangreiche Modelle erarbeitet, welche auf Untersuchungen des Retentions- und Transportverhalten von einzelnen Substanzen beruhen. Kennt man die Verteilungs- und Diffusionskoeffizienten bestimmter Stoffe in Systemen aus Verpackung und Füllgut, lassen sich Übergänge berechnen und abschätzen.

Migrationsmodelle wurden von zahlreichen Autoren beschrieben [Piringer 1989, Piringer 2000/A, Huber 1997, Bransch 2002/A und B, Baner 1996, Chatwin 1996, O'Brien 2001, Katan 1996]. Diese Modelle, die auf den physikalischen Prinzipien der Diffusion beruhen, müssen anhand der experimentellen Bestimmung validiert werden. Reynier, Dole und Feigenbaum führten solche Migrationsstudien des durch Bransch, Mercea und Piringer [2000] publizierten Rechenmodells mit einem UV-Adsorber durch. Die Beweglichkeit der Migranten bei verschiedenen Temperaturen und möglichen Quellung eines Polymers und die Auswirkungen auf Abschätzungen sollen durch weitere praktische Experimente geprüft werden [Reynier 2002].

Der Diffusionskoeffizient stellt bei allen Modellen für Kunststoffe die entscheidende Größe für Migrationsabschätzungen dar.

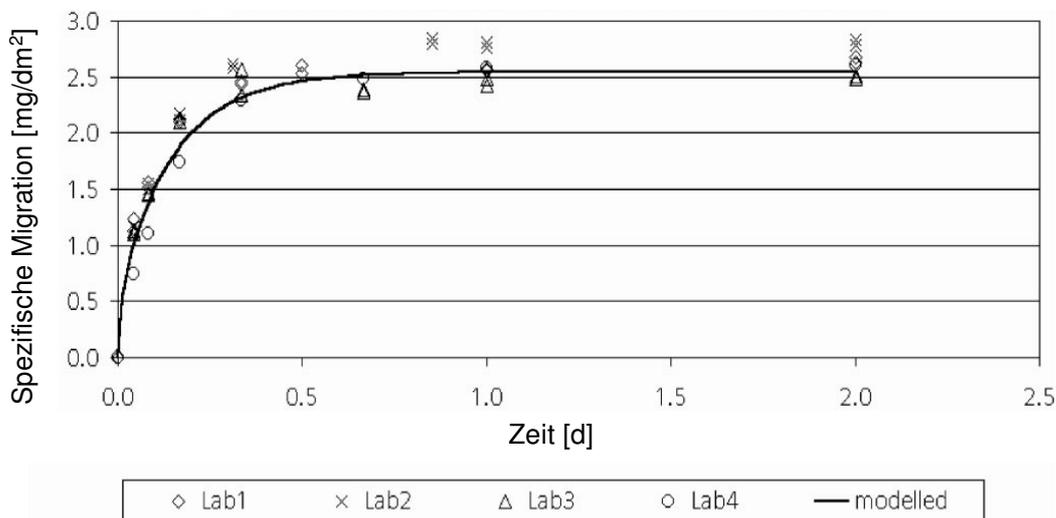


Abbildung 1-6: Experimentelle und berechneter Stoffübergang von Chimasorb 81 aus HPDE aus Ringversuchen mit modellierter Kurve [nach Stoffers 2005]

Für Kunststoffe können Übergänge auch nach dem von Piringer et al. erarbeiteten Modell („Piringer-Modell“) als „worst-case“ mathematisch abgeschätzt werden, was eine analytische Untersuchung ersetzen kann [Migratest 2001] (vgl. Abb. 1-6). Die Richtlinie 2002/72/EC setzt fest, dass die Einhaltung von spezifischen Migrationslimits (SML-Wert) durch die Anwendung von wissenschaftlich anerkannten Diffusionsmodellen belegt werden kann [Richtlinie 2002/72/EC 2002]. Die Berechnung der Migration ist für einlagige Polyester und einem homogen verteilten Migranten bereits aufwendig, bei mehreren Lagen lassen sich analytisch nur Lösungen finden, wenn die Lagen aus dem gleichen Kunststoff bestehen [Piringer 1993]. Ansonsten können nur komplexe numerische, mathematische Konzepte zu einer Berechnung der Migration unter Einbeziehung der Verteilung zwischen den verschiedenen Matrices bei Mehrlagen-Systemen führen [Bransch 2000, Bransch 2002/A]. Dieses Modell wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen experimentell bestätigt [O'Brien 2002, Aurela 2002, Reynier 2002,

Begley 2005]. Reynier et al. [1999] wollen das „Piringer-Modell“ erweitern und haben dazu Migrationen von Folie zu Folie untersucht, um eine Quellung der Polymere durch Lösemittel auszuschließen.

Wie bereits dargestellt, wurden Stoffübergänge zumeist für Kunststoffe beschrieben und modelliert. Für Faserstoffe versuchen unterschiedliche Arbeitsgruppen nun experimentelle Methoden und Modelle aus dem Kunststoffbereich zu übertragen. Aurela und Ketoja [2002] untersuchten Diffusion von flüchtigen Komponenten experimentell und als „random walk“-Simulation für Kraftpapier und verglichen die Daten. Sie setzten Kraftpapier unterschiedlicher Porosität in einer Permeationszelle ein. Dabei wurde der Durchtritt durch das Kraftpapier und die Menge bestimmt. Für Ethanol und Tetrahydrofuran fand sich eine größere Abweichung als der Messfehler. Hier wird Diffusion entlang der Fasern als Ursache vermutet. Für Kunststoffe hängt der effektive Diffusionskoeffizient von der Molekülmasse und der Matrix bei gegebener Temperatur ab [Baner 1996]. Aurela und Ketoja fanden bei Modellberechnungen für Fasern lediglich eine Abhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten von der Temperatur.

Johns et al. untersuchten in Modellversuchen die Migration durch eine funktionelle Barriere für zahlreiche Substanzen, wie Benzophenon und weitere Substanzen aus Druckfarben [Johns 1995, 1996, 2000]. Der Übergang von Benzophenon wurde für Mikrowellen-Verpackungen auf Kartonbasis untersucht. Bei dieser Untersuchung ist von Bedeutung, dass im eigentlichen Sinn keine Migration durch eine funktionelle Barriere stattfindet, sondern durch typische Erwärmungsschritte der in der Mikrowelle bei abgedeckten Proben ein quasi-geschlossenes System entsteht, bei der Substanzen von der Außenseite, zum Beispiel Benzophenon aus Druckfarben, über den Luftraum ins Lebensmittel gelangen können [Johns 1995].

Die Umsetzung von Migrationstests und Abschätzungen zur Qualitätssicherung als „good manufacturing practice“ schildern Feigenbaum et al. [2002].

### 1.4.3 Migrationsversuche

Jickells et al. [2005] untersuchten Übergänge über die Gasphase aus Karton und Wellpappe als Sekundärverpackung bei unterschiedlicher Primärverpackung über bestimmte Lagerzeiträume bei Raumtemperatur. Dabei wurde der Übergang von dotierten und vorhandenen Substanzen unterschiedlicher Flüchtigkeit und Polarität über 200 Tage auf neun verschiedene Lebensmittel bestimmt. Als Trend konnte ein höherer Übergang bei längerer Lagerung und höherer Flüchtigkeit der Substanzen festgestellt werden. Substanzen, mit einem Siedepunkt zwischen 352 °C und 425 °C, dem untersuchten Diheptylphthalat, gingen nicht über. Es wurde ein „cut-off threshold“, also ein Schwellenwert für den Übergang, postuliert, bei dem Substanzen aus Sekundärverpackungen aufgrund ihrer geringen Flüchtigkeit nicht übergehen. Die Primär-

verpackungen wiesen in der Reihenfolge Papier, PP-Folie und metallisierte PP-Folie verbesserte Barrieren gegen einen Übergang auf.

Sipiläinen-Malm et al. [1997] dotierten in ihren Versuchen mit rezyklat-haltigen Materialien Modellschubstanzen in einem Sandwich-Test auf Papiere mit unterschiedlicher PE-Beschichtung für 10 und 20 Tage bei 40 °C. Dabei wurden die Schubstanzen mittels eines Filterpapiers auf der Zellstoffseite aufgebracht und die Simulantien mit einem Filterpapier auf der PE Seite in Kontakt gebracht. Sie fanden für die Simulantien 15 % Ethanol und 3 % Essigsäure, dass das Migrationspotential für die eingesetzten Modellschubstanzen in der Reihenfolge 2-Hexanol, Isopentylacetat, Toluol, Chlorbenzol und Dodekan abnahm. Eine Schwachstelle dieser Untersuchung ist laut den Autoren die Dotierungsmethode mit flüchtigen Schubstanzen und die Dichtigkeit des Systems bei der Lagerung. Die Migration von UV-Photoinitiatoren bei bedrucktem Karton untersuchten Castle et al. [1997].

Eine erste umfassende Untersuchung zu Zellstoff-basierenden Packstoffen stellt Franz vor [2002/B] mit Daten aus Migrationsversuchen als worst-case Abschätzung. Triantafyllou et al. [2002 und Article in Press 2005] stellen Methoden und Werte vor, die auf den Arbeiten der Arbeitsgruppe von Franz beruhen [Haack 2000, Franz 2002/B].

## 1.5 Kontaminanten aus Verpackungen

In Papier und Karton finden sich neben Zellstoff, Zusatz- und Hilfsstoffen eine Vielzahl von anderen Schubstanzen, die in Anwendungen mit Lebensmitteldirektkontakt zu Problemen führen können. Als Quellen dieser Stoffe gelten [Doenetzhuber 1999]:

- Schubstanzen aus dem Holz und Rohfasermaterial wie Alkane, Alkohole, Aldehyde, Säuren, Mono-, Di- und Sesquiterpene, weitere Harzbestandteile, Fettsäuren, Sterole, lösliche Kohlenwasserstoffe und Lignin, sowie Oxidationsprodukte
- Chemikalien, die für die Zellstoffherstellung oder im Recyclingprozess verwendet werden
- Chemikalien, die zu Papierherstellung, als Prozesshilfsmittel und zur Oberflächenbehandlung verwendet werden
- Chemikalien aus der Druckfarbe, der Beschichtung, Laminierung
- Komponenten aus Kunststoffen
- Umweltchemikalien

### 1.5.1 Umweltkontaminanten und weitere toxikologisch bedenkliche Schubstanzen

Eine Übersicht über die Migration von Metallen, Wachsen, Weißmachern, Farbstoffen, halogenierte organische Schubstanzen und Weichmachern geben Söderhjelm und Sipiläinen-

Malm [1996]. Sithol  [1995] stellt neben analytischen Methoden für Papier und Zellstoff eine umfassende Übersicht über Kontaminanten vor.

Die im Folgenden beschriebenen Umweltchemikalien sind zumeist weniger flüchtig und finden sich nur in geringen Konzentrationen in der Gasphase über Papier- oder Kartonverpackungen:

Substanzklasse	Ursprung	Konzentration	Zitat
Dioxine/Furane	Zellstoffbleichung mit Chlor/Chlorverbindungen	33-1308 pg/g für Zellstoff, 108-322 pg/g bei Karton-Mittellagen	[Sipiläinen-Malm 1997]
Polychlorphenole/ Polychlorbenzole		unterhalb gesetzlicher Höchstmengen	[Mäurer 2002]
Biozide	Schleimbek�pfungsmittel Pilz- und Bakterienkontrolle im Prozesskreislauf	Anforderung: im Fertigprodukt nicht nachweisbar	[Abrantes 1998]
Bisphenol A	bei Rezyklat-Materialien	unterer µg/g Bereich	[Mäurer 2002]
Phthalate	bei recycelten Materialien aus Kleber		[Aurela 2002, Mäurer 2002]
Mineralöl	bei recycelten, bedruckten Materialien aus Druckfarben		[Mäurer 2002]
Schwermetalle	Umweltkontaminanten über Papierherstellungsprozess	Cadmium, Quecksilber, und Arsen in Mengen von 0,015-0,700 µg/g	[Knezevic 1986]
Michlers Keton	aus Druckfarben beim Einsatz von Rezyklat-Zellstoff	bis zu 3 µg/g	[Mäurer 2002]

*Tabelle 1-7: Übersicht von toxikologisch relevanten Substanzen bei Packstoffen auf Zellstoffbasis*

Polychlorierte Dioxine (PCDD) und Furane (PCDF) gehören aufgrund ihrer Toxizität zu den am meisten studierten Kontaminanten bei Papier und Kartonverpackungen. Zur Vermeidung dieser Kontaminanten wurde die Herstellung inzwischen zumeist auf chlorfrei gebleichte oder ungebleichte Produkte umgestellt. Insbesondere bei Milchverpackungen fanden sich deutlich weniger PCDD/PCDFs oder sie lagen unter den Nachweisgrenzen [Frommberger 1992]. Santl et al. [1994] fanden bei der Untersuchung von 51 Papier- und Kartonproben keine PCDD/Fs in Frischfaserkarton, dem Herstellungsprozess oder beim Deinking in Deutschland. Trotzdem finden sich noch vereinzelt Dioxine in Zellulose-basierenden Materialien [Sipiläinen-Malm 1997]. Halogenierte  strogene Substanzen, wie Dioxine, PCBs und PCP wurden in einer aktuellen Untersuchung unterhalb der gesetzlichen Höchstmengen gefunden, Bisphenol A aber im unteren µg/g Bereich [Mäurer 2002]. Das krebserregende Michlers Keton wurde in einigen Produkten aus bedrucktem Rezyklat-Zellstoff gefunden [Mäurer 2002], obwohl die Druckfarbenindustrie auf diese Substanz verzichtet [Merkblatt des Druckfarbenverbands 1995].

Piringer und Santl wiesen für Milchverpackungen nach, dass polychlorierte Dioxine und Furane stark durch PE Folie, sehr schwach durch Karton permeierten. Bei Anwesenheit einer Aluminiumbarriere auf Karton war keine Permeation messbar [Piringer 1991]. Phthalat-Migration von Papier und Karton wurde von Aurela, Kumala und Söderhjelm untersucht, die dabei auf Tenax als Simulans verwendeten [2002]. Die Adsorption und Desorption von Cadmium wurde von Garcia-Gomez, Carbonell und Tarazona [2003] modelliert. Dabei spielten die Konzentration von Cadmium im Papier, die Kontaktzeit und die Temperatur die wichtigste Rolle um den Übergang abzuschätzen.

### 1.5.2 Diisopropylnaphthalin (DIPN)

Sturaro et al. [1994] untersuchten den Übergang von Terphenylkomponenten aus recycelten Papier auf trockene Lebensmittel. Sie konnten keinen Übergang auf Salz und Zucker feststellen. DIPN ging jedoch auf Reis und Nudeln über.

	DIPN in	
	Verpackung [ $\mu\text{g/g}$ ]	Lebensmittel [ $\mu\text{g/g}$ ]
Salz	16,5	n.n.
Zucker	9	n.n.
Reis	26,5	0,0047
Nudeln	96	0,0021
analytisches Detektionslimit	0,4 $\mu\text{g}$	

n.n. = nicht nachgewiesen

*Tabelle 1-8: Konzentration von DIPN in trockenen Lebensmitteln [nach Sturaro et al. 1994]*

Die Auswirkung von DIPN auf den Menschen und damit die toxikologische Relevanz sind noch nicht zufrieden stellend untersucht. Die Migration von DIPN wird im Zusammenhang mit Packstoffen aus wieder gewonnen Fasern weiter untersucht [Mariani 1999].

### 1.5.3 Flüchtige Substanzen

Doenetzhuber et al. [1999] ermittelte für 17 verschiedene Kartonverpackungen die Konzentrationen von flüchtigen Stoffen, dabei wurden die Stoffe in Substanzklassen unterteilt und die Migration auf Puderzucker bestimmt. Die Migration von Alkoholen, Ketonen und Aldehyden auf Puderzucker war stärker ausgeprägt als bei Alkanen, Aromaten und Terpenen (vgl. Tabelle 1- 9). Für Papiere lagen die Werte etwas niedriger, aber noch in dem in Tabelle 1- 9 angegebenen Bereich für Kartons.

	Minimum-Maximum [µg/dm <sup>2</sup> ]	Minimum-Maximum [µg/g]	Migration auf Puderzucker (Maximum) [µg/g]
Alkane	0,04-42,82	0,002-14,27	1,6
Alkohole	0,21-56,1	0,07-18,7	0,11
Aldehyde	0,22-33,0	0,07-15,35	0,18
Ketone	0,05-8,07	1,67-2,69	0,02
Aromaten	0,14-3,0	0,05-1,0	0,02
Terpene	0,07-2,24	0,03-0,81	0,16
Summe der flüchtigen Verbindungen	3,57-74,6	1,37-24,87	1,22

*Tabelle 1-9: Bestimmung von flüchtigen Substanzen im Luftraum über Karton mittels Headspace-GC mit Umrechnung von Fläche auf Gewicht [nach Donetzhuber 1999]*

Björklund-Jansson et al. [1995] untersuchten mittels Superkritischer-Fluid-Extraktion (SFE) und -Chromatographie (SFC) aus Karton extrahierbare Substanzen. Sie fanden hauptsächlich Holz-Extrakte wie Linolsäure, Terpene wie Squalen und Steroid-ähnliche Substanzen wie Sitosterol, weiterhin Harze und Alkyl-keten-dimere (AKD) aus der Leimung.

<b>Primärfaser Material</b>	unbedruckter FS-Karton		bedruckter FS-Karton	
	Konzentration [µg/g]	Migration auf Puderzucker [µg/g]	Konzentration [µg/g]	Migration auf Puderzucker [µg/g]
Alkane	1,40	0,22	10,06	2,63
Alkohole	3,36	0,23	11,43	0,38
Aldehyde	0,87	0,07	1,79	0,04
Ketone	0,67	0,03	1,75	0,05
Aromaten	0,50	0,05	17,58	19,18
Terpene	0,58	0,30	0,40	0,15
Summe der flüchtigen Verbindungen	7,37	0,90	43,01	22,41

*Tabelle 1-10: Bestimmung von flüchtigen Substanzen im Luftraum über (un)bedrucktem Faltschachtelkarton aus Primärfasern mittels Headspace-GC [nach Donetzhuber 1999]*

Laut Donetzhuber (Tabelle 1-9 und 1-10), treten bei bedruckten Kartons deutlich mehr Alkane, Alkohole und Aromaten auf, als bei unbedruckten. Die Migration auf Puderzucker war um den Faktor 5 höher.

Wie ein Vergleich des unbedruckten Primärfaserkartons mit Karton mit Recycling-Fasern zeigt, traten beim Recycling-Karton deutlich mehr Alkane und mehr Alkohole, Aldehyde und Ketone auf. Aromaten und Terpene waren in dem von Doenetzhuber et al. untersuchten Proben in geringerer Konzentration im Recycling-Karton. Für die Qualität von Karton im Bezug auf leichtflüchtige Stoffe ist von Interesse, dass die Substanzen mit einem großen geruchlichen Stör-

potential, die Aldehyde und Ketone um das 2-4fache höhere Konzentrationen im Recycling-Karton aufwiesen.

Recycling Material	unbedruckter FS-Karton		bedruckter FS-Karton	
	Konzentration [µg/g]	Migration auf Puderzucker [µg/g]	Konzentration [µg/g]	Migration auf Puderzucker [µg/g]
Alkane	10,28	3,23	30,31	3,61
Alkohole	5,04	0,32	18,99	0,53
Aldehyde	3,25	0,08	2,89	0,04
Ketone	1,68	0,03	2,33	0,04
Aromaten	0,28	0,02	18,50	12,8
Terpene	0,16	0,03	0,50	0,16
Summe der flüchtigen Verbindungen	20,69	3,71	63,52	17,19

*Tabelle 1-11: Flüchtige Substanzen in der Gasphase von bedrucktem und unbedrucktem Faltschachtelkarton mit Rezyklat-Zellstoff [Donetzhuber 1999]*

Durch Oxidation von Harzbestandteilen können Aldehyde wie das Hexanal auftreten [Lustenberger 1994, Kleebauer 2005]. Hexanal zeichnet sich durch einen stechenden, ranzigen Geruch aus und ist ein sensorischer Störstoff bei Papier- und Kartonverpackungen. Die Hexanal-konzentration durchläuft bei der Lagerung von Papier und Karton eine Kurve, bei der das Maximum nach ca. 6 Wochen erreicht ist. Die Hexanalbildung hängt dabei stark von den Lagerbedingungen und der Lagerdauer ab [Frisell 2002].

Lindell untersuchte leichtflüchtige Substanzen per Headspace-GC und mit sensorischen Methoden. Er fand aliphatische Aldehyde, vor allem Pentanal und Hexanal, wichtige Komponenten für die Entstehung von Fehlgerüchen in Papier und Karton [Lindell 1991]. Hexanal wurde bei diesen Messungen mit bis zu 6-40 µg/ml gefunden. Die hohen Hexanalwerte konnten auch von weiteren Arbeitsgruppen bestätigt werden [Ehmann 1999, Strobl 1998]. Hexanal gilt als Leitsubstanz für die Anwesenheit von weiteren Reaktionsprodukten ungesättigter Fettsäuren [Donetzhuber 1999].

## 1.6 Analyse von Verpackungen

Wie bereits unter 1.2 beschrieben, werden für Kunststoffe die Globalmigration oder die spezifische Migration einzelner Substanzen gemessen und alternativ ein Schnellextraktionsverfahren zur Worst-case Betrachtung des maximalen Übergangs durchgeführt. In der Richtlinie 97/84/EG werden die Grundregeln zur Ermittlung der Migration bei Kunststoffen vorgestellt. In der EU Richtlinie 97/48/EG (2. Änderungsrichtlinie der Richtlinie 82/711/EWG) werden Beispiele für Migrationsbedingungen für Lebensmittelbedarfsgegenstände aufgelistet. Zur Ermittlung der

Prüfbedingungen dient eine Übersicht der Kontaktbedingungen bei der ungünstigsten vorhersehbaren Verwendung, die also vom „worst case“ ausgeht. Hier wird zum Beispiel die Lagerung von Proben für 10 Tage bei 40 °C als Simulation eines Langzeitkontakts bei Raumtemperatur empfohlen. Die Richtlinie 85/572/EWG gibt Beispiele, für welche Lebensmittel(gruppen) welche so genannten Simulanslösemittel zur instrumentell-analytischen Prüfung der Migration eingesetzt werden [1985]. In der Richtlinie wird eine Einteilung in wässrige, saure, alkoholische, fett-haltige und trockene Lebensmittel getroffen. Entsprechend dieser Einteilung werden als Simulanslösemittel Wasser, 3% Essigsäure, 10 % Ethanol oder Olivenöl beschrieben. Für feste Lebensmittel wird bei der chemischen Prüfung Tenax® (MPPO, Modifiziertes Polyphenylenoxid) als Adsorptionspolymer eingesetzt. Je nach Art des Füllguts sind unterschiedliche Lebensmittelsimulantien zur Prüfung festgelegt. Baner et al. untersuchte die verschiedenen alternativen Simulantien für fetthaltige Lebensmittel im Vergleich mit Extraktionen [Baner 1994 A und B]. Inzwischen sind Extraktionen von Packstoffen aus Kunststoff als Ersatzprüfung für fettige Lebensmittel mit Isooctan, 95 % Ethanol oder mit Tenax zulässig [Richtlinie 97/48/EG 1997].

Für die in dieser Arbeit betrachteten Papier- und Kartonverpackungen eignen sich jedoch flüssige Simulanslösemittel zur Abschätzung des Übergangs von Substanzen nur dann, wenn eine Kunststoff-Beschichtung vorliegt. Bei unbeschichteten Materialien ist lediglich Tenax ein geeignetes Extraktionsmittel. Die Methode der statischen Headspace Analytik scheint für die Untersuchung von Transportvorgängen bei Verpackungen auf Zellstoffbasis die Methode der Wahl. Zur Analytik mittels Headspace GC-Technik von Packstoffen auf Zellstoffbasis finden sich zahlreiche Arbeiten [Forsgren 2002, Wenzel 2000, Kleebauer 2005, Tice 1993, Dahlmann 1996 und 2002, Haack 2000/A und B, Lindell 1991]. Dahlmann et al. [1996] stellen eine Methode für einseitige Migrationsmessungen an Karton unter Verwendung einer speziellen Migrationszelle vor, die sich aber für sehr leicht flüchtige Substanzen weniger eignet.

Beim Einsatz von Extraktionsmitteln zur Untersuchung von Zellstoff-basierenden Packstoffen tritt häufig ein Verlust von flüchtigen Stoffen auf, der bei der Headspace Analyse nicht stattfindet. Durch Extraktion mit Lösemitteln kann auch eine Veränderung der flüchtigen Substanzen stattfinden, dies kann unter Umständen auch bei der Headspace-Analyse bei höheren Temperaturen stattfinden [Doenetzhuber 1999]. Für die Untersuchung von Hexanal empfiehlt Frisell [2002] für die statische Headspace-Analytik Temperaturen unter 100 °C zu wählen.

Die Empfehlung XXXVI [1998] schreibt wie geschildert lediglich Grenzwerte für einige Substanzen vor. So wurden im Zusammenhang mit Papier- und Kartonverpackungen Schwermetalle (Blei, Cadmium, Chrom und Quecksilber), Formaldehyd, PCPs, PCB und Dioxine untersucht. Diese Gefahrenquellen treten aber heute nur selten auf. In letzter Zeit machte nur das DIPN durch die Verwendung wieder gewonnener Fasern als Kernlösemittel aus Selbstdurch-

schreibepapieren Schlagzeilen. Obwohl die toxikologische Gefährdung unklar ist, finden hier regelmäßige Messungen statt. (vgl. Kap. 1.5) Ansonsten gilt die Einhaltung der Positivliste der Empfehlung XXXVI und der Resolution des Europarats. Prüfungen finden oft in Lagertests mit realen Füllgütern statt. Beschichtete Kartonverpackungen, bei denen bei bestimmungsgemäßem Gebrauch nur die Beschichtung mit dem Lebensmittel in Kontakt tritt, werden gemäß den entsprechenden Kunststoffempfehlungen der EU untersucht.

Weiterhin werden die Ausblutechtheit bei gefärbten Verpackungen auf Zellstoffbasis, der Hemmhoftest (keine konservierende Wirkung nachweisbar) und die Sensorik geprüft. Als Methoden zur sensorischen Untersuchung von Packstoffen und Packmitteln hat das CEN Komitee TC 172/WG 3 „Pulp, paper and Board“ die Normen „EN 1230 - 1 Paper and board intended for contact with foodstuffs. Sensory analysis. Part 1: Odour, Part 2: Taint (off flavour)“ entwickelt [DIN EN 1230, 1 und 2 2001]. Sie gelten auch für beschichtete Papiere und Kartons, die bei der CEN- Kunststoff-Arbeitsgruppe TC 194/WG 6 bearbeitet werden. Mit diesen Methoden und der DIN 10 955 „Sensorische Prüfverfahren, Prüfung von Packstoffen und Packmitteln für Lebensmittel“ [DIN 10955 2004], die für Papier und Karton im direkten Kontakt und Einlagerung bei anderen Lagertemperaturen als Raumtemperatur gültig ist, kann die sensorische Konformität mit § 31 LFGB geprüft werden [Haack 2005/A, Haack 2002]. Viele der unter 1.5 vorgestellten Substanzen stören lediglich unter sensorischen, nicht aber als toxikologische Fremdstoffe.

## 2 Zielsetzung und Problemstellung

Ziel dieser Untersuchung war es, Grundlagen des Adsorptionsverhaltens von unbeschichteten und beschichteten Zellstoff-Packstoffen für einige Modellsubstanzen zu erarbeiten, um Prüfmethoden zur Abschätzung des Übergangs von unerwünschten Stoffen aus Packstoffen auf Zellstoffbasis in Lebensmittel zu erhalten. Dazu wurden Leitsubstanzen gewählt, Adsorptionsisothermen und Verteilungsgleichgewichte dieser Leitsubstanzen mit Zellstoff-basierenden Packstoffen und Lebensmitteln untersucht und exemplarisch mit Migrationsmessungen und worst-case Berechnungen verglichen.

Bei der Untersuchung der Migration von Substanzen aus Kunststoffen in Lebensmittel wurden wie geschildert umfangreiche Modelle erarbeitet, die auf langjährigen Untersuchungen des Retentions- und Transportverhaltens einzelner Substanzen beruhen. Bei Kunststoffen lassen sich Übergänge berechnen und abschätzen, wenn man die Verteilungs- und Diffusionskoeffizienten bestimmter Stoffe in Systemen aus Verpackung und Füllgut kennt. Bei Faserstoffen war fraglich, ob die Transportvorgänge direkt vergleichbar sind. Zellstoff-basierende Packstoffe sind inhomogen, wurden aber als quasi-homogene Matrix betrachtet. Analog zu Kunststoffen wurde die Untersuchung der Verteilung von Substanzen zwischen Zellstoff-basierenden Packstoffen und Lebensmitteln untersucht, um Aussagen über das Adsorptions- und Löslichkeitsverhalten ausgewählter Modellsubstanzen zu erhalten. Die gewählten Modellsubstanzen stehen als Leitsubstanzen stellvertretend für Stoffkategorien: für Zellstoffkomponenten (z.B. Aldehyde), Kunststoff (z.B. Monomere), Bedruckung (z.B. Lösemittel) oder Umweltkontaminanten.

Wichtige Daten, die zur Erstellung und Verifizierung eines Modells für zellstoff-basierende Packstoffe erforderlich sind, sind die Löslichkeit und Verteilungskoeffizienten zwischen Packstoffen und Lebensmitteln. Die Bedeutung von Stoffkonstanten wie der Löslichkeit einer Substanz ist darin zu sehen, dass der Übergang einer Substanz aus einem Packstoff in ein Lebensmittel mit dem Partialdampfdruck der Substanz über dem Packstoff korreliert. Sind die Zusammenhänge zwischen der Konzentration im Packstoff und dem korrespondierenden Partialdampfdruck bekannt, bietet sich damit ein Ansatzpunkt, den Stofftransport aus dem Packstoff in ein Lebensmittel abzuschätzen. Die experimentelle Bestimmung dieser Stoffkonstanten über die Bestimmung der Konzentration von Substanzen in der jeweiligen Matrix ist im systematischen und umfangreichen Stil wesentlich schwieriger als die Bestimmung der Verteilungskoeffizienten einer Substanz zwischen einer Matrix und Luft. Deswegen wurde in einem geschlossenen System nach Gleichgewichtseinstellung die Konzentration einer Substanz nach Adsorption durch eine Matrix (Packstoff oder Lebensmittel) gemessen. Die Bestimmung erfolgte über die Ab-

nahme der Konzentration einer Substanz in der Luft über der Matrix, die bei Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes proportional zum Partialdruck dieser Substanz in der Luft ist.

Anhand von Modellsubstanzen wurden in dieser Arbeit systematisch Verteilungskoeffizienten von Modellsubstanzen zwischen zellstoffhaltigem Packstoff und Luft sowie Lebensmittel und Luft per Headspace-Gaschromatographie ermittelt. Eine Berechnung der Verteilungskoeffizienten setzt die Gleichgewichtseinstellung in einem geschlossenen System voraus, die in der Realität kaum vorkommt. Diese Methode bietet aber einen raschen und experimentell einfachen Zugang zu den Verteilungskoeffizienten. In dieser Arbeit wurde auch untersucht, ob Adsorptionen den Gesetzen von Henry, Langmuir oder Freundlich gehorchen.

Mit den ermittelten Verteilungskoeffizienten wurden exemplarisch „worst-case“ Abschätzungen für Übergänge einiger Substanzen beim Kontakt von Packstoff und Lebensmittel berechnet.

Gegenstand dieser Arbeit sind Packstoffe auf der Basis von Karton und Papier mit und ohne Kunststoffbeschichtung aus Polyethylen. Als Referenz wurde eine PE-Kunststoffolie eingesetzt, die der Beschichtung eines Kartons oder Papiers vergleichbar ist.

Es wurden einige Prüflebensmittel ausgewählt, die für bestimmte Lebensmittelgruppen stehen:

Lebensmittel	EU Lebensmittel-simulantien	Simulans für:
Schokolade		Süßwaren
Kekse		trockene fettige Lebensmittel
Nudeln		trockene fettfreie Lebensmittel
	Wasser	wässrige Lebensmittel
	Olivenöl	fettige Lebensmittel
	Tenax® (modifiziertes Polyphenylenoxid)	trockene Lebensmittel

Tabelle 2-1: Eingesetzte Lebensmittel und Lebensmittelsimulantien

## 3 Material und Methoden

### 3.1 Materialien

#### 3.1.1 Karton und PE-LD-Folie

Diese Arbeit schließt 12 verschiedene beschichtete und unbeschichtete Kartonproben, Papiere und PE-LD-Folie ein. In dieser Arbeit wurde ausschließlich PE-LD verwendet, welches im Folgenden als PE bezeichnet wird.

Die Verpackungsmaterialien wurden zum Teil speziell für diese Arbeit hergestellt. Dabei lagen Kartons und Papiere unbeschichtet und die gleichen Materialien mit Polyethylen beschichtet vor. Die Beschichtungsdicke und das zur Beschichtung verwendete Polyethylen sollten handelsüblichen Produkten für die Verpackung von Lebensmitteln entsprechen.

Beschreibung	Bezeichnung	Beschichtung	Hersteller/Lieferant
Haushaltsfrischhaltefolie, Referenz	PE-Folie	reine Folie	Alio, Aldi
GZ/GP Arto	GZ	unbeschichtet	Iggesund
beschichteter GZ/GP Karton	GZ + PE	15 g PE/m <sup>2</sup>	Iggesund
GC 2 Karton	GC2	unbeschichtet	4 P Nicolaus
beschichteter GC2 Karton	GC2 + PE	PE	4 P Nicolaus
Papier	Papier	unbeschichtet	Leinfelder
beschichtetes Papier	Papier + PE	PE	Leinfelder
GC 2 Karton	GC2 (2)	unbeschichtet	Mayr Melnhof Napiag
beschichteter GC2 Karton	GC2 (2) + PE (12g)	12 g PE/m <sup>2</sup>	Mayr Melnhof Napiag
R1 Testliner	Testliner	unbeschichtet	EU Fair Projekt
R2Liner	Liner	unbeschichtet	EU Fair Projekt

*Tabelle 3-1: Eingesetzte Verpackungsmaterialien*

Die Beschichtungen der Kartons, Papiere und die Haushaltsfolie wurden durch thermische Analyse, der dynamischen Differenz-Kalorimetrie (DSC), charakterisiert. Für die Untersuchung der Beschichtungen der Kartons und Papiere wurde die Cellulosebasis mit konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zerstört. Durch DSC Messungen wurde sichergestellt, dass es sich bei den Beschichtungen um PE handelt.

Die Materialien wurden über den Versuchszeitraum in einer Klimakammer bei 23 °C und 50 % r.F. und vor Einsatz im Labor in Aluminiumfolie verpackt gelagert. Für Messungen wurden

die Materialien in Streifen geschnitten, gewogen und ohne eine weitere Vorbehandlung eingesetzt.

### 3.1.2 Lebensmittel und Lebensmittelsimulantien

Weiterhin wurden Messungen mit Lebensmitteln bzw. Lebensmittelsimulantien durchgeführt. Als geeignete Matrices zur Abschätzung des Übergangs von Stoffen aus der Verpackung ins Füllgut wurden einerseits Lebensmittel und Lebensmittelkomponenten wie Nudeln, Lactose, Schokolade gewählt, andererseits Lebensmittelsimulantien Wasser, Olivenöl und Tenax. Tenax<sup>®</sup> ist ein modifiziertes Polyphenylenoxid und EU-Lebensmittelsimulans für trockene Füllgüter. Wasser und Olivenöl sind ebenfalls offizielle Simulantien [Richtlinien 85/572/EWG und 97/48/EWG].

Lebensmittel	EU Lebensmittelsimulans	Bezeichnung und Hersteller	Vorbehandlung der Proben
Schokolade		Alpenmilch-Schokolade von Milka, Kraft Foods Deutschland, Bremen	vor Einsatz geraspelt, zur Vergrößerung der Oberfläche und schnelleren Gleichgewichtseinstellung
Kekse		Bundeswehrkekse „Hartkeks“: Nuova Industria Biscotti „Crich“ S.p.A., Zenson di Piave, Italien [Technische Lieferbedingungen 2000]	im Mörser homogenisiert, zur Vergrößerung der Oberfläche und schnelleren Gleichgewichtseinstellung
Nudeln		Spaghetti der Firma Buitoni: Pasta di Semola di grano duro, Milano, Italien	Einsatz ohne weitere Vorbehandlung
Wasser		Leitungswasser	Einsatz ohne weitere Vorbehandlung
Olivenöl		handelsübliches Olivenöl, Minerva S.p.S. Voghera (PV) Italien	Einsatz ohne weitere Vorbehandlung
	Tenax <sup>®</sup> (modifiziertes Polyphenylenoxid)	Sigma-Aldrich (Supelco), Tenax TA mesh 60/80	mit Ether und n-Hexan gereinigt und für mind. 6 h bei 160 °C ausgeheizt

*Tabelle 3-2: Eingesetzte Lebensmittel und Lebensmittelsimulantien – Quellen und Vorbehandlung*

Die Auswahl der Lebensmittel erfolgte unter dem Gesichtspunkt der Eignung der Lebensmittel für Kartonverpackungen, sowie den Einsatz üblicher Lebensmittelsimulantien bei Migrationsprüfungen für Kunststoffe [Richtlinie 97/48/EG 1997].

Lebensmittel/ -simulans	Wassergehalt	Proteingehalt	Fettgehalt	Kohlenhydrat- gehalt
Schokolade*	1,4	9,2	31,5	54,1
Kekse**	k.A.	k.A.	9,4	87,4
Nudeln**	k.A.	12,2	1,7	74,4
Wasser	100	-	-	-
Olivenöl*	-	-	94	-

Tabelle 3-3: Hauptbestandteile der eingesetzten Lebensmittel in Gew. % laut [Souci Fachmann Kraut, 1991]\* oder nach Herstellerangaben\*\*(vgl. Tab. 3- 2)

### 3.2 Geräte

Folgende Geräte wurden zur Probenvorbereitung, Messung und Auswertung eingesetzt:

- Waagen  
Präzisionswaagen: Sartorius, LC620P; Sartorius, BP610  
Analysenwaagen: Sartorius, R160P; Mettler, AK160; Sartorius, AC210S
- Dickenmessgerät  
Mahr Feinprüfmillitron mit planem Messteller ME 7H/SO, Durchmesser 7 mm
- Thermische Analyse  
Mettler Toledo, DSC 821e
- Trockenschränke  
Memmert
- Spritzen  
Mikroliterspritzen, 10 µl Volumen der Firma Hamilton CO., Reno, Nevada
- Headspace Autosampler  
Perkin Elmer Headspace Probengeber HS 40
- Gaschromatograph  
Hewlett Packard HP5890 Serie
- Kapillarsäulen von Supelco, DB-1 und eine gekoppelte DB-624 / DB-VRX Säule, beides unpolare Allzwecksäulen (genauere Beschreibung bei der jeweiligen GC-Methode)
- Labordatensysteme  
Hewlett Packard (jetzt Agilent Technologies) LAS 1000 und HP Chemserver, sowie Dionex Chromeleon Datenaufnahmesysteme

### 3.3 Charakterisierung der Materialien

Zur Berechnung der Stoffkonstanten für die Verteilung von Substanzen zwischen einer Matrix und Luft muss für den gewählten Lösungsansatz (vg. 3.5.8) das Volumen, welches diese Matrix im System einnimmt, bekannt sein. Dazu muss die Dicke und das Flächengewicht, sowie das durchschnittliche Volumen des Systems, in dem die Verteilung gemessen wird ( Headspace-Vials) bestimmt werden. Da Verpackungen auf Zellstoffbasis poröse Matrices sind [Sangl 1999], wurde

hier mit einem Fehler gearbeitet, da mit dem effektiven Volumen ohne Berücksichtigung von Poren gerechnet wurde.

### 3.3.1 Dicke der eingesetzten Proben

Die Dicke der Cellulosematerialien wurde nach DIN 53 105 [1977] und die Dicke der PE-Folie nach DIN 53 370 [2004] ermittelt. Zur Bestimmung der mittleren Dicke von Papier und Pappe und Kunststofffolien durch mechanische Abtastung wurde ein Einzelblatt zwischen die Tastflächen des Dickenmessgeräts gelegt und ein Messtaster mit einer Anpresskraft von 0,1 bis 0,5 N auf das Material gesetzt. Dabei wurden beidseitig plane Messtaster verwendet und die glatte, beschichtete Seite der Kartons oder Papiere wies nach oben zum Messteller hin. Die Dicke wurde 5fach bestimmt und gemittelt. (vgl. Tab. 3-4, Angabe der Messwerte mit Standardabweichung)

Die Dicke der PE-Beschichtungen der Kartons und Papiere wurden nach Zerstörung der Cellulosebasis mit konzentrierter  $H_2SO_4$  bestimmt.

Materialien	gesamte Dicke [µm]	ungefähres Auftragsgewicht der Beschichtung [g/m <sup>2</sup> ]	gemessene Beschichtungsdicke [µm]
PE-Folie	15 ± 1,0		
GZ-Karton	295 ± 4		
GZ + PE	319 ± 3	15	18,0 ± 1,7
GC2	427 ± 5		
GC2 + PE	435 ± 4	18	22,1 ± 0,8
Papier	36,4 ± 1,9		
Papier + PE	50,1 ± 0,3	18	21,5 ± 0,8
GC2 (2)	435 ± 3		
GC2 (2) + PE (12g)	452 ± 2	16	19,4 ± 2,2
Testliner	177 ± 1		
Liner	225 ± 3		

Tabelle 3-4: Dickenmessung - Vergleich der tatsächlichen und der rechnerischen Beschichtungsdicke

### 3.3.2 Flächengewichte und Dichte der eingesetzten Materialien

In dieser Arbeit wurden Kartons mit einer Grammaturn von 250-280 g/m<sup>2</sup>, Liner mit 130-180 g/m<sup>2</sup> und Papier von 50-60 g/m<sup>2</sup>, sowie eine Folie mit 15 g/m<sup>2</sup> eingesetzt.

Das Flächengewicht der Materialien wurde sowohl bei den Kartonproben, wie bei der PE-Folie durch Wägung von 1 dm<sup>2</sup> Zuschnitten im Dreifachansatz bestimmt und gemittelt.

Materialien	Flächengewicht [g/dm <sup>2</sup> ]	Standardabweichung [g/dm <sup>2</sup> ]
PE-Folie	0,1483	0,0021
GZ	2,4282	0,0334
GZ + PE	2,5615	0,0144
GC2	2,6736	0,0292
GC2 + PE	2,7729	0,0349
Papier	0,4695	0,0016
Papier + PE	0,6095	0,0005
GC2 (2)	2,6115	0,0065
GC2 (2) + PE (12 g)	2,8573	0,0176
Testliner	1,2946	0,0096
Liner	1,8081	0,0036

Tabelle 3-5: Flächengewichte in [g/dm<sup>2</sup>]

Lebensmittel/Simulans	Flächengewicht [g/dm <sup>2</sup> ]	Standardabweichung	Bemerkung
Schokolade	0,8173	0,0188	Messwert
Keks	0,3289	0,0012	Messwert

Tabelle 3-6: Übersicht Lebensmittel – Flächengewichte

Die Flächengewichte und die Dichte der Lebensmittel wurden im Dreifachansatz bestimmt und gemittelt. Wie in Tabelle 3-7 dargestellt, wurden für Olivenöl, Wasser und Tenax Literatur-, beziehungsweise Herstellerangaben verwendet.

Lebensmittel/Simulans	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ] bei [°C]	Standardabweichung	Bemerkung
Spaghetti	1,5105 <sup>[23 °C]</sup>	0,0290	Messwert
Olivenöl	0,91 <sup>[20 °C]</sup>	-	Literaturwert [Souci Fachmann Kraut, 1991]
Wasser	0,9982 <sup>[20 °C]</sup>	-	Literaturwert [Holleman Wiberg, 1985]
Tenax	0,23 <sup>[20 °C]</sup>	-	Herstellerangabe

Tabelle 3-7: Übersicht Lebensmittel und Tenax – Dichte

### 3.3.3 Berechnung des Volumens der eingesetzten Materialproben

Die Volumina der eingesetzten Kartonstreifen wurden durch Wägung und Umrechnung über das Flächengewicht der Kartonsorte für jeden Ansatz im Headspace-Vial ohne Berücksichtigung von Poren als effektive Dichte ermittelt.

Hierbei wurden die mittlere, effektive Dicke, die mittleren Flächengewichte einer Standard-Additionsreihe und die für jeden Streifen spezifischen Einwaagen zur Berechnung der Volumina eingesetzt (siehe 3.5.8) ohne Berücksichtigung der in Poren eingeschlossenen Luft.

Für die einige Lebensmittel, Spaghetti, Wasser und Öl, sowie dem Lebensmittelsimulans Tenax, wurde das Volumen der aktuellen Einwaage über die Dichte abgeleitet.

### **3.3.4 Ermittlung des GC-Vial Volumens**

Das durchschnittliche Vialvolumen wurde bestimmt. Dazu wurden Vials mit flachem bzw. abgerundetem Boden mit destilliertem Wasser befüllt, das Gewicht durch Wägung ermittelt und über die Dichte von Wasser bei 22 °C das Volumen errechnet. Das mittlere Vialvolumen bei Vials mit flachem Boden betrug 23,9 cm<sup>3</sup> (Standardabweichung 0,09 cm<sup>3</sup> (n=10)) und mit abgerundetem Boden 22,4 cm<sup>3</sup> (Standardabweichung 0,03 m<sup>3</sup>(n=10)). Es wurden im folgenden nur Vials mit abgerundetem Boden verwendet und das mittlere Vialvolumen von 22,4 cm<sup>3</sup> bei der Berechnung der Verteilungskoeffizienten eingesetzt, da die Abweichung innerhalb der Messreihe weniger schwankte. Dies war von Bedeutung, da nicht jedes Vialvolumen bestimmt werden konnte und mit einem gemittelten Vialvolumen gerechnet wurde.

### **3.3.5 Wassergehalt**

Der Wassergehalt von in Normklima (23 °C/50 % r.F.) gelagertem GZ-Karton und beschichtetem GZ-Karton wurde im 15fachen Ansatz durch Trocknung bestimmt. Vorher ausgewogene Kartonstreifen, Vials und Verschlüssen wurden im offenen HS-Vial über Nacht im Exsikkator über Blaugel getrocknet und anschließend in verschlossenen HS-Vials rückgewogen. Der Wasserverlust ergab sich aus der Differenz der Wägung vor und nach der Trocknung. Dabei hatte der GZ-Karton einen mittleren Wassergehalt von 2,2 % und der beschichtete GZ-Karton einen mittleren Wassergehalt von 2,3 %. Dies entspricht dem unteren Bereich der allgemeinen Herstellerangaben von 2-12 %.

## **3.4 Modellsubstanzen und Lösemittel**

### **3.4.1 Lösungsmittel**

Die Modellsubstanzen der Modellmischung A wurden in Aceton, p.A., der Firma Fluka gelöst, die der Modellmischung B in Diethylether, p.A., der Firma Fluka [2005].

### 3.4.2 Modellsubstanzen

Als Leitsubstanzen wurden eine Reihe von Chemikalien in eine Vorauswahl aufgenommen, die im Anhang unter 7.1.2. aufgelistet sind. Alle verwendeten Chemikalien wurden von Fluka oder Merck bezogen und lagen in p.A. Qualität vor.

### 3.4.3 Referenzsubstanz

Diphenyloxid diente als Referenz zu anderen Messungen und dem am Fraunhofer IVV entwickelten 7 Riechstoff-Cocktail zur Permeationsmessung [Franz 1993].

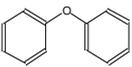
Substanz	Modellsubstanz für:	Strukturformel*	M*	Siedepunkt * [°C]	Löslichkeit (Wasser 20 °C) **[g/l]	Dampfdruck** [hPa] (20 °C)
Diphenylether = Diphenyloxid C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O	Referenzsubstanz zu anderen Messungen		170.21	259.0	unlöslich	0,05

Tabelle 3-8: Diphenyloxid nach POC\* [2001] und Merck \*\* [chemDAT 2005]

## 3.5 Methoden

### 3.5.1 Extraktion der Prüfmateriale

Die Kartonproben, Papiere und Testliner wurden mit Ethanol sowie mit Isooctan für 24 Stunden bei 40 °C extrahiert. Der jeweilige Extrakt wurde mit internem Standard versetzt und per GC untersucht. Dabei wurden die Fingerprints der unbeschichteten Materialien mit den beschichteten verglichen. Aus den unbeschichteten Materialien wurden Substanzpeaks quantifiziert, die zu den gleichen Retentionszeiten wie die Modellsubstanzen eluieren. Damit wurde ausgeschlossen, dass bei der späteren Aufstockung mit Modellsubstanzen größere Peaks die weiteren Untersuchungen erschwerten. Die Substanzen, die zur gleichen Retentionszeit wie die Komponenten der Modellmischung A und B nach einer Trennung per GC eluieren und somit schon im Karton vorliegen oder Störpeaks darstellen, wurden quantifiziert (siehe Anhang 7.2.1).

Bei den folgenden Messreihen wurden routinemäßig bei jeder Messreihe Proben ohne Standards untersucht („Blankoproben“). Bei Vorliegen von Substanzen, die wegen der gleichen Retentionszeit die Quantifizierung stören konnten, wurden die ermittelten Flächen (GC-Response) der Stör-Peaks für den jeweiligen Fall bei der aufgestockten Probe subtrahiert (vgl. Anhang 7.2.4). Dies traf aber lediglich sehr vereinzelt auf Modellsubstanzen zu, Nonanal und Hexanal aus Modellmischung A, die auch im Karton gebildet werden können und Dodekan und DIPN bei Modellmischung B. Für Hexanal wurden zum Beispiel Mengen von 0,02 µg/ml über die

Headspace-Methode im Karton nachgewiesen. Lindell [1991] wies in Kartons 6-40 µg/ml Hexanal über die Headspace-Methode nach. Die Substanzen der Modellmischungen wurden als vorhandene Verunreinigungen - wenn überhaupt - nur im Spurenbereich (µg/g bis ng/g) gefunden, die Aufstockung erfolgt jedoch im mg/g-Bereich (vgl. 3.5.3.2).

### 3.5.2 Modellmischungen

Die anhand der erhobenen Literatur und Erfahrungen am FhIVV und des projektbegleitenden Ausschusses zum AiF Projekt Nr. 11229 N1 [Haack 2000/A und B, Haack 2001/A und B] ausgewählten Modellsubstanzen stehen als Leitsubstanzen für Papierinhaltsstoffe, Abbau- bzw. Reaktionsprodukte von Papierinhaltsstoffen, Verarbeitungs- und Zusatzstoffe, Aromakomponenten, sensorische Problemstoffe, Druckfarbenbestandteile (Lösemittel) oder Umweltkontaminanten. Die chemischen Substanzen wurden aufgrund der Zugehörigkeit zu einer oder mehrerer der oben genannten Kategorien gewählt. So ist zum Beispiel Vanillin ein Holzinhaltstoff, aber auch eine Aromasubstanz. Für einige Stoffe wurden alternativ weniger toxische, nicht-kanzerogene oder weniger stark riechende Substanzen als Leitsubstanzen gewählt. Toluol wurde als Ersatz für das kanzerogene Benzol als „Tankstellenleitsubstanz“ verwendet. Butylacrylat ist weniger toxisch und hat höhere Geruchsschwellenwerte als Ethylacrylat. 2,3,4-Trichloranisol riecht in gleichen Konzentrationen weniger stark als die isomere Umweltkontaminante 2,4,6-Trichloranisol.

Die Modellsubstanzen wurden dann für die Gaschromatographie der Sorptionsversuche in zwei Mischungen von flüchtigen (80-200 °C) und mittelflüchtigen (150 –300 °C) Substanzen eingeteilt. Dabei gehörten die flüchtigen Substanzen den Klassen der Acrylate, Alkohole, Ketone, Aldehyde, Fettsäuren, cyclische Aldehyde, Kohlenwasserstoffe, Acetate, sowie den Benzolderivaten an. Die mittelflüchtigen Substanzen waren Benzolderivate und höher molekulare Alkane, Fettsäuren und Fettsäureester.

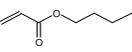
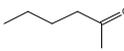
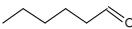
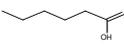
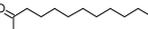
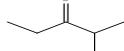
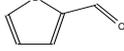
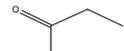
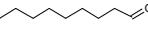
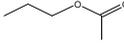
Substanz und Strukturformel	Modell-substanz für:	Struktur-formel*	M*	Siede-punkt * [°C]	Löslichkeit (Wasser 20 °C) ** [g/l]	Dampf-druck** [hPa] (20 °C)
Butylacrylat C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Beschichtung, Druckfarben		128,17	145	2	5,3
1-Butanol C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	Druckfarben		74,12	117,7	77	6,7
Butylmethyl- keton C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O			100,16	127,6	14***	14***
Hexanal C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	Holzinhaltstoff		100,16	130	6	12
Capronsäure C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Holzinhaltstoff		116,16	206	9,7	0,3
Caprylaldehyd C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	Holzinhaltstoff		128,21	171	0,2	1
2-Dodecanon C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	Holzinhaltstoff		184,32	246,5	-	-
Ethylisopropyl- keton C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	Druckfarben		100,16	113,5	-	-
Furfural C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Holzinhaltstoff		96,09	161,7	83	1
Methyl- ethyl- keton C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O			72,11	79,5	292	105
Nonanal C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	Holzinhaltstoff		142,24	191	unlöslich	
Octan C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	unpolare Substanz		114,23	125,6	0,0007	14
Propylacetat C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	Druckfarben		102,13	101,5	21,2	33
Toluol C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	„Tankstellen- leitsubstanz“		92,14	110,6	0,5***	29

Tabelle 3-9: Modellmischung A – leichtflüchtige Substanzen nach POC\* [2001], chemDAT\*\*, Chemfinder \*\*\* und NIST [alle 2005]

Für Modellmischung A wurden leichtflüchtige Leitsubstanzen gewählt und als Bezugssubstanz Diphenyloxid zugefügt.

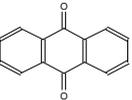
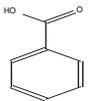
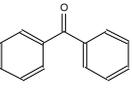
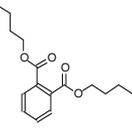
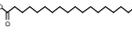
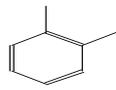
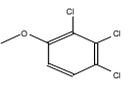
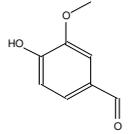
Substanz und Strukturformel	Modell-substanz für:	Struktur-formel*	M*	Siede-punkt * [°C]	Löslichkeit (Wasser 20 °C) ** [g/l]	Dampf-druck** [hPa] (20 °C)
Acetophenon C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	Druckfarben		120,15	202	5,5	0,4
Anthrachinon C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>			208,22	377	<0,001	1,33
Benzoesäure C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Säure		122,12	249,2	2,9 bei 25 °C	1,3
Benzophenon C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O	Druckfarben		182,22	305,4	unlöslich	60
Dibutylphthalat C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	Weichmacher		278,35	340	0,013***	-
Dimethylsulfid C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S	Papierherstellung		62,13	37	2	530
Diisopropyl-naphthalin (DIPN)	recycelter Zellstoff					
Dodecan C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	unpolare Substanz		170,34	216,3	1***	0,4
Methylstearat C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	Holzinhaltstoff		298,51	442***	unlöslich	
o-Xylol C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Druckfarben		106,17	144,5	0,18	6,7
Stearinsäure C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	Holzinhaltstoff		248,48	383	unlöslich	1-10***
2,3,4-Trichlor-anisol C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> O	Umwelt-kontaminante, Geruchsstoff		211,47		-	-
Vanillin C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	Holzinhaltstoff, Aromastoff		152,15	285	10 bei 25 °C	-

Tabelle 3-10: Modellmischung B – mittelflüchtige Substanzen nach POC\* [2001], chemDAT\*\* und Chemfinder \*\*\*[alle 2005]

Die Modellmischung B wurde in diese Untersuchungen aufgenommen, um Vergleiche zu den Arbeiten von Franz zu ermöglichen [Franz 2002/A und B].

### 3.5.2.1 Entwicklung einer gaschromatographischen Trennmethode

Es wurde eine Methode zur Trennung der Substanzen der Modellmischungen entwickelt und die Gaschromatographie-Parameter für die Flüssiginjektion optimiert. Sie sind im Detail nochmals im Anhang unter 7.1.4 beschrieben.

### 3.5.2.2 Zusammenstellung der Modellmischungen

Die Modellmischungen A und B wurden nach Ausschluss einiger Substanzen wegen unzureichender Trennung oder Störpeaks die Mischungen wie folgt zusammengesetzt:

Mischung A	Mischung B
Methylethylketon	o-Xylol
Butanol	Acetophenon
Propylacetat	Benzoessäure
Ethylisopropylketon	Dodecan
Toluol	Vanillin
Octan	Diphenyloxid
Hexanal	Benzophenon
Butylacrylat	DIPN Isomere
Nonanal	Dibuthylphtalat
Diphenyloxid	Methylstearat

*Tabelle 3-11: Zusammensetzung von Modellmischung A und B*

Alle untersuchten Modellsubstanzen der Modellmischung A lösten sich gut in Aceton, welches als weiteres Lösungsmittel für die Standards eingesetzt wurde. Die in dieser Untersuchung verwendeten Messungen mit Substanzen der Modellmischung B sind in ebenfalls in Tab. 3-11 dargestellt. Die Substanzen wurden in Diethylether gelöst.

### 3.5.2.3 Stabilität der Modellmischungen

Die Modellmischungen A und B wurden im Kühlschrank bei 8-10 °C gelagert und zur Überprüfung der Stabilität der Substanzen in den Mischungen in Abständen von 0 Monate, 8 Monate und 10 Monaten gaschromatographisch untersucht.

Dabei werden die Flächen („Response“ am GC) der Substanzpeaks nach 8 und 10 Monaten jeweils mit denen der frisch angesetzten Lösung verglichen und auf die sehr schwer flüchtige und stabile Bezugssubstanz Diphenyloxid bezogen. Definitionsgemäß ist für die Stabilität der

Quotient 1,00, wenn die Substanz nicht abgebaut wurde, also noch zu 100 % wieder gefunden wird. Die tabellarischen Werte sind im Anhang unter 7.2.4.1 dargestellt.

Die meisten Substanzen erwiesen sich über den untersuchten Zeitraum von 10 Monaten als stabil und wurden zu 90 bis 110 % der Ausgangsmenge wieder gefunden. Bei dieser Arbeit wurden Modellmischungen jedoch nicht länger als maximal ein halbes Jahr verwendet und dann wieder neue Stammlösungen und Verdünnungsreihen angesetzt. Substanzen, die sich abbauten oder aufkonzentrierten wurden aus den Mischungen entfernt.

Als Konsequenz wurden die Mischungen wie folgt verändert:

Aus Modellmischung A wurde Hexansäure entfernt, Butyl-methylketon durch Ethylisopropylketon und Caprylaldehyd durch Nonanal ersetzt. Aus Modellmischung B wurden Benzoesäure, Vanillin und Methylstearat entfernt.

### 3.5.3 Sorptionsversuche und Methodenentwicklung

Die Kenntnis der Verteilungskoeffizienten von Substanzen zwischen Verpackung und Füllgut (z.B. Lebensmitteln) bildet eine Grundlage für die Vorhersage des Migrationsverhaltens bei Lebensmittelverpackungen. Die eigentlich gesuchten Verteilungskoeffizienten zwischen (un)beschichteten Kartons und Lebensmitteln sind nur schwer zu messen, können aber über die einfachere Bestimmung von Verteilungskoeffizienten zwischen Verpackung und Luft bei Kenntnis der Koeffizienten zwischen Lebensmitteln und Luft berechnet werden (vgl. 3.5.9). Im Folgenden wurde die Verteilung von Modellsubstanzen zwischen beschichtetem bzw. unbeschichtetem Packstoff und Luft und somit auch die Aufnahme (Adsorption) bestimmter Substanzen für die flüchtigen Modellsubstanzen der Modellmischung A experimentell bestimmt. Dabei wurden die Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung (Equilibrierungszeit), verschiedene Konzentrationen und Temperaturen bei der Equilibrierung untersucht.

#### 3.5.3.1 Headspace-GC Methode zur Bestimmung der Konzentration der

Modellsubstanzen im Meßsystem:  $C_{\text{Luft},0}$ ,  $C_{\text{Karton}}$ ,  $C_{\text{Tenax}}$  und  $C_{\text{Lebensmittel}}$

Zur Messung des Verteilungskoeffizienten und des Sorptionsverhaltens organischer Substanzen wurden zuerst Substanzen der Modellmischung A gewählt. Basierend auf der für die Flüssiginjektion entwickelten Trennmethode (vgl. 3.5.2.1) wurde die GC-Methode an eine Headspace-Probenaufgabe mit FID Detektion angepasst. Die GC-Parameter sind im Anhang unter 7.1.4 dargestellt. Die Trennung erfolgte auf einer gekoppelten DB-624 / DB-VRX Säule, einer unpolaren Allzwecksäule.

Mischung A	Retentionszeit	Molekulargewicht	Siedepunkt	Wasserlöslichkeit
Methylethylketon	1	1	1	1
Butanol	2	2	5	2
Propylacetat	3	6	2	3
Ethylisopropylketon	4	4	4	-
Toluol	5	3	3	6
Octan	6	7	6	7
Hexanal	7	5	7	4
Butylacrylat	8	8	8	5
Nonanal	9	9	9	unlöslich
Diphenyloxid	10	10	10	unlöslich

Tabelle 3-12: Reihenfolge der Elution bei der Gaschromatographie für Mischung A

Die Modellsubstanzen eluieren ungefähr in zeitlicher Reihenfolge ihrer Siedepunkte und des Molekulargewichts (vgl. Tab. 3-12). Durch die unpolare Säule werden die unpolarerer Substanzen länger gebunden und werden zu einer späteren Retentionszeit detektiert. In Tabelle 3-13 sind die Substanzen der Modellmischung B entsprechend ihrer Elutionsreihenfolge dargestellt.

Für die 10 Substanzen der Modellmischung B konnte auch mit der Headspace-Technik eine gute Trennung erreicht werden. (vgl. Chromatogramm Anhang 7.2.2.1).

Mischung B	Retentionszeit	Molekulargewicht	Siedepunkt	Wasserlöslichkeit
o-Xylol	1	1	1	5
Acetophenon	2	2	2	2
Benzoesäure	3	3	4	3
Dodecane	4	6	3	4
Vanillin	5	4	6	1
Diphenyloxid	6	5	5	unlöslich
Benzophenon	7	7	7	unlöslich
DIPN Isomere	8	-	-	-
Dibuthylphtalat	9	8	8	6
Methylstearat	10	9	9	unlöslich

Tabelle 3-13: Reihenfolge der Elution bei der Gaschromatographie für Mischung B

### 3.5.3.2 Konzentration der Standardlösungen

Die Modellsubstanzen der Mischung A wurden in Mischung als m/v (Masse pro Volumen) Standards in Aceton gelöst, dabei wurde jeweils 50 mg Standard in 50 ml Aceton gelöst. Die Stammlösungen wurden wiederholt angesetzt und die jeweilige individuelle Konzentration für die Berechnung genutzt.

	Konzentration Stammlösung	Molmasse	Dampfdruck Reinsubstanz	Partialdruck Stammlösung
	[ $\mu\text{g/ml}$ ]	M	Pa <sup>[293,15 °K]</sup>	Pa <sup>[293,15 °K]</sup>
<b>Methylethylketon</b>	1024	72,11	10500	15,2
<b>Butanol</b>	1008	74,12	670	14,8
<b>Propylacetat</b>	1038	102,13	3300	10,7
<b>Ethylisopropylketon</b>	1030	100,16		10,9
<b>Toluol</b>	998	92,14	2900	11,9
<b>Octan</b>	1128	114,23	1400	9,6
<b>Hexanal</b>	1084	100,16	1200	10,9
<b>Butylacrylat</b>	1090	128,17	530	8,5
<b>Nonanal</b>	1032	142,24		7,7
<b>Diphenyloxid</b>	1020	170,21	5	6,4

Tabelle 3-14: Beispielhafte Konzentrationen der Substanzen in einer Stammlösung, Dampfdrücke nach chemDAT\*\* [2005]

Zur Überprüfung, ob die untersuchten Substanzen mit der verwendeten GC-Headspace-Technik vollständig in der Gasphase beim Erwärmen in einem geschlossenen GC-Vial vorlagen, wurden die Dampfdrücke der Reinsubstanzen (vgl. Tab. 3-9) mit den Partialdrücken der Substanzen der Stammlösung beispielhaft verglichen (Tab. 3-14). Die Partialdrücke liegen bei allen Substanzen unter den Dampfdrücken der Reinsubstanzen. Der einzige kritische Fall ist Diphenyloxid bei 20 °C und in der höchsten Konzentration als Stammlösung. Die Messungen wurden aber immer mit höherer Temperatur als 20 °C durchgeführt und mit verdünnteren Lösungen, so dass der Dampfdruck der Reinsubstanz immer größer war als der Partialdruck der eingesetzten Verdünnungen und alle Substanzen bei den Messungen vollständig in der Gasphase der Headspace-Vials vorlagen.

Für diese Arbeit wurde die Stammlösungen bis zu 50fach mit Aceton verdünnt und jeweils 10  $\mu\text{l}$  Lösung mit den 10 verschiedenen Substanzen der Modellmischung A pro Vial dotiert. Bei den Aufstockungen zur Headspace-GC waren pro Headspace-Vial 5  $\mu\text{g/Vial}$ , 4  $\mu\text{g/Vial}$ , 2,5  $\mu\text{g/Vial}$ , 1  $\mu\text{g/Vial}$ , 0,5  $\mu\text{g/Vial}$ , 0,4  $\mu\text{g/Vial}$  oder 0,2  $\mu\text{g/Vial}$  jeder Einzelsubstanz im Vial. Das zudotierte Volumen und damit die Lösemittelmenge war jedoch in allen Fällen gleich.

Verdünnung	Stammlösung Modellmischung A	C <sub>1:2</sub>	C <sub>1:2,5</sub>	C <sub>1:4</sub>	C <sub>1:10</sub>	C <sub>1:20</sub>	C <sub>1:25</sub>	C <sub>1:50</sub>
Konzentration der Einzelsubstanzen in der Modellmischung	1000 $\mu\text{g/ml}$	500 $\mu\text{g/ml}$	400 $\mu\text{g/ml}$	250 $\mu\text{g/ml}$	100 $\mu\text{g/ml}$	50 $\mu\text{g/ml}$	40 $\mu\text{g/ml}$	20 $\mu\text{g/ml}$
Dotierung der Einzelsubstanzen bei Injektion von 10 $\mu\text{l/Vial}$	~10 $\mu\text{g/Vial}$	~5 $\mu\text{g/Vial}$	~4 $\mu\text{g/Vial}$	~2,5 $\mu\text{g/Vial}$	~1 $\mu\text{g/Vial}$	~0,5 $\mu\text{g/Vial}$	~0,4 $\mu\text{g/Vial}$	~0,2 $\mu\text{g/Vial}$
mittlere Konzentration der Einzelsubstanzen in Luft	0,45 $\mu\text{g/ml}$	0,22 $\mu\text{g/ml}$	0,18 $\mu\text{g/ml}$	0,11 $\mu\text{g/ml}$	0,05 $\mu\text{g/ml}$	0,022 $\mu\text{g/ml}$	0,018 $\mu\text{g/ml}$	0,009 $\mu\text{g/ml}$

Tabelle 3-15: Verdünnungen der Substanzen und Luftkonzentrationen bei Modellmischung A

Die Modellmischung B wurde analog zur Modellmischung A verdünnt und zudotiert. Die Konzentrationen sind in Tabelle 3-16 wiedergegeben.

Verdünnung	Stammlösung Modellmischung B	C <sub>1:1,5</sub>	C <sub>1:3,75</sub>	C <sub>1:7,5</sub>	C <sub>1:15</sub>	C <sub>1:75</sub>
Konzentration der Einzelsubstanzen in der Modellmischung	15000 µg/ml	10000 µg/ml	4000 µg/ml	2000 µg/ml	1000 µg/ml	200 µg/ml
Dotierung der Einzelsubstanzen bei Injektion von 10 µl/Vial	~15 µg/Vial	~10 µg/Vial	~ 4 µg/Vial	~ 2 µg/Vial	~ 1 µg/Vial	~ 0,2 µg/Vial
mittlere Konzentration der Einzelsubstanzen in Luft	0,67 µg/ml	0,45 µg/ml	0,18 µg/ml	0,11 µg/ml	0,05 µg/ml	0,009 µg/ml

Tabelle 3-16: Verdünnungen der Substanzen und Luftkonzentrationen bei Modellmischung B

### 3.5.3.3 Abschätzung der maximal möglichen Konzentration im Karton

Um abzuschätzen, welche Konzentration einer Substanz nach Aufstockung im Karton maximal vorliegen könnte, wurde die ins Vial dotierte Menge der Substanz auf die Kartoneinwaage bezogen, so als ob die Substanzen vollständig vom Packstoff adsorbiert würden. In Tabelle 3-17 wurden die Luftkonzentration berechnet und die maximal mögliche Aufnahme daraus abgeleitet.

	Konzentration im Vial	Luftkonzentration im geschlossenen System	Konzentration im Karton bei 100 % Adsorption
	[µg/22,4 ml]	[ng/ml]	[µg/g]
1	10	446	50
2	5	223	25
3	4	134	20
4	2,5	112	12,5
5	1	45	5
6	0,5	22	2,5
7	0,4	18	2
8	0,2	9	1

Tabelle 3-17: Luftkonzentrationen von Standards und abgeschätzte maximal mögliche Konzentration der Modellsubstanzen im Karton

Dies bedeutet, dass auf einen Kartonstreifen von 0,2 g Karton bezogen und einer Aufstockung von 10 µg Modellsubstanzen pro Vial folgende Konzentration maximal (bei Aufnahme der gesamten zudotierten Menge der Modellsubstanz) 50 µg/g im Karton vorliegen könnte. Bei der höchsten Konzentration läge also eine maximale Aufnahme bei ca. 50 µg/g im Karton und bei der geringsten eingesetzten Konzentration läge eine maximale Aufnahme bei ca. 1 µg/g (vgl. Tab. 3-17). Diese Konzentration erscheint zwar im Bezug auf Kontaminanten im Spurenbereich (vgl. Kapitel 1.5) relativ hoch, wurde aber aus praktischen Gründen für die bessere Detektion bei der Gaschromatographie so gewählt. Ergibt sich bei der Adsorption relativ hoher Mengen immer

noch eine Linearität zwischen Luftkonzentration und adsorbierter Menge, gestattet diese Tatsache eine Extrapolation auf niedrigere Konzentrationen.

### 3.5.3.4 Entwicklung einer Standard-Additions-Methode

Zur Ermittlung von der Ausgangskonzentration der Modellsubstanzen  $C_{\text{Luft},0}$  in einem Headspace-Vial und Luftkonzentration der Modellsubstanzen bei Anwesenheit einer adsorbierenden Matrix  $C_{\text{Luft},\infty}$  wurden die analytischen Parameter für eine GC-Headspace-Methode ermittelt. Bei der Entwicklung der Standard-Additionsmethode wurde die Dotierungsmethode, der analytische Nachweis der Adsorption, sowie die Wiederholbarkeit von Messungen überprüft.

In Konzentrationen von 1; 2,5 und 5  $\mu\text{g}/\text{Vial}$  Luft pro Einzelsubstanz wurde die Modellmischung mit einer Mikroliterspritze an den Glasrand injiziert - jeweils in ein verschlossenes leeres GC-Vial bzw. in ein verschlossenes GC-Vial mit einem Kartonstreifen.

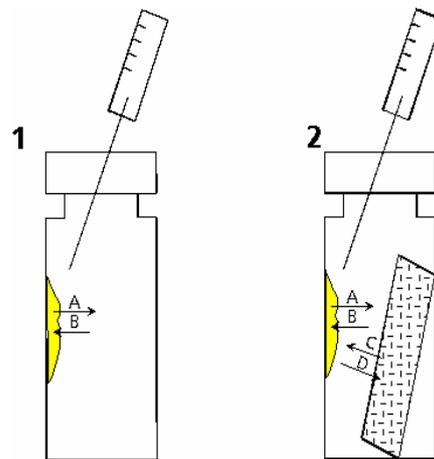


Abbildung 3-1: Standardaddition in ein leeres GC-Vial und zur Kartonprobe

Nach einer Erwärmung der Probenfläschchen für definierte Zeiten auf definierte Temperaturen wurde mit einem automatischen Headspace-Probensammler ein Luft-Aliquot in den GC injiziert und die Konzentration der Modellsubstanzen im Luftraum des Vials ohne und mit Karton (hier: Adsorption von Modellsubstanzen an Karton) bestimmt (vgl. Abb. 3-1).

Die zudotierten Substanzen und das Lösemittel liegen nach der Erwärmung vollständig in der Gasphase vor, wie in Tabelle 3-14 berechnet wurde. Die Fläche zwischen den beiden Kurven aus Abbildung 3-2 gibt die Abnahme an Modellsubstanzen im Luftraum des Headspace-Vials und damit die Adsorption an eine Matrix wieder. In Abbildung 3-3 wird beispielhaft für einen GZ Karton ein Probenlaufplan für ein Sorptionsexperiment mit drei Konzentrationen vorgestellt.

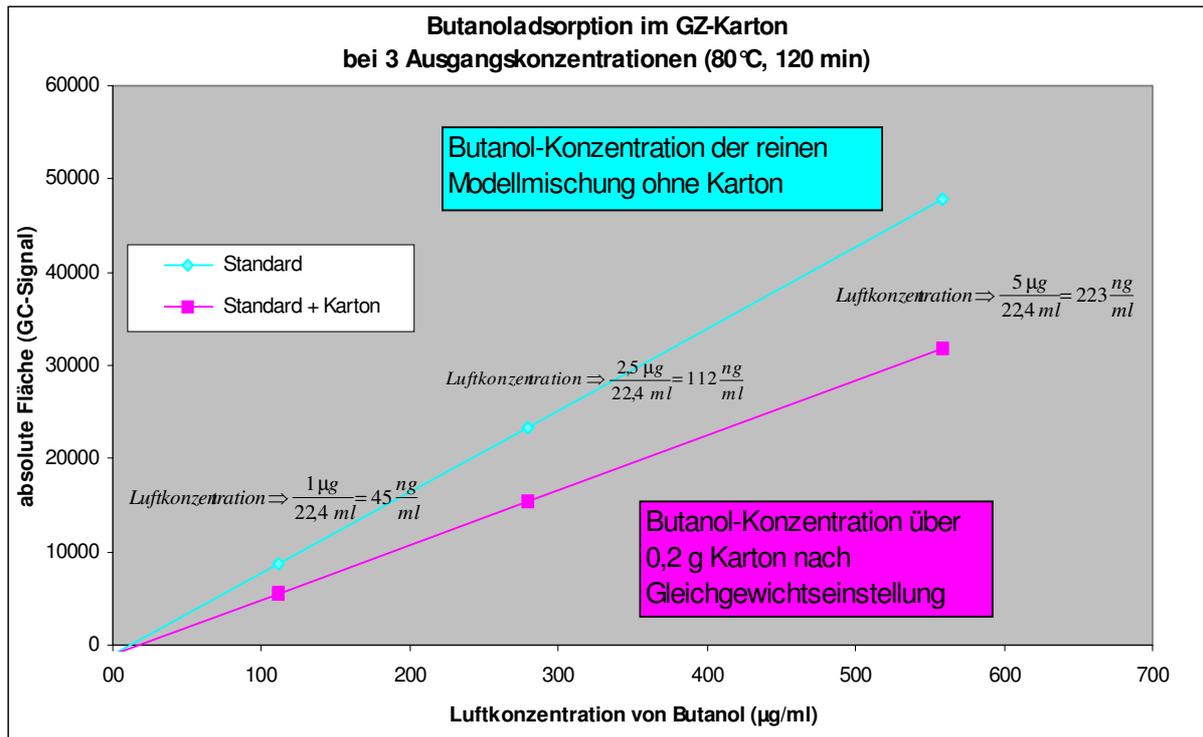


Abbildung 3-2: Messreihe von Modellsubstanzen und Modellsubstanzen mit Karton zur Bestimmung der Ausgangskonzentration  $c_{\text{Luft},0}$  und Konzentration  $c_{\text{Luft},\infty}$ : am Beispiel von Butanol



Abbildung 3-3: Beispielhafter Ablauf einer Messung mit der Headspace-Methode

Zur Überprüfung der Injektionsmethode wurden die Modellsubstanzen ebenfalls in offene leere Vials und Vials mit Kartonstreifen dotiert und die GC-Vials anschließend verkappt. Alle vier Ansätze wurden für Standardmessungen dreifach wiederholt, für die Überprüfung der Messungen aber 9fach wiederholt (vgl. Abb. 3-3).

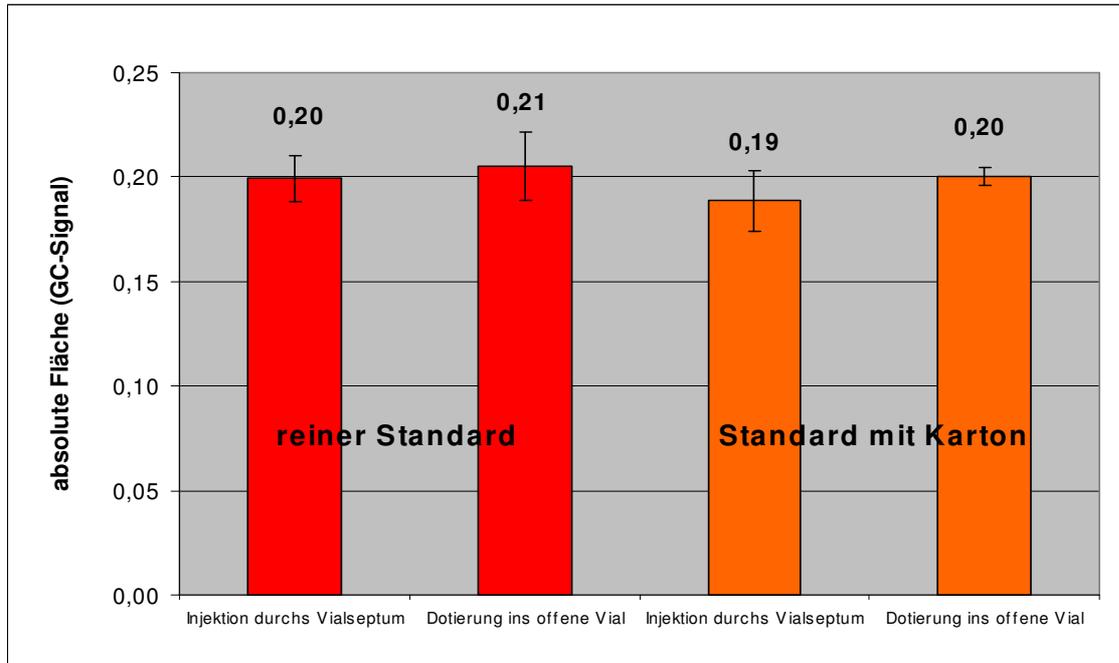


Abbildung 3-4: Methylethylketon – Überprüfung der Dotierungsmethode durchs Vialseptum oder ins offene Vial bei 9fach Wiederholung (Darstellung der absoluten Fläche = GC-Response)

Als Dotierungsmethode erscheint die etwas aufwändigere Dotierung ins offene Vial konstantere Messwerte als die Injektion in bereits verkappte Vial zu ergeben, wie in Abbildung 3-4 und Tabelle 3-18 dargestellt.

	Differenz bei Dotierung durch das Septum		Differenz bei Dotierung ins offene Vial	
	Wert	Kategorie	Wert	Kategorie
Methylethylketon	0,011	gering	0,005	gering
Butanol	0,069	groß	0,071	groß
Propylacetat	0,009	gering	0,002	gering
Ethylisopropylketon	0,007	gering	-0,002	negativ
Toluol	0,002	gering	-0,016	negativ
Octan	-0,008	negativ	-0,022	negativ
Hexanal	0,024	deutlich	0,025	deutlich
Butylacrylat	0,016	deutlich	0,006	gering
Nonanal	0,106	groß	0,091	groß
Diphenyloxid	0,055	groß	0,048	groß

Tabelle 3-18: Differenz der Flächen des GC-Signals der Luftkonzentration des reinen Standards gegenüber der Luftkonzentration des Standards nach Adsorption an Karton als Mittelwert von 9 Injektionen

Trotzdem wurden die Messungen einheitlich mit der Dotierung ins geschlossene Vial vorgenommen, da hier der Umgebungseinfluss (z.B. Temperatur) vernachlässigbar erschien. Vereinzelte Ausreißer werden durch die Dreifachinjektion aller Proben erfasst. Die Fehlermöglichkeit bei Injektion ins geschlossene Vial liegt vor allem an der Art der Probenaufgabe der Headspace-Injektion. Hier wird nicht bei konstantem Druck ein bestimmtes Volumen injiziert, sondern durch

eine erhöhte Temperatur ein Vordruck im Vial erzeugt und durch Entspannung über eine spezifische Zeit die Probenaufnahme durchgeführt. Bei undichten Vials könnte es somit zu Verfälschungen kommen.

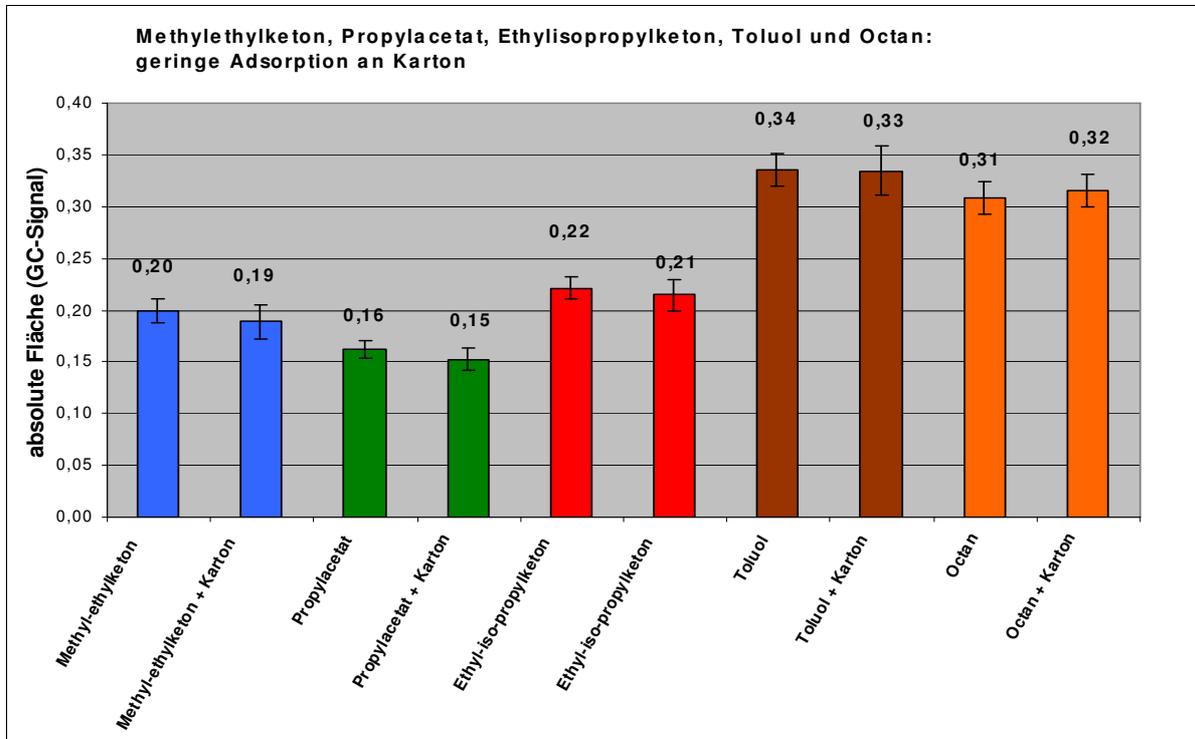


Abbildung 3-5: Adsorption von Modellsubstanzen an Karton bei 9facher Injektion mit Standardabweichung (Darstellung der absoluten Fläche = GC-Response) für Substanzen, die nur in geringer Menge von Karton adsorbiert wurden (Ausgangskonzentration von 2,5 µg/Vial)

In Tabelle 3-18 sind neben der Dotierung auch die Unterschiede bei der Adsorption von Substanzen an Karton dargestellt. Auch für höhere Konzentrationen lassen sich bei einigen Substanzen nur geringe Unterschiede zwischen den gemessenen Luftkonzentrationen von Modellsubstanzen ohne Karton und Modellsubstanzen mit Karton feststellen, wie in Abbildung 3-5 dargestellt. Nicht jede der gewählten Substanzen wird also von Kartons in einer mit dieser Methode nachweisbaren Menge adsorbiert. Für Methylethylketon, Propylacetat und Ethylisopropylketon, liegen die Messwerte von Modellsubstanzen ohne und mit Karton sehr nah beieinander. Toluol und Octan werden zwar gut von PE-Folie adsorbiert, von beschichtetem und unbeschichtetem Karton jedoch nicht (vgl. Abb. 3-5). Diese fünf Substanzen wurden nicht in die weitere Auswertung einbezogen.

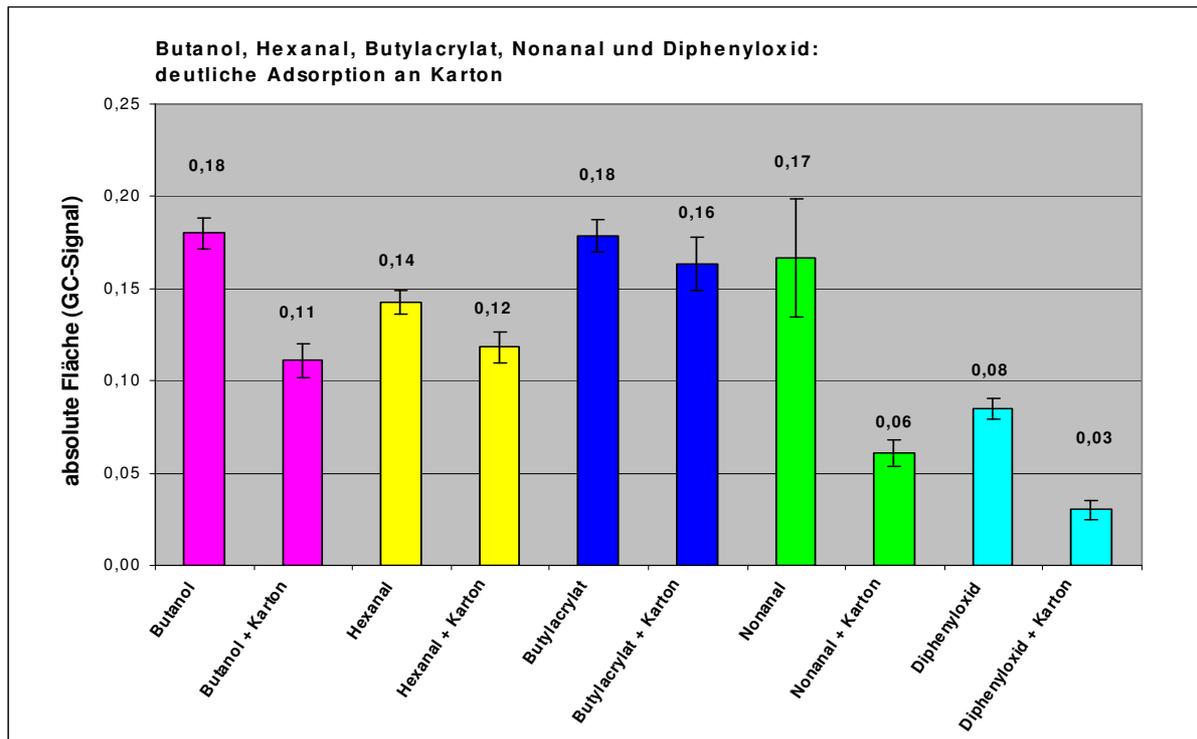


Abbildung 3-6: Adsorption von Modellsubstanzen an Karton bei 9facher Injektion mit Standardabweichung (Darstellung der absoluten Fläche = GC-Response) für Substanzen, die deutlich von Karton adsorbiert wurden (Ausgangskonzentration von 2,5 µg/Vial)

Bei Butanol (vgl. Abb. 3-6 und Tab. 3-18) lassen sich für die untersuchte mittlere Konzentration von 2,5 µg/Vial deutliche Unterschiede bei den absoluten Flächen (GC-Signal) von der reinen Substanz zu Substanz mit Karton - also die Abnahme der Modellsubstanz durch Sorption an Karton - ablesen. Ebenso verhält sich Nonanal und Diphenyloxid (Abb. 3-6). Signifikante Unterschiede finden sich auch bei Hexanal und Butylacrylat. Es wurde weiterhin mit einer Mischung aller Modellsubstanzen gearbeitet, jedoch nur die Substanzen, bei denen die Sorption im Karton deutlich nachgewiesen werden konnte, für weitere Rechnungen in dieser Arbeit verwendet. Dies waren: Butanol, Hexanal, Butylacrylat, Nonanal und Diphenyloxid.

	Mischung A	Mischung B
1	Butanol	o-Xylol
2	Hexanal	Dodecane
3	Butylacrylat	Diphenyloxid
4	Nonanal	DIPN Isomere
5	Diphenyloxid	

Tabelle 3-19: Auswahl von Modellsubstanzen der Mischung A und B für weitere Berechnungen

Abbildung 3-6 zeigt ebenfalls die Standardabweichung der 9fachen Wiederholungsmessung an. Die Messungen weichen um maximal  $\pm 0,02$  für Nonanal ab (Konfidenzintervall,  $\alpha=95\%$ ), im Mittel aber nur um  $\pm 0,007$  und sind somit innerhalb einer Messreihe sehr gut reproduzierbar.

Analog wurden bei Modellmischung B nur Substanzen mit einer deutlichen Sorption durch Karton in die Auswertung einbezogen. Dies waren o-Xylol, Dodecan, Diphenyloxid und DIPN (vgl. Tab. 3-19).

Bei der weiteren Entwicklung der Dotierungs-Methode wurden bei jeder Equilibrierungs-Messreihe leere Vials (ohne Modellsubstanzen) und Vials mit allen untersuchten Matrices ohne Aufstockung (Blanko-Proben) per Headspace-GC untersucht. Dies diente zum einen zur Überprüfung der Methode und zum anderen zur Überprüfung, ob Modellsubstanzen bereits in dem Blankokarton vorlagen. Bei Vorhandensein von Modellsubstanzen in der Blanko-Probe wurde bei späteren Messungen die Fläche (GC-Signal) vom eigentlichen Messwert subtrahiert und so eine Nullwertkorrektur durchgeführt. Dieser Fall traf lediglich bei zwei Modellsubstanzen auf, Nonanal und Hexanal, die im Karton gebildet werden können.

Für die Ermittlung der Initialkonzentration  $C_{\text{Luft},0}$  bzw. der Luftkonzentration  $C_{\text{Luft},\infty}$  zur Berechnung von Verteilungskoeffizienten wurden alle Proben, Blankokarton-Proben, Vials mit Modellsubstanzen und Vials mit Karton und Modellsubstanzen im Dreifachansatz untersucht und gegebenenfalls Ausreißer gestrichen. Die Werte wurden gemittelt. Die Nachweisgrenze der Methode wurde bei 1000 Counts (Fläche eines Peaks) abgeschätzt entsprechend dem 3-5fachen Grundrauschen. Dies entspricht einer Luftkonzentration von 0,075 bis 0,1  $\mu\text{g}/\text{Vial}$  oder 0,00375 bis 0,005  $\mu\text{g}/\text{ml}$ .

### 3.5.3.5 Linearität der Kalibriergeraden des reinen Standards

Es wurden Kalibriergeraden für einen Konzentrationsbereich von jeweils 0,2-50  $\mu\text{g}$  jeder Substanz pro Headspace-Vial (22,4 ml Volumen) aufgenommen und die Linearität in diesem Bereich geprüft. Um die Praxisbedingungen besser zu simulieren, wurden dann nur niedrigere Konzentrationen von 0,2-5  $\mu\text{g}$  jeder Substanz pro Headspace-Vial gewählt (vgl. Tab. 3-15 und 3-16). Die Regressionsgeraden der Substanzen Methylethylketon, Butanol, Propylacetat, Ethylisopropylketon, Toluol, Octan, Hexanal, Butylacrylat, Nonanal und Diphenyloxid ergeben Korrelationskoeffizienten zwischen 0,996 und 0,999, waren also linear. Bei der in Abbildung 3-7 dargestellten Kalibriergeraden von Butanol lag beispielsweise ein Korrelationskoeffizient von  $r = 0,9983$  vor. Für niedrigere Konzentrationen von 0,009 bis 0,2  $\mu\text{g}/\text{ml}$  lagen die Korrelationskoeffizienten nicht unter  $r = 0,9$ .

Die Standardabweichungen der Messungen der reinen Standardsubstanzen ohne Sorbentien lagen bis auf Ausreißer prozentual berechnet zwischen 0,5 und 5 % bezogen auf das jeweilige GC-Signal für die Substanz. Ausreißer mit bis zu 60 % wurden nicht in die weitere Berechnung übernommen. Die Linearität der Messungen der Kalibriergeraden der Substanzen der Modellmischung B wurde von Haack und Franz überprüft [Haack 2000, Franz 2002/B].

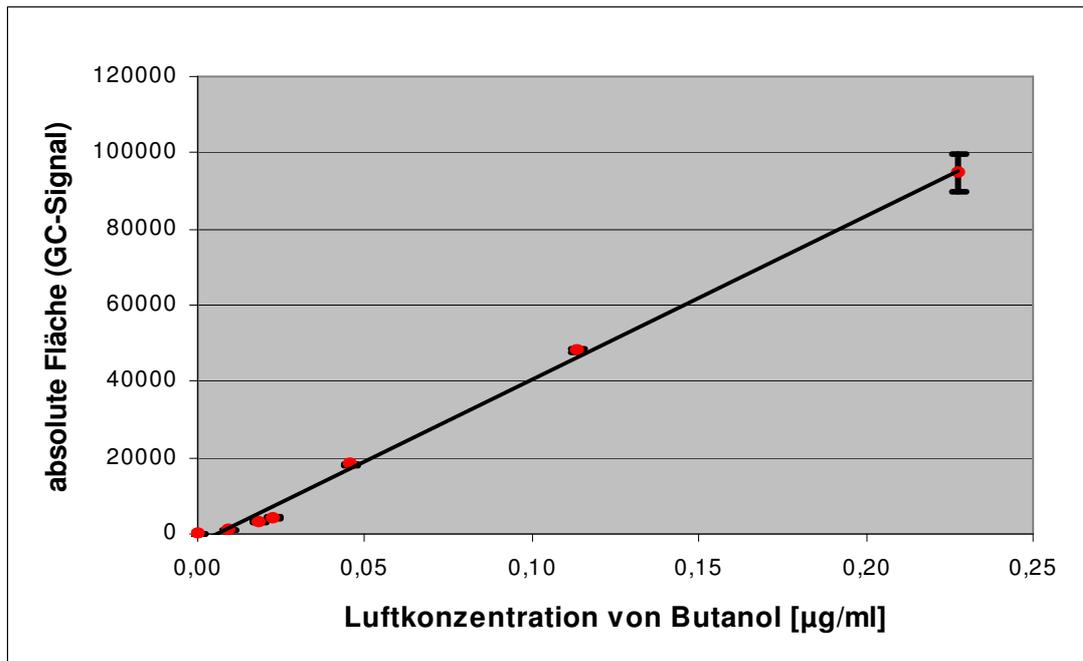


Abbildung 3-7: Kalibriergerade von Butanol ohne Sorbens bei Dreifachinjektion (Standardabweichung nur bei der höchsten Luftkonzentration im Diagramm erkennbar)

### 3.5.3.6 Linearität der Kalibriergeraden nach Aufstockung auf eine Matrix

Es wurden Kalibriergeraden für einen Konzentrationsbereich von jeweils 0,2-5 µg jeder Substanz pro Headspace-Glas (22,4 ml Volumen) aufgenommen und die Linearität der Messungen in diesem Bereich bei Anwesenheit einer Matrix und damit verbundener Adsorption von Standard durch diese Matrix geprüft. Die Ergebnisse finden sich unter 4.1.1.

### 3.5.4 Überprüfung der Messmethodik

Zur Überprüfung der Messungen wurden die Mengen an Modellsubstanzen, die nach Equilibrierung im Messsystem bei Anwesenheit von Packstoffen oder Lebensmitteln im Luftraum waren, bestimmt. Dabei wurde die Ausgangskonzentration  $c_{\text{Luft},0}$  bei Zugabe ins Vial ohne Probe zur gemessenen Luftkonzentration  $c_{\text{Luft},\infty}$  bei Anwesenheit von Packstoffen oder Lebensmitteln ins Verhältnis gesetzt. Berechnet wurde  $((c_{\text{Luft},0} - c_{\text{Luft},\infty}) / c_{\text{Luft},0}) * 100$ . Es wurde also berechnet, wie viel Prozent der Ausgangskonzentration der Modellsubstanzen von der adsorbierenden Matrix aufgenommen wurde. Die Ergebnisse sind unter 4.1.2 wiedergegeben.

### 3.5.5 Ermittlung der Gleichgewichtsparameter zur Messung der Verteilungskoeffizienten

Da die Verteilung im Gleichgewicht ermittelt werden sollte, wurde die Zeit (t) und die Temperatur (T) geprüft, die notwendig ist, um zu einer Gleichgewichtseinstellung zu kommen. Die Gleichgewichtseinstellung wurde bei einer hinreichend langen Equilibrierzeit von 120 Minuten

für Temperaturen von 40 bis 120 °C in 20 °C-Schritten untersucht. Bei einer Temperatur von 80 °C wurden die Gleichgewichtseinstellung für verschiedene Equilibrierungszeiten, 10 Minuten, 15, 30, 45, 60, 90 bis 120 Minuten untersucht. Die Überprüfung erfolgte für alle Parameter jeweils in getrennten Ansätzen (GC-Vials) und im Dreifachansatz. Bedingt durch die Messmethodik sind absolute Werte (GC-Signale) in unterschiedlichen Diagrammen nur bedingt vergleichbar. Die Ergebnisse sind unter 4.1.3 dargestellt.

### 3.5.6 Einfluss der Probenmenge im Meßsystem

Durch Streuungen bei Messergebnissen bei Voruntersuchungen und dem Einsatz von einer über die Fläche und nicht dem Gewicht definierten Menge von Folie, Papier und Karton, ergab sich die Frage nach einer Abhängigkeit der Menge der eingesetzten Matrices bei der Ermittlung von Verteilungskoeffizienten. Um also auszuschließen, dass die vorliegende Menge einer Verpackung einen Einfluss auf die Verteilung in dem gewählten System (22,4 ml GC-Vial) hat, wurden unterschiedliche Mengen Karton, Papier beziehungsweise Folie mit Modellsubstanzen bei konstanten Equilibrierungsbedingungen untersucht. Es wurden Luftkonzentrationen von 0,05 bis 0,2 µg/ml untersucht (vgl. Tab 3-20).

Muster	Einwaagen	Equilibrierung	Konzentration der Modellsubstanzen
PE-Folie	0,03 g; 0,06 g; 0,1 g; 0,2 g; 0,5 g; 1 g	100 °C/ 60 min	im Bereich von 1 bis 5 µg/Vial
unbeschichteter GZ-Karton			
beschichteter GZ-Karton			
unbeschichtetes Papier			
beschichtetes Papier			

Tabelle 3-20: Auswahl von Materialien zur Messung mit unterschiedlichen Einwaagen

Da die Untersuchungen in dem 22,4 ml-Vial-System immer über die Fläche angesetzt wurden, wurde bei dem viel kleineren Flächengewicht der Papiere viel weniger Masse in das geschlossene System gebracht als bei Karton oder Folie.

### 3.5.7 Einfluss des Wassergehalts von Kartonproben auf die Sorption

Karton kann unterschiedlich viel Wasser binden, deswegen sollte der Einfluss von Wasser auf die Sorption untersucht werden. Bei Wasserzugabe könnten polare Wassermoleküle die Anlagerung beeinflussen und Adsorptionsplätze belegen. Zum anderen kann der Druck im Headspace-System bei der Probenaufgabe bei einer höheren Wassermenge steigen. Durch die Injektion über eine Entspannung für eine bestimmte Zeit hätte ein höherer Wassergehalt einen Einfluss auf die Injektionsmenge. Dieser Effekt fiel aber bei den Messungen nicht ins Gewicht, da auch zu den reinen Modellsubstanzen für die Ermittlung von  $c_{\text{Luft},0}$  Wasser dotiert wurde.

Je 0,2 g Karton wurden getrocknet (vgl. 3.3.5) und wurden im Dreifachansatz mit 10 µl der Modellmischung A in einer Konzentration von 0,02 µg/ml versetzt. Zusätzlich wurde dotiert:

- kein Wasser
- 4 µl Wasser
- 12 µl Wasser oder
- 24 µl Wasser

Mit dieser Messreihe sollte die Adsorption der Substanzen bei unterschiedlichem Wassergehalt im Karton bzw. im System untersucht werden. Die Ergebnisse sind unter 4.1.5 vorgestellt.

### 3.5.8 Ermittlung von Adsorptionsisothermen und Verteilungskoeffizienten zwischen Sorbens und Luft

Zur Darstellung der Adsorptionsisothermen und Berechnung der Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{Packstoff, Luft}}$ ,  $K_{\text{Tenax, Luft}}$  und  $K_{\text{Lebensmittel, Luft}}$  wird die Menge an Substanzen im Packstoff oder einer anderen adsorbierenden Matrix (beide werden im folgenden allgemein als Sorbens bezeichnet) ins Verhältnis zur Menge der Substanzen in der Luft gesetzt. Da wie später gezeigt wird, das Henry-Gesetz gilt und damit  $c_{\text{Sorbens}} \sim c_{\text{Luft}}$  und  $c_{\text{Luft}} \sim p_{\text{Luft}}$ , gilt im thermodynamischen Gleichgewicht stets  $c_{\text{Sorbens}} \sim p_{\text{Luft}}$ . Das Verhältnis aus beiden ist der Verteilungskoeffizient, der wie folgt definiert wird:

$$K_{\text{Sorbens, Luft}} = \frac{c_{\text{Sorbens}, \infty}}{c_{\text{Luft}, \infty}} \quad \text{Gleichung 3-1}$$

$K_{\text{Sorbens, Luft}}$  = Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen Sorbens und Luft

$c_{\text{Sorbens}, \infty}$  = Konzentration einer Substanz im Sorbens im Gleichgewicht

$c_{\text{Luft}, \infty}$  = Konzentration einer Substanz in der Luft im Gleichgewicht

Die Konzentration  $c_{\text{Luft}, \infty}$  kann gaschromatographisch direkt bestimmt werden, sie wird bei Anwesenheit eines Sorbens im Luftraum über dem Sorbens bestimmt. Die Konzentration  $c_{\text{Sorbens}, \infty}$  kann auch durch Extraktion der Substanzen aus dem Sorbens ermittelt werden. Da bei flüchtigen Substanzen bei der Entnahme des Sorbens aus dem geschlossenen System des GC-Vials aber eine sofortige Desorption einsetzt, wurde die Konzentration  $c_{\text{Sorbens}, \infty}$  indirekt ermittelt. Sie wird als Differenz der Anfangs-Stoffmenge in der Luft und der Endmenge in der Luft berechnet. Dabei werden in verschiedenen Ansätzen die Anfangs-Stoffmenge und die Endmenge durch Injektion des Kopfraums des GC-Vials (Headspace-Analyse) im Dreifachansatz bestimmt. Die Anfangs-Stoffmenge  $c_{\text{Luft}, 0}$  wird in gesonderten Ansätzen, GC-Vials ohne Sorbens, für jede Messung unter gleichen Bedingungen wie  $c_{\text{Sorbens}, \infty}$  ermittelt.

$$c_{\text{Sorbens}, \infty} = c_{\text{Luft}, 0} - c_{\text{Luft}, \infty} \quad \text{Gleichung 3-2}$$

$c_{\text{Sorbens}, \infty}$  = Konzentration einer Substanz im Sorbens im Gleichgewicht nach dem Sorptionsexperiment

$c_{\text{Luft}, 0}$  = Ausgangskonzentration einer Modellsubstanz in der Luft (vorgelegte Menge)

$c_{\text{Luft}, \infty}$  = Konzentration einer Substanz in der Luft im Gleichgewicht nach Kontakt zum Sorbens (m/v)

Für das geschlossene System des GC-Vials ohne Sorbens gilt:

$$m_0 = V_0 * c_{\text{Luft}, 0} \quad \text{Gleichung 3-3}$$

$m_0$  = Masse zum vor dem Sorptionsexperiment

$V_0$  = Vialvolumen

$c_{\text{Luft}, 0}$  = Konzentration der Substanzen vor dem Sorptionsexperiment (vorgelegte Menge)

Für die Messgröße  $c_{\text{Luft}, \infty}$  gilt beim Sorptionsexperiment:

$$c_{\text{Luft}, \infty} = \frac{m_{\text{Luft}, \infty}}{V_0 - V_{\text{Sorbens}}} \Rightarrow \text{Messgröße} \quad \text{Gleichung 3-4}$$

Dies kann umgeformt werden in:

$$m_{\text{Luft}, \infty} = c_{\text{Luft}, \infty} * (V_0 - V_{\text{Sorbens}}) \quad \text{Gleichung 3-5}$$

Für die indirekt bestimmte Masse von Substanzen im Packstoff gilt:

$$m_{\text{Sorbens}, \infty} = m_0 - c_{\text{Luft}, \infty} * (V_0 - V_{\text{Sorbens}}) \quad \text{Gleichung 3-6}$$

Die Konzentration von Substanzen im Packstoff lässt sich nun bestimmen:

$$c_{\text{Sorbens}, \infty} = \frac{m_0 - c_{\text{Luft}, \infty} * (V_0 - V_{\text{Sorbens}})}{V_{\text{Sorbens}}} \quad \text{Gleichung 3-7}$$

Setzt man nun

$$c_{\text{Sorbens}, \infty} = \frac{(V_0 * c_{\text{Luft}, 0}) - c_{\text{Luft}, \infty} * (V_0 - V_{\text{Sorbens}})}{V_{\text{Sorbens}}}, \quad \text{Gleichung 3-8}$$

gilt für den Verteilungskoeffizienten folglich:

$$K_{\text{Sorbens}, \text{Luft}} = \frac{c_{\text{Sorbens}, \infty}}{c_{\text{Luft}, \infty}} = \frac{(V_0 * c_{\text{Luft}, 0}) - c_{\text{Luft}, \infty} * (V_0 - V_{\text{Sorbens}})}{c_{\text{Luft}, \infty} * V_{\text{Sorbens}}} \quad \text{Gleichung 3-9}$$

Im Einzelnen werden zur Berechnung die Volumina des leeren Vials  $V_0$ , des Sorbens  $V_{\text{Sorbens}}$  (Fläche mal Dicke des Sorbens bei Packstoffen oder direkt das Volumens bei Lebensmitteln), sowie der Luft im Vial mit Sorbens ( $V_0 - V_{\text{Sorbens}}$ ), die Konzentration von Substanzen im leeren Vial

$c_{\text{Luft},0}$  und die Konzentration von Substanzen im Sorbens  $c_{\text{Sorbens},\infty}$  (vgl. Gleichung 3-7) herangezogen. Das Volumen der Luft im Vial mit Sorbens  $V_{\text{Luft}}$  ergibt sich als Differenz zwischen dem Volumen der Luft im leeren Vial und dem effektiven Sorbens-Volumen ( $V_0 - V_{\text{Sorbens}}$ ). Die Konzentration von Substanzen im Sorbens  $c_{\text{Luft},\infty}$  ergibt sich somit als Differenz zwischen der Konzentration von Substanzen in der Luft vor und nach Sorbens-Kontakt ( $c_{\text{Luft},0} - c_{\text{Luft},\infty}$ ). Für  $c_{\text{Luft},0}$  und  $c_{\text{Luft},\infty}$  wurden direkt die Flächen als „Response“ des Signals der GC-Messungen eingesetzt. Die anderen Größen wurden wie bereits unter 3.5.3 beschrieben gemessen. Damit ergibt sich:

$$K_{(\text{Sorbens} / \text{Luft})} = \frac{[(V_0 * c_{\text{Luft},0}) - ((V_0 - (\text{Fläche}_{\text{Sorbens}} * \text{Dicke}_{\text{Sorbens}})) * c_{\text{Luft},\infty})]}{(\text{Fläche}_{\text{Sorbens}} * \text{Dicke}_{\text{Sorbens}}) * c_{\text{Luft},\infty}}$$

Gleichung 3-10

Für die Adsorptionsisothermen wird die Konzentration einer bestimmten Substanz im Sorbens berechnet, indem Gleichung 3-9 wie folgt umgeformt wird:

$$c_{\text{Sorbens},\infty} = K_{\text{Sorbens}, \text{Luft}} * c_{\text{Luft},\infty}$$

Gleichung 3-11

Mit Gleichung 3-11 ergibt sich, dass das Produkt aus dem dimensionslosen Verteilungskoeffizienten und der Luftkonzentration in eine Masse-Konzentrationsangabe [ $\mu\text{g/g}$ ] umgeformt werden kann. Jetzt lassen sich die Konzentrationen der Substanzen in den unterschiedlichen Sorbentien in  $\mu\text{g/g}$  gegen die Luftkonzentration der Modellsubstanzen in  $\mu\text{g/ml}$  darstellen.

Die Untersuchungen wurden zuerst mit Packstoffen als Sorbens und im Anschluss analog zu der entwickelten Methodik mit Lebensmitteln und Lebensmittelsimulantien durchgeführt. Dabei wurde im ersten Schritt der Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{Packstoff}, \text{Luft}}$  und im zweiten Schritt  $K_{\text{Lebensmittel}, \text{Luft}}$  systematisch ermittelt, um dann die Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{Packstoff}, \text{Lebensmittel}}$  berechnen zu können (vgl. 3.5.9).

Die Rechenschritte werden im auch im Anhang unter 7.2.4 erläutert. Für die Berechnung der Verteilungskoeffizienten zwischen Lebensmittel und Luft wird analog verfahren.

Die unter 3.5.3.2 beschriebenen Verdünnungen der Stammlösung der Modellmischung B wurden zur Aufstockung im Standard-Additionsverfahren für die Matrices Karton, beschichteter Karton, Folie, Papier, beschichtetes Papier, Tenax, Wasser, Olivenöl, Schokolade, Spaghetti und Kekse verwendet und daraus Adsorptionsisothermen berechnet und dargestellt (vgl. 4.2).

Für die linearen Bereiche der Adsorptionsisothermen, also die Bereiche, die dem Henry'schen Gesetz unterliegen, wurden die Verteilungskoeffizienten für weitere Betrachtungen verwendet. Die Ergebnisse sind unter 4.2 vorgestellt.

### 3.5.9 Berechnung von Verteilungskoeffizienten zwischen Packstoff und Lebensmittel

Der Verteilungskoeffizient  $K_{\text{Packstoff, Lebensmittel}}$  ist für die Abschätzung des Übergangs von Substanzen von der Verpackung ins Lebensmittel und zur Vorhersage des Migrationsverhaltens von Modellsubstanzen relevant und wird als Verhältnis der Konzentration einer Substanz im Packstoff zur Konzentration im Lebensmittel im Gleichgewichtszustand definiert:

$$K_{\text{Packstoff, Lebensmittel}} = \frac{c_{\text{Packstoff}, \infty}}{c_{\text{Lebensmittel}, \infty}} \Rightarrow \frac{K_{\text{Packstoff, Luft}}}{K_{\text{Lebensmittel, Luft}}} = \frac{c_{\text{Packstoff}, \infty}}{c_{\text{Luft}, \infty}} \div \frac{c_{\text{Lebensmittel}, \infty}}{c_{\text{Luft}, \infty}}$$

Gleichung 3-12

$K_{\text{Packstoff, Lebensmittel}}$  = Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen Packstoff und Lebensmittelsimulans

$c_{\text{Packstoff}, \infty}$  = Konzentration einer Substanz im Packstoff [ $\mu\text{g/g}$ ]

$c_{\text{Lebensmittel}, \infty}$  = Konzentration einer Substanz im Lebensmittel [ $\mu\text{g/g}$ ]

$c_{\text{Luft}, \infty}$  = Konzentration einer Substanz in der Luft [ $\mu\text{g/ml}$ ]

Der Verteilungskoeffizient  $K_{\text{Packstoff, Lebensmittel}}$  wird aus den bereits gemessenen und berechneten Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{Packstoff, Luft}}$  und  $K_{\text{Lebensmittel, Luft}}$  hergeleitet. Die Herleitung und Berechnung der Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{Packstoff, Luft}}$  und  $K_{\text{Lebensmittel, Luft}}$  ist in Kapitel 3.5.8 beschrieben. Wie im Kapitel 3.5.10 dargestellt, ist für die Anwendung der Gleichung 3-12 eine ausgeglichene Massenbilanz notwendig, ansonsten kann der Verteilungskoeffizient nur über eine worst-case Betrachtung abgeschätzt werden.

### 3.5.10 Worst-case Abschätzungen

In dieser Arbeit wurden wegen der Schwierigkeit der Bestimmung der leichtflüchtigen Substanzen in den Matrices die Adsorption an Packstoff als Konzentration  $c_{\text{Packstoff}, \infty}$  und in einem getrennten Ansatz die Adsorption an ein Lebensmittel als Konzentration  $c_{\text{Lebensmittel}, \infty}$  analytisch über die Abnahme von Modellsubstanzen im Luftraum in einem geschlossenen System bestimmt. Über die Verteilungskoeffizienten können diese Daten verknüpft werden und man kann folgern, wie sich eine Modellsubstanz zwischen Packstoff und Lebensmittel verteilen würde. Wird eine geringe Menge Modellsubstanz in der Luft im System Packstoff/Luft im Vergleich zur Ausgangskonzentration  $c_{\text{Luft}, 0}$  ermittelt, so bedeutet dies, dass ein Großteil der Modellsubstanz adsorbiert wurde. Wird die Modellsubstanz komplett oder nahezu komplett adsorbiert, wird also mit einem Messwert an der Nachweisgrenze der Methode gearbeitet, kann es zu Fehlern bei der Berechnung der Konzentration einer Substanz in dem Sorbens kommen. Weiterhin kann es zu fehlerhaften Berechnungen kommen, wenn  $c_{\text{Luft}, \infty} > c_{\text{Luft}, 0}$  ist, die Wiederfindungsrate also größer als 100 % ist. Hier kann die Konzentrationsmessung zum Beispiel durch

undichte HS-Vials falsche Ergebnisse liefern oder die gesuchte Substanz schon vor der Dotierung im Packstoff vorliegen. Die Packstoffe wurden zwar bei jeder Messreihe ohne Dotierung von Modellsubstanzen untersucht, um auszuschließen, dass vor dem Sorptionsexperiment schon zu untersuchende Substanzen im Packstoff vorlagen, jedoch ist nicht auszuschließen, dass eine geringe Inhomogenität im Material vorlag.

Voraussetzung für die Berechnung des Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{Karton/Lebensmittel}}$  sind aber ausgeglichene Massenbilanzen. In den Fall der unausgeglichene Massenbilanzen kann die Migration jedoch auch als worst-case abgeschätzt werden. Die worst-case Abschätzung wurde von Piringer und Franz [Franz 2002/A und B] bei Zellstoff-Packstoffen eingeführt.

$$K_{\text{Packstoff, Lebensmittel}} = \frac{c_{\text{Packstoff}, \infty}}{c_{\text{Lebensmittel}, \infty}} = \frac{c_{\text{Packstoff}, \infty}}{\left[ (c_0 - c_{\text{Packstoff}, \infty}) * m_{\text{Packstoff}} \right]} \quad \text{Gleichung 3-13}$$

$$m_{\text{Lebensmittel}}$$

$K_{\text{Packstoff, Lebensmittel}}$  = Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen Packstoff und Lebensmittel

$c_0$  = Ausgangskonzentration einer Substanz vor Kartonkontakt

$c_{\text{Packstoff}, \infty}$  = Konzentration einer Substanz im Packstoff

$m_{\text{Packstoff}}$  = Masse des Packstoffs im System

$m_{\text{Lebensmittel}}$  = Masse des Lebensmittels oder Tenax im System

Wie in Gleichung 3-13 vorgestellt, wird im worst-case Fall die Konzentration von Substanzen berechnet, die der Packstoff aufnimmt und angenommen, dass die gesamte verbleibende Menge an Substanzen vom Lebensmittel aufgenommen wird.

Die Abschätzung besagt folglich: der Anteil der Modellsubstanzen, der nicht in der Verpackung ist, ist im Lebensmittel. Somit wird nur die Menge der Adsorption an Packstoff berücksichtigt und mit einer speziellen worst-case-Gleichung die Konzentration im Lebensmittel abgeschätzt. Sind die Massenbilanzen ausgeglichen, kann auch das Verhältnis  $c_{\text{Packstoff}}/c_{\text{Lebensmittel}}$  bestimmt werden. Zum Vergleich der Ergebnisse mit Arbeiten von Franz [2002/A und B] wurden die worst-case Abschätzungen berechnet und unter 5.2 verglichen.

## 4 Ergebnisse

Im Folgenden werden Untersuchungen zur Equilibrierung, die Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung und Temperaturen bei der Equilibrierung und der Wassereinfluss im Messsystem vorgestellt. Es wird die experimentelle Bestimmung der Verteilung von Modellsubstanzen zwischen Packstoffen und Luft bzw. Lebensmitteln oder Tenax und Luft und somit die Aufnahme (Adsorption) bestimmter Substanzen über Adsorptionsisothermen und mittels Verteilungskoeffizienten für verschiedene Ausgangskonzentrationen der Modellsubstanzen dargestellt. Für Packstoffe und Tenax wurde die Verteilung bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt und auf Raumtemperatur extrapoliert. Weiterhin werden Verteilungskoeffizienten zwischen Packstoffen und Lebensmitteln berechnet.

### 4.1 Methode

#### 4.1.1 Linearität der Kalibriergeraden nach Aufstockung auf eine Matrix

Zur Überprüfung, nach welchen Gesetzmäßigkeiten die Adsorption von Modellsubstanzen verläuft, wurden zu Packstoffen definierte Konzentrationen der Modellsubstanzen zugegeben und die Konzentration im Luftraum mit der Headspace-Methode bestimmt (vgl. Kapitel 3.5.3.6). Die Regressionsgeraden aller Substanzen der Modellmischung A waren auch bei Anwesenheit einer Matrix für einen Konzentrationsbereich von jeweils 0,2-5 µg jeder Substanz pro Headspace-Vial linear mit Korrelationskoeffizienten zwischen 0,996 und 0,999. Lediglich für die Diphenyloxid-Sorption bei PE-Folie lag der Korrelationskoeffizient bei  $r = 0,90$ . Da die Kurven linear verliefen, gilt für die Adsorption an den untersuchten Packstoffen das Henry-Gesetz (vgl. Kapitel 1.4.1, Abb. 1-5).

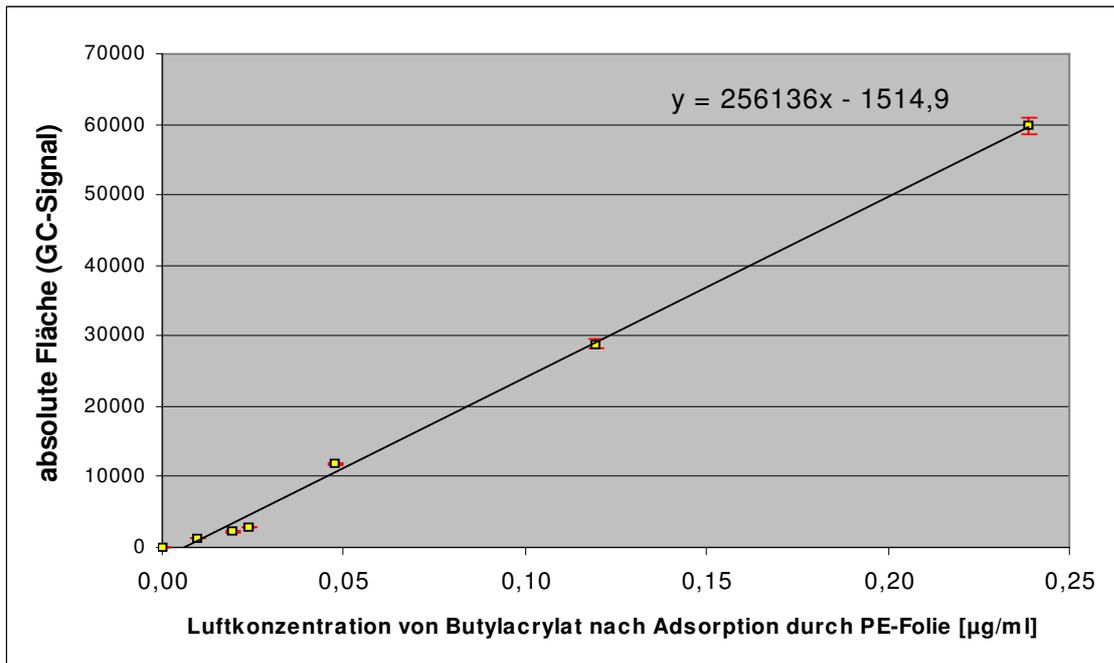


Abbildung 4-1: Kalibriergerade von Butylacrylat mit Folie bei Dreifachinjektion (Fehlerindikatoren rot,  $r = 0,9987$ )

Beispielhaft sind Butylacrylat und Folie in Abb. 4-1 mit einem Korrelationskoeffizienten von  $r = 0,9987$  und Hexanal und Karton in Abb. 4-2 und mit  $r = 1,0$  dargestellt. Hier wurde die Linearität der Luftkonzentration im Luftraum nach Adsorption an ein Sorbens im Bereich von 0,01 bis 0,25 µg/ml ermittelt.

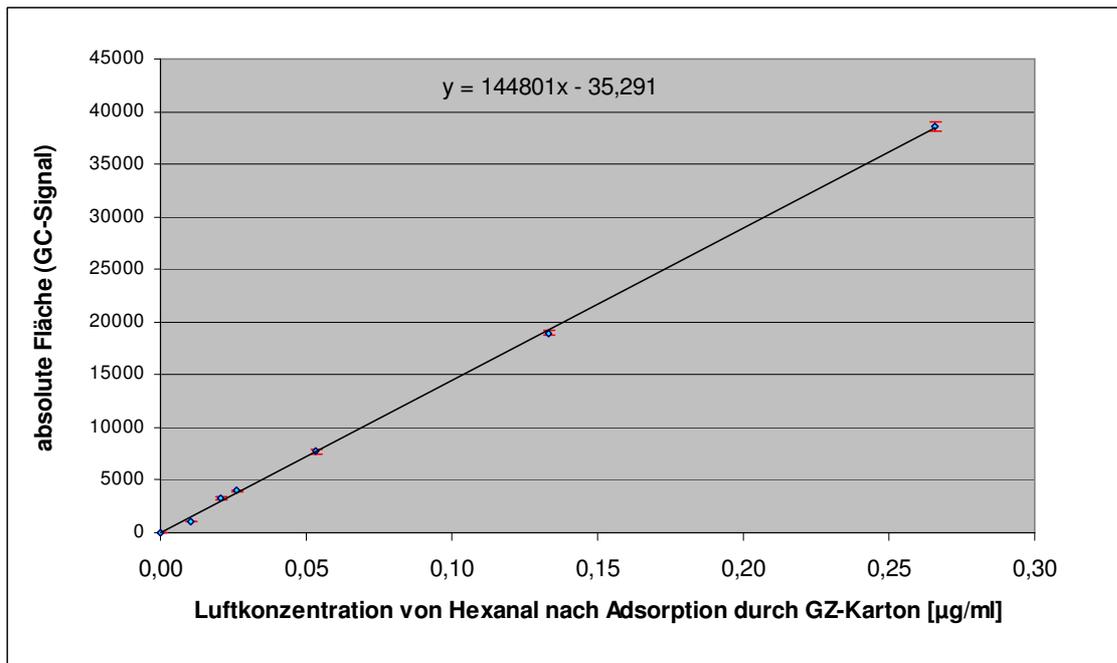


Abbildung 4-2: Kalibriergerade von Hexanal mit Karton bei Dreifachinjektion (Fehlerindikatoren rot,  $r = 1,0$ )

### 4.1.2 Überprüfung der Messmethodik

Zur Überprüfung der Messungen wurden die vorgegebenen Ausgangs-Luftkonzentrationen  $c_{\text{Luft},0}$  mit den Luftkonzentrationen nach Adsorption durch das jeweilige Sorbens, Packstoff oder Lebensmittel,  $c_{\text{Luft},\infty}$  verglichen und als prozentuale Aufnahme relativ zur Ausgangskonzentration angegeben (vgl. Kapitel 3.5.4). Berechnet wurde  $((c_{\text{Luft},0} - c_{\text{Luft},\infty}) / c_{\text{Luft},0}) * 100$ . Damit wird abgeleitet, welcher Anteil der Ausgangskonzentration der Modellsubstanzen von dem Sorbens aufgenommen wird, der Rest wird im Luftraum als  $c_{\text{Luft},\infty}$  gemessen. Dies dient zum einen zur Abschätzung, ob noch ausreichend Modellsubstanzen im System zur Gleichgewichtseinstellung vorhanden sind ( $c_{\text{Luft},\infty}$  muss größer Null sein) und soll auch ausschließen, dass Daten weiterverwendet werden, wenn aufgrund von Messfehlern die verbleibende Menge an Modellsubstanzen im Luftraum über 100 Prozent liegt ( $c_{\text{Luft},\infty} > c_{\text{Luft},0}$ ).

Lediglich bei vereinzelt Messungen lagen die gefundenen Mengen um 1 bis max. 7 % über 100 % der Ausgangskonzentration (vgl. Tab. 4-1 bis 4-3). Nur bei Öl und Wasser (vgl. Tab. 4-2) liegen die Werte zum Teil sehr deutlich über 100 % der Ausgangskonzentration. Dieser Messfehler liegt nicht mehr innerhalb der Schwankungen von Headspace-GC-Systemen. Er erklärt sich durch die flüssigen Matrices, die auch in den Dampfraum übergehen und den Druck auf die dem GC injizierte Probenmenge und somit das Injektionsvolumen erhöhen, da die Injektionsmenge vom Headspace-Probengeber in den GC nicht über ein Volumen, sondern über die Zeit der Ventilöffnung gesteuert wird. So erhält man eine scheinbar höhere Luftkonzentration, also ein größeres  $c_{\text{Luft},\infty}$  als die vorgelegte Menge  $c_{\text{Luft},0}$ . Diese Matrices wurden daher nicht weiter in die Berechnungen einbezogen. Im Folgenden werden die Ergebnisse noch detailliert vorgestellt.

	Im Sorbens aufgenommene Menge [%]			
	$((c_{\text{Luft},0} - c_{\text{Luft},\infty}) / c_{\text{Luft},0}) * 100$			
$c_0 = 5\mu\text{g/Vial}$	PE-Folie	GZ-Karton	GZ-Karton + PE	Tenax
Butanol	7,00	54,58	54,04	53,97
Hexanal	51,83	13,40	22,53	88,11
Butylacrylat	40,47	9,46	14,75	91,90
Nonanal	86,04	13,12	30,50	97,73
Diphenyloxid	101,04	44,62	67,29	98,32

Tabelle 4-1: In Packstoffen und Tenax aufgenommene Menge der Modellmischung A in Prozent der Ausgangskonzentration

In Tabelle 4-1 wurde die höchste Konzentration der Modellmischung A, von 5  $\mu\text{g/Vial}$ , für diese Betrachtung herangezogen. Nur ein Messwert für Diphenyloxid mit PE-Folie liegt über 100 % und ist durch Messungenauigkeiten bedingt, da bei vollständiger Adsorption am Grenzwert der Methode gearbeitet wird. Alle niedrigeren Ausgangskonzentrationen von Diphenyloxid und die

anderen Packstoff-Matrices führen nicht zu Luftkonzentrationen, die über 100 % der Ausgangskonzentration liegen.

PE-Folie nimmt nur 7 % der Ausgangskonzentration des Butanols auf, während die beschichteten und unbeschichteten Kartonpackstoffe um die 50 % aufnehmen. Für die Butanoladsorption ist also fast ausschließlich der Kartonanteil entscheidend. Die anderen Substanzen werden von PE-Folie besser adsorbiert als von Karton. Die PE-Beschichtung des GZ-Kartons erhöht dabei die adsorbierte Menge etwas. Tenax nimmt die gleiche Menge Butanol wie die Kartons auf, ansonsten größere Menge aller Substanzen, für Butylacrylat, Nonanal und Hexanal liegen die Aufnahmen zwischen 92 und 98 %. (Tab. 4-1 und Abb. 4-3 und 4-4)

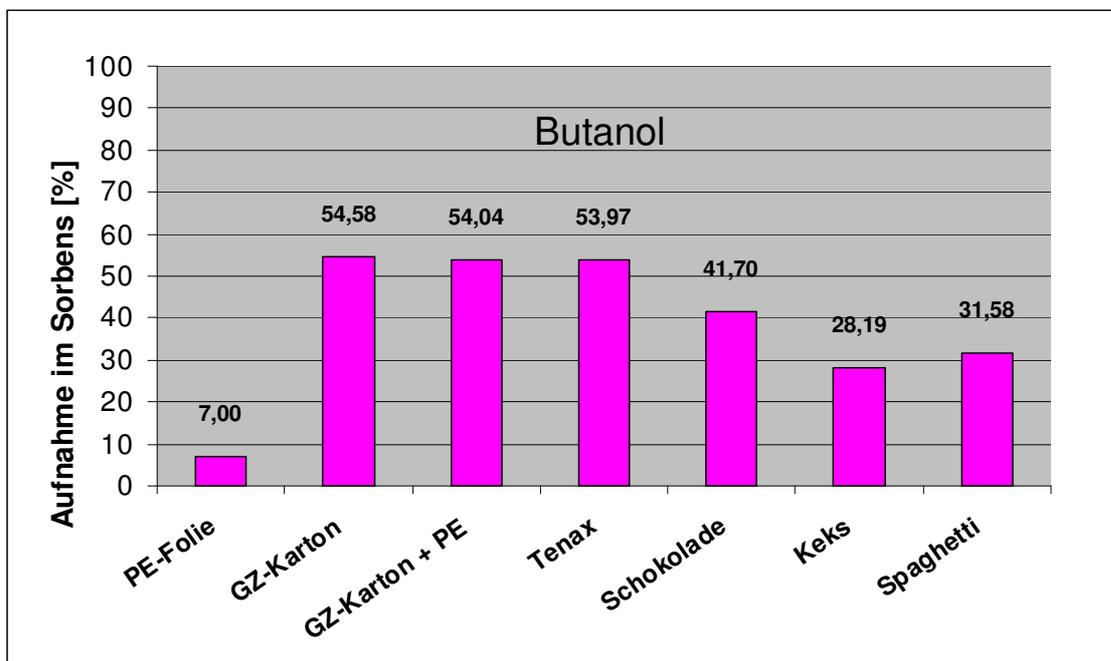


Abbildung 4-3: Adsorption von Butanol durch verschiedene Matrices bei 5 µg/Vial im Verhältnis zur Ausgangskonzentration

PE-Folie	Im Sorbens aufgenommene Menge [%]					
	$((C_{Luft,0} - C_{Luft,\infty}) / C_{Luft,0}) * 100$					
$c_0$	0,2 µg/Vial	0,4 µg/Vial	1 µg/Vial	2,5 µg/Vial	4 µg/Vial	5µg/Vial
Butanol	42,13	18,74	7,50	16,13	13,78	7,00
Hexanal	47,42	79,41	55,48	52,59	54,01	51,83
Butylacrylat	42,47	44,79	44,23	41,36	42,82	40,47
Nonanal	41,95	76,73	83,64	77,73	84,64	86,04
Diphenyloxid	39,71	75,40	82,58	101,48	107,22	101,04

Tabelle 4-2: Adsorption in PE-Folie in Prozent der Ausgangskonzentration für Modellmischung A – Betrachtung unterschiedlicher Ausgangskonzentrationen

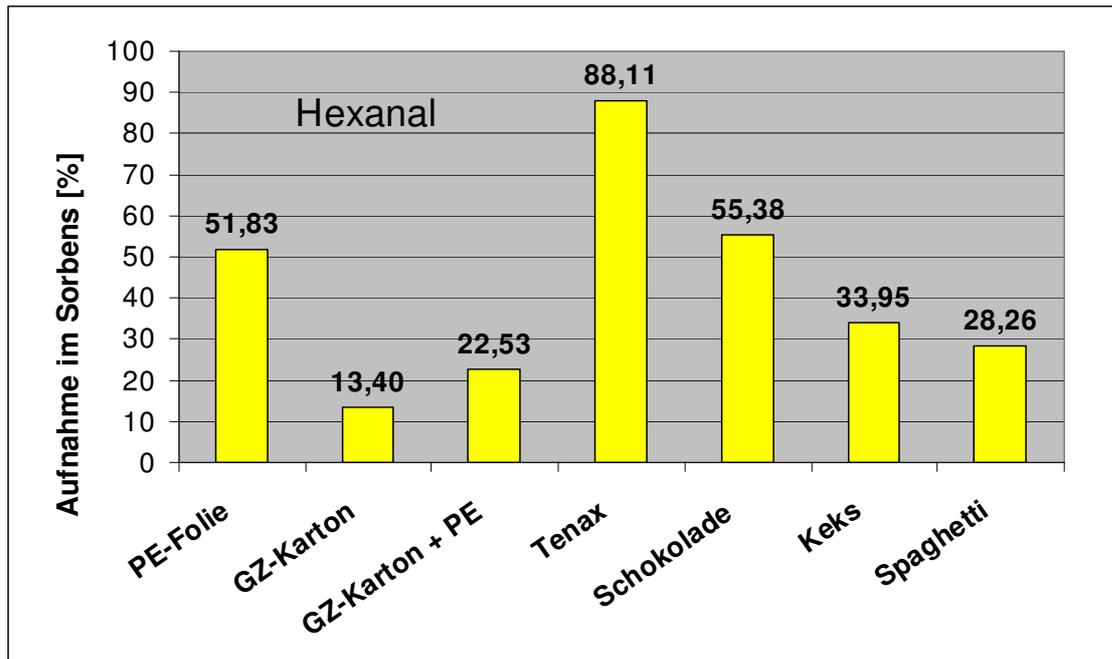


Abbildung 4-4: Adsorption von Hexanal durch verschiedene Matrices bei 5 µg/Vial im Verhältnis zur Ausgangskonzentration

	Im Sorbens aufgenommene Menge [%] $((c_{\text{Luft},0} - c_{\text{Luft},\infty}) / c_{\text{Luft},0}) * 100$					
$c_0 = 5,4$ µg/Vial	Schokolade	Keks	Spaghetti	Olivenöl	Wasser	Tenax
Butanol	41,70	28,19	31,58	71,20	13,66	53,97
Hexanal	55,38	33,95	28,26	145,83	-	88,11
Butylacrylat	51,57	24,07	66,88	119,78	119,20	91,90
Nonanal	81,75	59,49	41,10	202,21	180,30	97,73
Diphenyloxid	96,46	88,45	30,16	326,50	111,11	98,32

Tabelle 4-3: Adsorption in Lebensmitteln und Tenax in Prozent der Ausgangskonzentration für Modellmischung A

Eine Übersicht über die Adsorption für Lebensmittel und Tenax für die höchste untersuchte Konzentration ist in Tabelle 4-3 vorgestellt. Es wurden einzelne Messungen gefunden, bei denen  $c_{\text{Luft},\infty}$  durch negative GC-Signale negativ wurde, wie in Tabelle 4-3 für Hexanal bei Wasser als Sorbens dargestellt. Diese Fehlmessungen wurden verworfen. Für die Substanzen Butylacrylat, Nonanal und Diphenyloxid waren die Messwerte für  $c_{\text{Luft},\infty}$  beim Sorptionsexperiment mit Öl oder Wasser zum Teil deutlich zu hoch, es wurden vereinzelt bis 300 % der eingesetzten Substanzen wieder gefunden. Bei Öl lagen fast alle Substanzen für die untersuchten Konzentrationen zwischen 140 und 200 % der Ausgangskonzentration (vgl. Tab. 4-3). Mit diesen Werten wurde nicht weiter gerechnet, da bei flüssigen Matrices offenbar Messfehler auftraten.

Die niedrigste prozentuale Aufnahme weisen Spaghettis und Keks auf, gefolgt von Keks und Schokolade. Schokolade adsorbiert gleiche Mengen wie die PE-Folie mit Ausnahme des Butanols, welches sich besser in Schokolade löst.

Die Lebensmittel lassen sich somit in Reihenfolge steigender prozentualer Aufnahme sortieren:  
Spaghetti < Keks < Schokolade

Bei Tenax steigt die Adsorption proportional zur abnehmenden Flüchtigkeit und zunehmenden Molekülgröße. Tenax eignet sich nach diesen Ergebnissen für den leichten und mittelflüchtigen Bereich als Lebensmittelsimulans für worst-case Betrachtungen (vgl. Tab. 4-3).

	Im Sorbens aufgenommene Menge [%] $((C_{\text{Luft},0} - C_{\text{Luft},\infty}) / C_{\text{Luft},0}) * 100$				
$c_0 = 10 \mu\text{g/Vial}$	Testliner	Liner	Schokolade	Keks	Spaghetti
O-Xylol	8,20	4,30	67,23	37,38	71,37
Dodekan	-	-	89,41	59,11	78,74
Diphenyloxid	83,50	84,59	97,84	95,77	24,92
DIPN	111,33	107,53	97,81	102,64	6,28

Tabelle 4-4: Adsorption in Packstoffen und Lebensmitteln in Prozent der Ausgangskonzentration für Modellmischung B

In Tabelle 4-4 wird der aufgenommene Anteil der vorgelegten Ausgangskonzentration für die Materialien und Modellsubstanzen der Modellmischung B wiedergegeben. Für die Packstoffe Testliner und Liner wurden DIPN über 100 % der Ausgangskonzentration gefunden. Dodekan war nicht mehr im Headspace nachweisbar und wurde folglich komplett adsorbiert.

Modellmischung	Ausgangskonzentration	Schokolade	Keks	Spaghetti
A	$c_0 = 5 \mu\text{g/Vial}$	96,5	88,5	30,2
B	$c_0 = 10 \mu\text{g/Vial}$	97,8	95,8	24,9

Tabelle 4-5: Vergleich der Adsorption von Diphenyloxid bei Messungen mit Modellmischung A und B - Luftkonzentration im Verhältnis zur Ausgangskonzentration nach Adsorption an Lebensmittelmatrices

Die Adsorption von Diphenyloxid wurde bei Messungen mit den beiden unterschiedlichen Modellmischungen an die gleichen Lebensmittelmatrices bestimmt. Für beide Mischungen sind die Werte vergleichbar und weichen nur um maximal 7 % voneinander ab (Tab. 4-5).

Weitere Werte finden sich im Anhang unter 7.2.5.

### 4.1.3 Ermittlung der Gleichgewichtsparameter zur GC-Messung

Für die Messungen mit der Headspace-Technik muss der Nachweis der Substanzen im Luftraum reproduzierbar erfolgen. Deswegen wurden zuerst die kürzeste Zeit und die geringste Temperatur für reine Modellsubstanzen gesucht, bei denen die Substanzen im Luftraum und nicht mehr als Flüssigkeit vorlagen. Im zweiten Schritt erfolgte die Überprüfung der so genannten

Gleichgewichtsparameter Zeit und Temperatur dann auch bei Anwesenheit einer Matrix als Sorbens.

Die Verteilung der Substanzen zwischen Luft und der jeweiligen Matrix sollte im geschlossenen System der Headspace-Gläser (Vials) ebenfalls reproduzierbar (gleiche GC-Signale) erfolgen, es soll also ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Adsorption an ein Sorbens und Desorption herrschen. Messtechnisch ist ein dynamisches Gleichgewicht eine Bedingung der statischen Headspace-Methode. Zur Ermittlung der Parameter, bei denen die untersuchten Substanzen im Luftraum in reproduzierbarer Konzentration vorlagen, wurden unterschiedliche Equilibrierungszeiten und -temperaturen untersucht.

Bereits nach einer Equilibrierungszeit von 20 min bei 80 °C lagen die leichter flüchtigen Modellsubstanzen ohne Sorbens vollständig im Dampfraum vor, so dass bei längeren Equilibrierzeiten kein Anstieg der GC-Signale mehr beobachtet werden konnte. Die GC-Signale waren auch für die schwerer flüchtigen Substanzen nach 30 min konstant (vgl. Abb. 4-5), die GC-Signale ergaben ab einen nahezu konstanten Wert, bis auf Diphenyloxid. Diphenyloxid fiel leicht ab, was durch Sorption beispielsweise im Septum erklärt werden könnte. Es wurde eine Equilibrierzeit von 60 min für weitere Messungen gewählt.

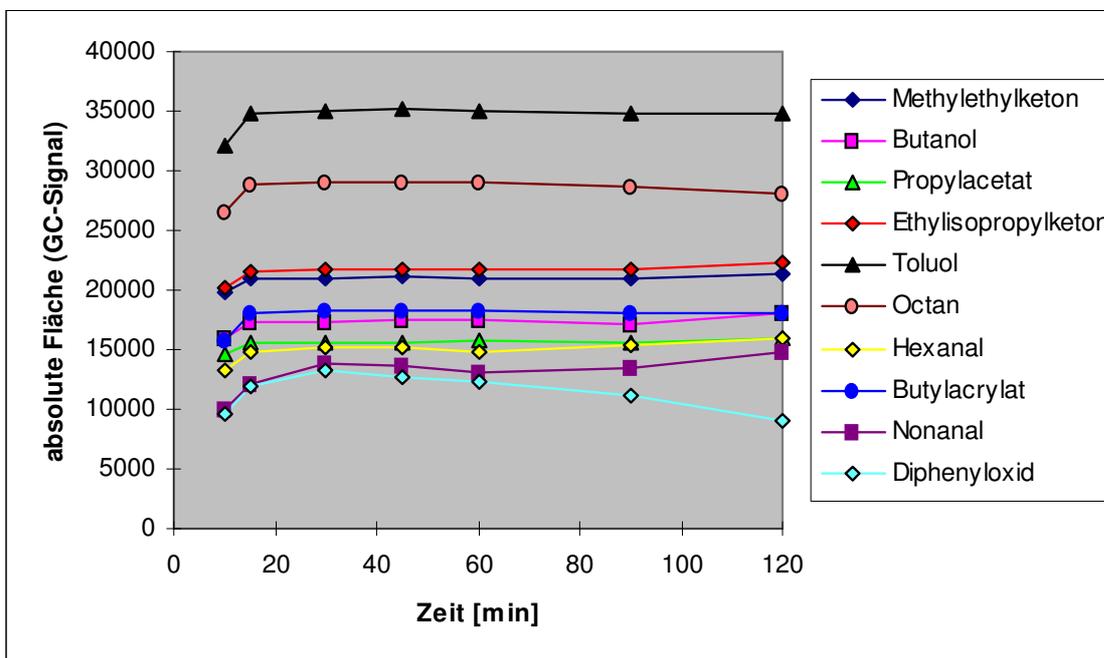


Abbildung 4-5: GC-Response nach unterschiedlichen Equilibrierungszeiten der Modellmischung A bei 80 °C für eine vorgelegte Luftkonzentration von 0,1 µg/ml bei Dreifachinjektion

Zur Ermittlung der Temperatur für die Gleichgewichtseinstellung wurde die Luftkonzentration der Modellmischung A bei 120 Minuten Equilibrierzeit und Temperaturen von 40 bis 120 °C in 20 °C-Schritten gemessen. Die GC-Signale der Standards im Luftraum stiegen bis zu einer Temperatur von 100 °C an (vgl. Abb. 4-6). Diese Ergebnisse bedeuten, dass zwischen 40 °C und

100 °C durch den größeren Druck im GC-Vial durch die Injektionstechnik über eine zeitgesteuerte Ventilöffnung mehr Substanzen auf die GC-Säule gelangen.

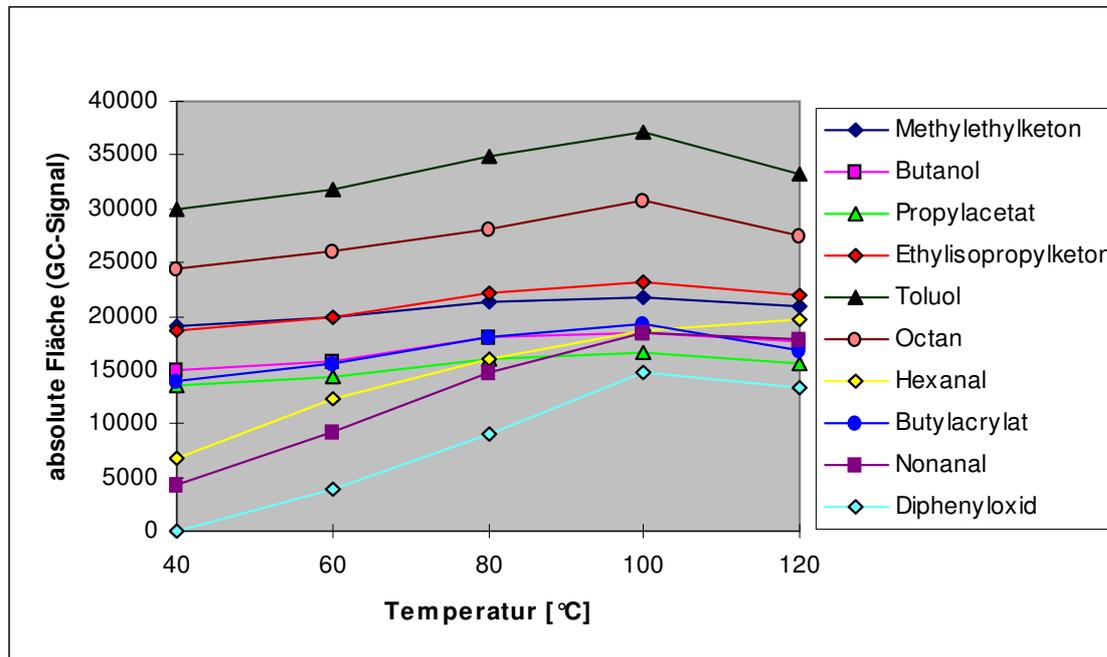


Abbildung 4-6: GC-Response nach unterschiedlichen Equilibrierungstemperaturen der Modellmischung A bei 120 min Equilibrierung für eine vorgelegte Luftkonzentration von 0,1 µg/ml bei Dreifachinjektion

Diphenyloxid war erst ab 60 °C im Luftraum nachweisbar. Diphenyloxid hat einen hohen Siedepunkt von 258 °C und befindet sich erst ab einer Temperatur von 60 °C in ausreichender Menge im Gasraum der GC-Vials, so dass Messungen unter 60 °C mit dieser Methode ohne eine Konzentrierung mit einem Fehler behaftet sind. Überschreitet die Equilibrierungstemperatur 100 °C steigen die Kurven nicht mehr konstant an (vgl. Abb. 4-6). Der Messbereich sollte folglich zwischen 80 und 100 °C liegen. Für weitere Messungen wurden 100 °C als Equilibrierungstemperatur gewählt.

Im Folgenden wurde die Temperatur ermittelt, die zur Gleichgewichtseinstellung für weitere Messungen bei Anwesenheit der verschiedenen Matrices im Meßsystem verwendet wurde (vgl. Abb. 4-7 und 4-8).

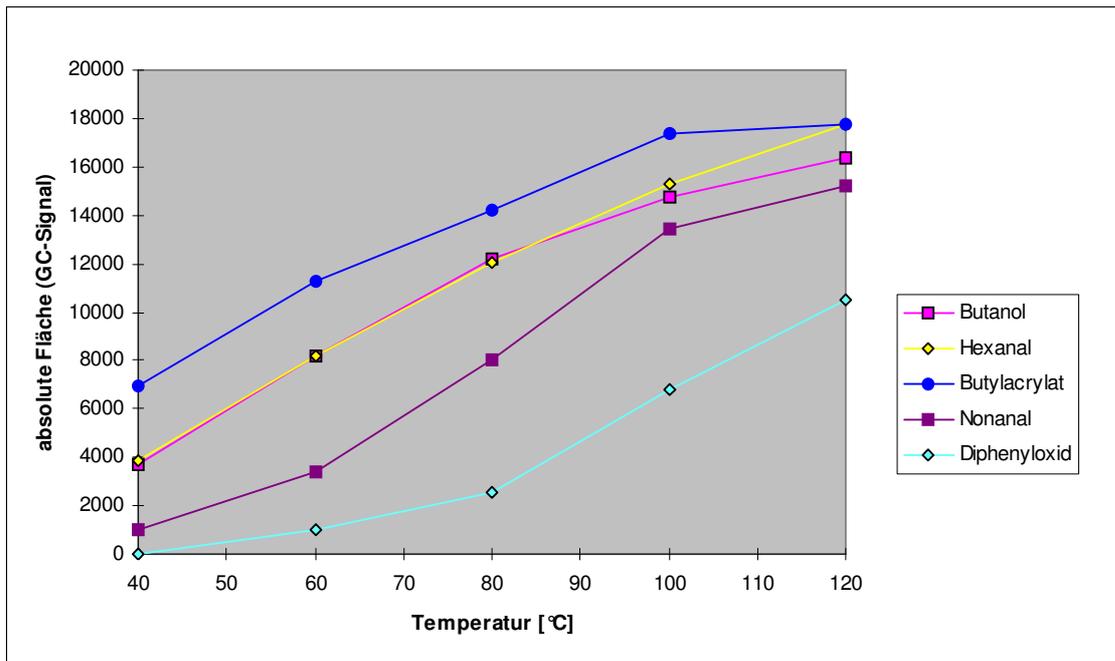


Abbildung 4-7: Modellmischung A – Adsorption an beschichteten GZ-Karton für 120 min und verschiedenen Temperaturen für eine vorgelegte Luftkonzentration von  $0,1 \mu\text{g/ml}$  bei Dreifachinjektion

Zusammen mit Packstoff lag Diphenyloxid aufgrund des hohen Siedepunkts der Substanz wiederum erst ab  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  im Kopfraum vor (vgl. Abb. 4-7). Der Messbereich sollte aufgrund der Kurvenverläufe zwischen  $60$  und  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  gewählt werden. Die zeitlichen Verläufe waren vergleichbar mit der Messung ohne eine adsorbierende Matrix im System (vgl. Abb. 4-5 und 4-6).

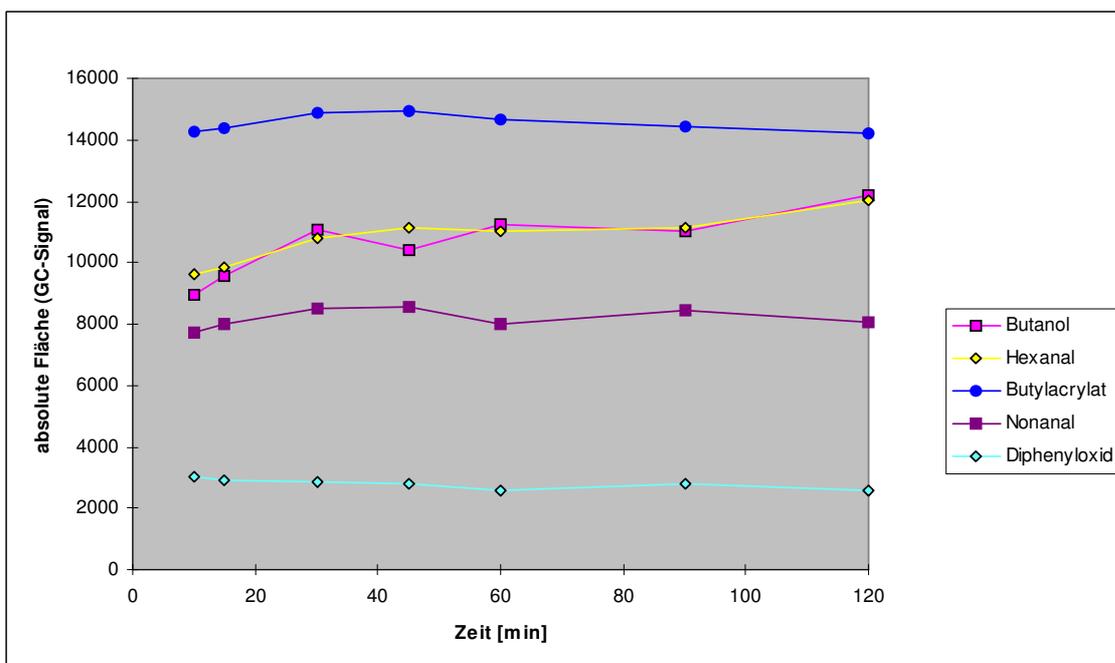


Abbildung 4-8: Modellmischung A – Adsorption an beschichteten GZ-Karton bei verschiedenen Equilibrierungszeiten für eine vorgelegte Luftkonzentration von  $0,1 \mu\text{g/ml}$  bei Dreifachinjektion

Wurde die Standardmischung zusammen mit beschichtetem GZ-Karton gemessen (Abb. 4-6), waren ein Anstieg der Hexanal-Luftkonzentration und bei Butanol leichte Schwankungen bis 60 min zu beobachten. Bei Butylacrylat und Nonanal lagen nach 30 min, Diphenyloxid bereits nach 15 min im Gleichgewicht vor. Als Equilibrierungszeit wurden auch mit adsorbierender Zellstoffmatrix 60 min gewählt.

Die der Untersuchung später hinzugefügten Lebensmittel wurden bei einer Equilibriertemperatur von 100 °C, wie sie für Packstoffe ermittelt wurde, untersucht. Auch hier wurde bei unterschiedlichen Zeiten gemessen, um die Gleichgewichtseinstellung zu überprüfen.

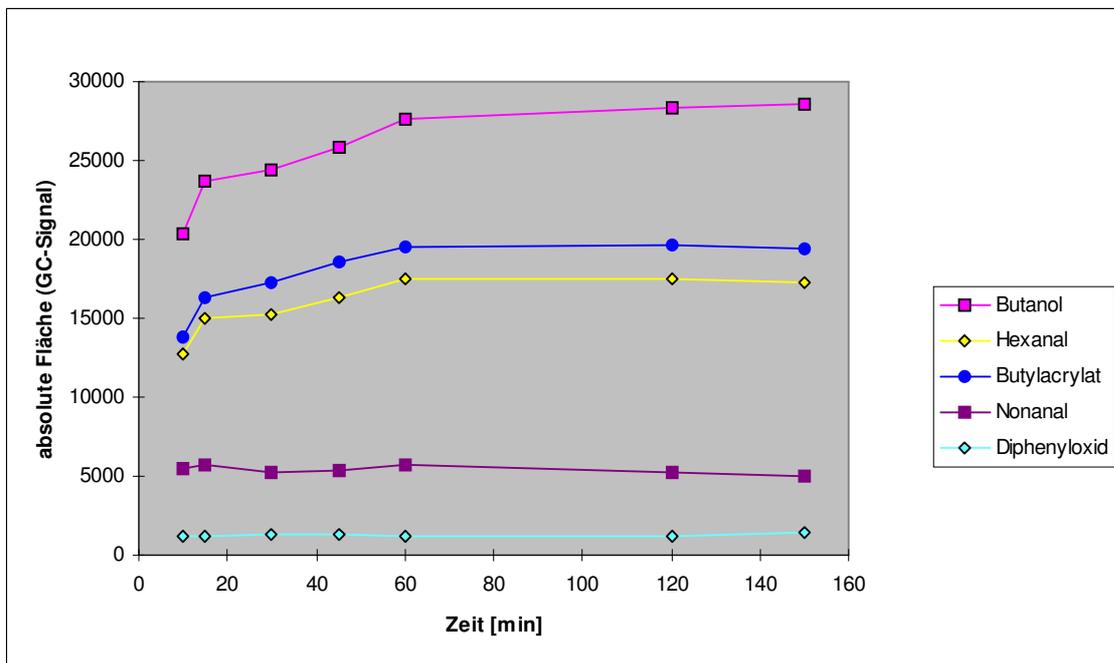


Abbildung 4-9: Modellmischung A – Adsorption an Schokolade bei 100 °C bei verschiedenen Equilibrierungszeiten für eine vorgelegte Luftkonzentration von 0,1 µg/ml bei Dreifachinjektion

Wie aus Abbildung 4-9 ersichtlich, liegen die leichter flüchtigen Substanzen bei Adsorption an Schokolade nach 60 min im linearen Bereich. Dies bedeutet, die Adsorption von Substanzen kann reproduzierbar gemessen werden. Für die schwerer flüchtigen Substanzen, Nonanal und Diphenyloxid, änderte sich die Luftkonzentration nach 15 min nicht mehr. Dies gilt auch für die ebenfalls untersuchten Lebensmittel Kekes und Spaghetti (vgl. Anhang 7.2.7).

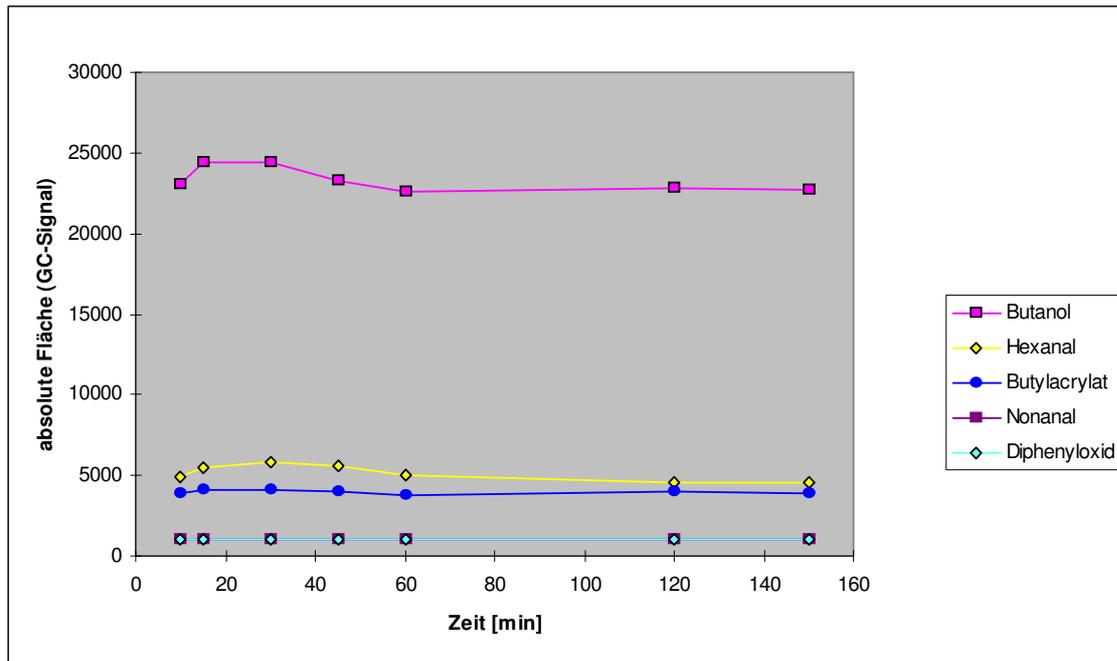


Abbildung 4-10: Modellmischung A – Adsorption an Tenax bei 100 °C bei verschiedenen Equilibrierungszeiten für eine vorgelegte Luftkonzentration von 0,1 µg/ml bei Dreifachinjektion

Die Adsorption an Tenax in Abbildung 4-10 zeigt, dass bei den leichter flüchtigen Substanzen erst ein leichter Anstieg der Kurven der Luftkonzentration und dann eine scheinbare Abnahme bis zu einer Equilibrierungszeit von 60 min beobachtet wurde. Die adsorbierte Menge von Substanzen durch Tenax ist bei längeren Equilibrierungszeiten größer, was auf einen langsameren Sorptionsvorgang hinweist. Für die schwerer flüchtigen Substanzen, Nonanal und Diphenyloxid, änderte sich die Luftkonzentration nach 15 min nicht mehr. Für alle ausgewerteten Substanzen ist die Adsorption an Tenax nach 60 min konstant.

Tabelle 4-6 gibt eine Übersicht über die ermittelten minimalen Zeiten und Temperaturen, die für die weiteren Messungen der Verteilung ermittelt wurden. Die Kurven sind in Abb. 4-5 bis 4-10 und im Anhang unter 7.2.7 dargestellt.

je 0,2 g Einwaage	leichter flüchtig (Butanol, Hexanal, Butylacrylat)		höher siedend (Nonanal, Diphenyloxid)	
	Temperatur [°C]	Zeit [min]	Temperatur [°C]	Zeit [min]
Karton	60	15-30	80	15
Folie	60	15-30	60	15
Schokolade	-	60	-	15
Keks	-	60	-	15
Spaghetti	-	45-60	-	45
Tenax	-	60	-	10

Tabelle 4-6 :Niedrigste Temperatur und kürzeste Equilibrierzeit für Gleichgewichtsbedingungen

Aufgrund der hier ermittelten Gleichgewichtsparameter wurden alle weiteren Untersuchungen mit einer Equilibrierzeit von 60 Minuten bei 100 °C durchgeführt.

#### 4.1.4 Einfluss der Probenmenge im Meßsystem

Bei steigender Einwaage der reinen PE-Folie sinkt die Konzentration von Butylacrylat im System, da eine größere Menge adsorbiert werden kann, wie in Abbildung 4-11 bei Ausgangskonzentrationen von 1 µg/Vial, 2,5 µg/Vial und 5 µg/Vial gezeigt wird. Die Adsorption verläuft bis ca. 0,2 g/Vial linear. In dem Bereich von 0,2 g bis 1 g Einwaage verflachen die Kurven und streben langsam gegen Null, da der Partialdruck bei höherer Einwaage exponentiell abnimmt (vgl. Berechnung im Anhang unter 7.2.6).

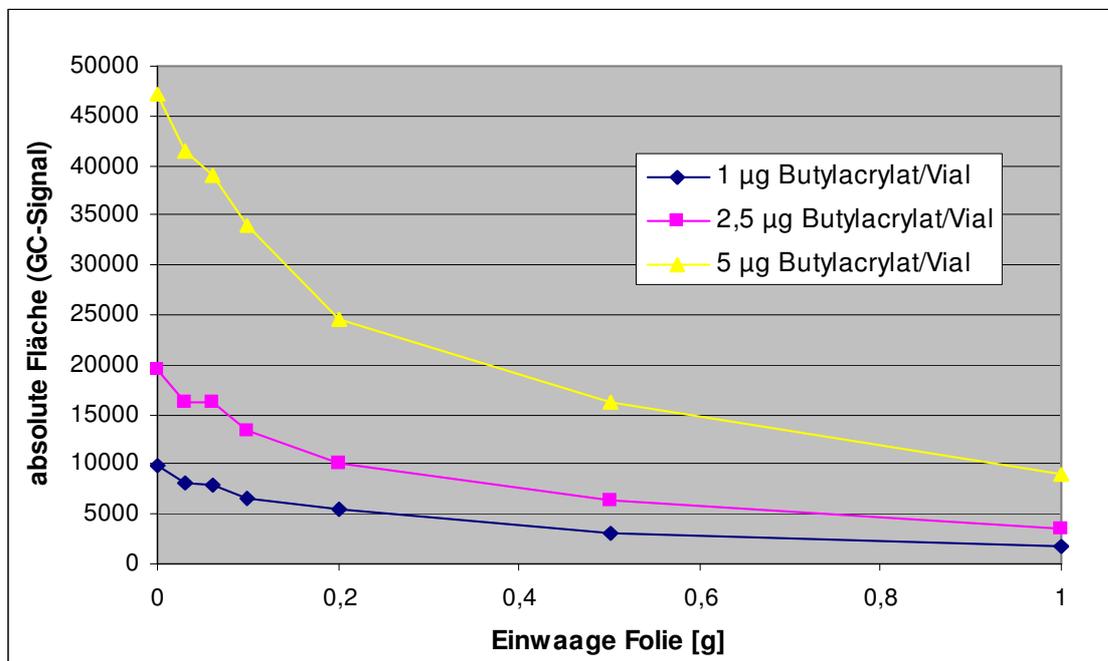


Abbildung 4-11: Butylacrylatkonzentration über der Probe bei steigender Einwaage nach Adsorption an PE-Folie bei einer Equilibrierung bei 100 °C für 60 min und Dreifachinjektion

Bei Kartonpackstoffen lässt sich dieser Trend auch schwach erkennen (vgl. Anhang 7.2.6).

Verglichen werden in dieser Arbeit nur Verteilungskoeffizienten, die bei einer Einwaage von ungefähr  $0,2 \text{ g} \pm 0,5 \text{ g}$  Matrix für Folie, Karton und Papier ermittelt wurden. Ca. 0,2 g als Einwaage wurden ebenfalls für die Lebensmittel und Tenax eingesetzt und die individuellen Einwaagen zur Berechnung eingesetzt.

### 4.1.5 Einfluss des Wassergehalts von Kartonproben auf die Verteilungskoeffizienten

In Abbildung 4-12 sind die relativen Mengen an adsorbierten Substanzen bei Anwesenheit von je ca. 0,2 g beschichtetem und unbeschichtetem GZ-Karton als Sorbens bei einer unterschiedlichen Wasserdotierung und somit auch einer unterschiedlichen möglichen Wasseradsorption im Karton dargestellt. Bei einer kompletten Aufnahme des vorgelegten Wassers im Karton würde der Wassergehalt 4  $\mu\text{l}$  bis 24  $\mu\text{l}$  pro 0,2 g betragen. Dies entspricht 0,02 bis 0,12 mg/g Wasser im Karton. Bei handelsüblichen Kartonsorten sind aber 2-12 % Wasser üblich. Die niedrigen vorgelegten Wassermengen dienen nur als zur Überprüfung, was für eine Auswirkung unterschiedliche Wassermengen auf die Adsorption der Modellsubstanzen an Karton haben können.

Die Messungen zeigen: je mehr Wasser im System, desto niedriger die durch den Packstoff adsorbierte Menge, desto weniger lösen sich folglich die Modellsubstanzen im Karton. Dieser Effekt tritt stärker bei dem leichtflüchtigen, polaren Butanol als beispielsweise bei Nonanal auf. Bei Butanol konkurriert der polare Karton mit der polaren, wasserdampfgesättigten Luft im Headspace-Vial bei höherer Wasserdotierung.

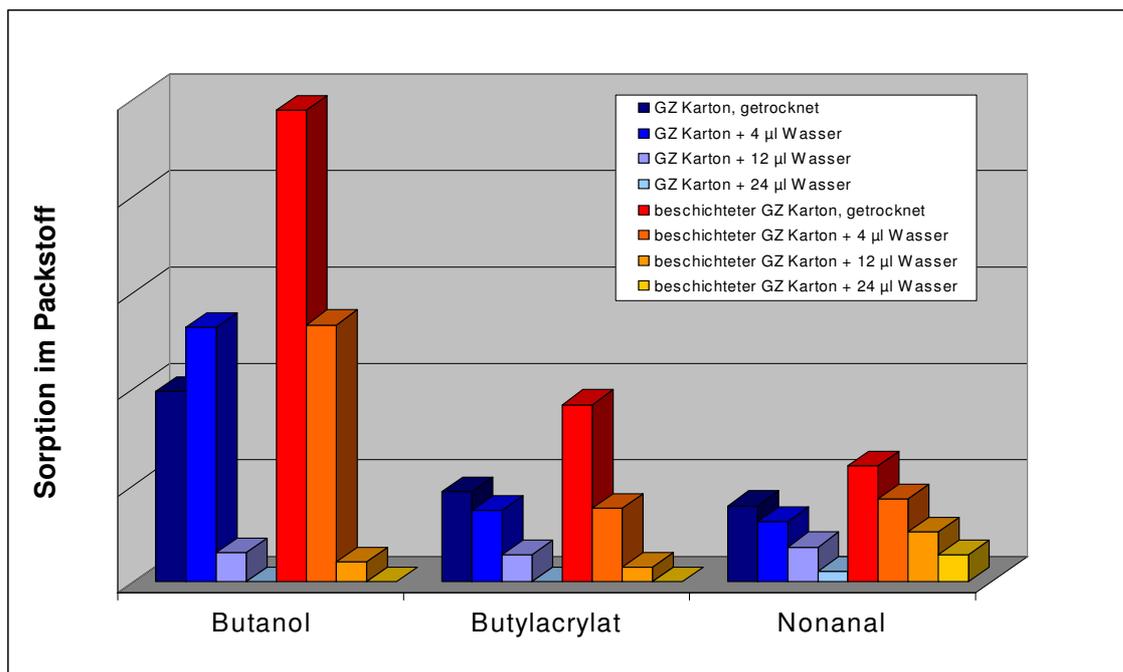


Abbildung 4-12: Relative Mengen an sorbierten Substanzen bei GZ-Karton Wasser bei 100 °C und 60 min bei Vorlage von unterschiedlichen Wassermengen im System

Die Sorption im beschichteten Karton ist bei Wasserzugabe etwas höher als die der unbeschichteten Karton-Variante.

Die Wassermenge hat somit einen Einfluss auf die Adsorption. Da die Kartonproben aber in Normklima gelagert wurden und bis zur Messung in Aluminiumfolie verpackt waren, sollte der Wassergehalt der Kartonproben nicht schwanken.

#### 4.1.6 Zusammenfassung der erarbeiteten Methode

Für die folgenden Substanzen der Modellmischung A und B konnte eine gute gaschromatographische Trennung erreicht werden:

Mischung A	Mischung B
Butanol	o-Xylol
Hexanal	Dodecane
Butylacrylat	Diphenyloxid
Nonanal	DIPN Isomere
Diphenyloxid	

Tabelle 4-7: Auswahl von Substanzen aus Modellmischung A und B zur weiteren Auswertung

Wie unter 3.5.3.4 dargestellt, wurde neben der Dotierungsmethode auch die unterschiedlich starke Adsorption von Substanzen an Packstoffe geprüft. Es wurde weiterhin mit einer Mischung aller Modellschubstanzen gearbeitet, jedoch nur die Substanzen, bei denen die Sorption im Packstoff deutlich nachgewiesen werden konnte, für die weitere Rechnungen für diese Arbeit verwendet. Dies waren Butanol, Hexanal, Butylacrylat, Nonanal und Diphenyloxid für Modellmischung A (Tab. 4-7). Analog wurden bei Modellmischung B nur Substanzen mit einer deutlichen Sorption durch Packstoffe in die Auswertung einbezogen. Dies waren o-Xylol, Dodecan, Diphenyloxid und DIPN (vgl. Tab 4-7).

Für die Adsorptionsisothermen wurde die Verteilung mit unterschiedlichen Konzentrationen für einen Bereich von 40 °C bis 120 °C bestimmt. Zur Ermittlung der Verteilungskoeffizienten wurden Modellschubstanzen in Konzentrationen von ca. 9 ng/ml Luftkonzentration im GC-Vial bis ca. 400 ng/ml ohne Sorbens und mit Packstoffen, Lebensmitteln oder Lebensmittelsimulantien als Sorbentien erwärmt. Bei 100 °C wurde für 60 Minuten equilibriert und die Luftkonzentration der Modellschubstanzen nach dem Sorptionsexperiment über externe Standards quantifiziert. Es wurde mit 7 cm<sup>2</sup> des jeweiligen Packstoffs bzw. ca. 0,2 g Lebensmittel oder Tenax gemessen. Die entwickelte Methode ist genauer unter 3.5.3, 7.2.3 sowie 7.2.4 beschrieben.

## 4.2 Adsorptionsisothermen und Verteilungskoeffizienten

### 4.2.1 Adsorptionsisothermen für unterschiedliche Temperaturen

Für die verschiedenen Packstofftypen und Tenax wurde bei unterschiedlichen Temperaturen die Sorption von Substanzen an Packstoffe oder Tenax ermittelt. Die Messreihen wurden mit verschiedenen Ausgangskonzentrationen der Substanzen im Bereich von ca. 0,009 µg/ml bis ca. 0,5 µg/ml Luftkonzentration im GC-Vial für Temperaturen von 40 °C, 60 °C, 80 °C, 100 °C und 120 °C durchgeführt. Mit den ermittelten Daten wurde die Konzentration einer Substanz in einem Sorbens gegen eine vorgelegte Ausgangskonzentration in den Abbildungen 4-13 bis 4-17 als Adsorptionsisothermen dargestellt. Dabei wurde die durch eine Differenzrechnung abgeleitete Konzentration in dem jeweiligen Sorbens in µg/g gegen die gemessene Luftkonzentration in µg/ml aufgetragen. Die Adsorptionsisothermen werden wie unter 3.5.8 beschrieben berechnet.

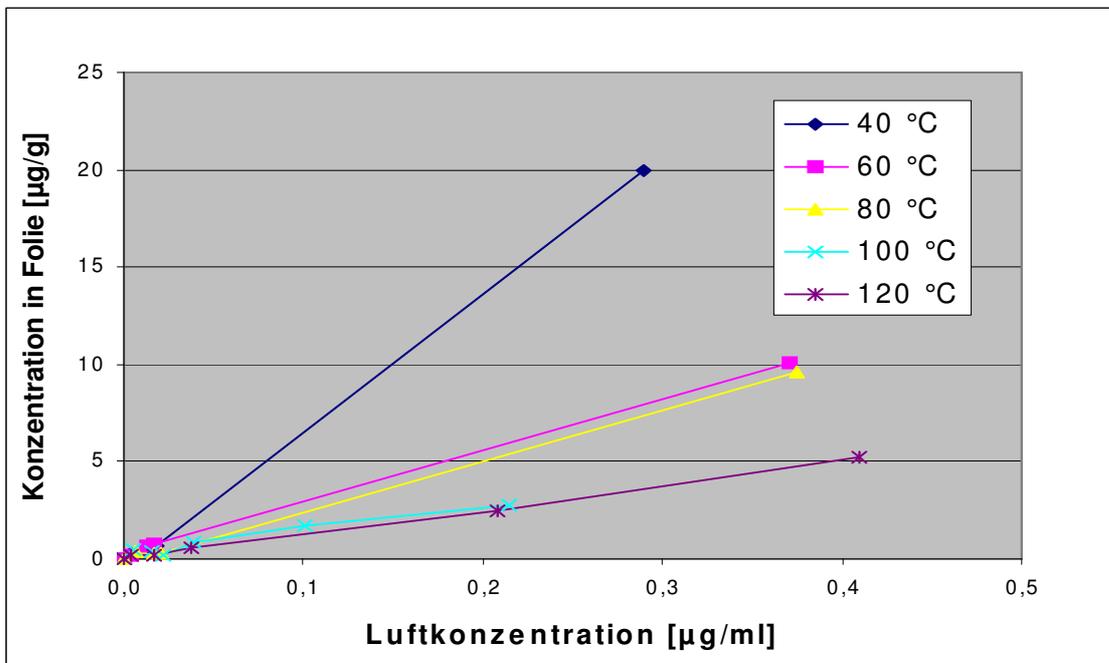


Abbildung 4-13: Abhängigkeit der sorbierten Butanol-Menge bei Anwesenheit von PE-Folie bei unterschiedlichen Temperaturen und unterschiedlichen vorgelegten Ausgangskonzentrationen

Bei PE-Folie ergibt sich für die Adsorptionsisothermen für Butanol eine Reihenfolge der abnehmenden Steigung der Isotherme von:

$$40\text{ °C} > 60\text{ °C} > 80\text{ °C} > 100\text{ °C} > 120\text{ °C}$$

Dabei unterschieden sich die Kurven von 60 °C und 80 °C und 100 °C und 120 °C kaum (vgl. Abb. 4-13). Die größte Steigung bei 40 °C deutet auf eine höhere Konzentration in der Folie als bei höheren Temperaturen. Mit zunehmender Equilibrierungstemperatur wird eine größere Konzentration von Butanol in der Luft, dem Headspace, gefunden; die Steigung nimmt ab.

In Abbildung 4-13 wurde die Luftkonzentration gegen die Konzentration von Butanol in der Folie aufgetragen. Analog wurde in Abbildung 4-14 der Partialdruck gegen die Konzentration von Butanol in PE-Folie aufgetragen. Die Kurvenverläufe sind fast identisch.

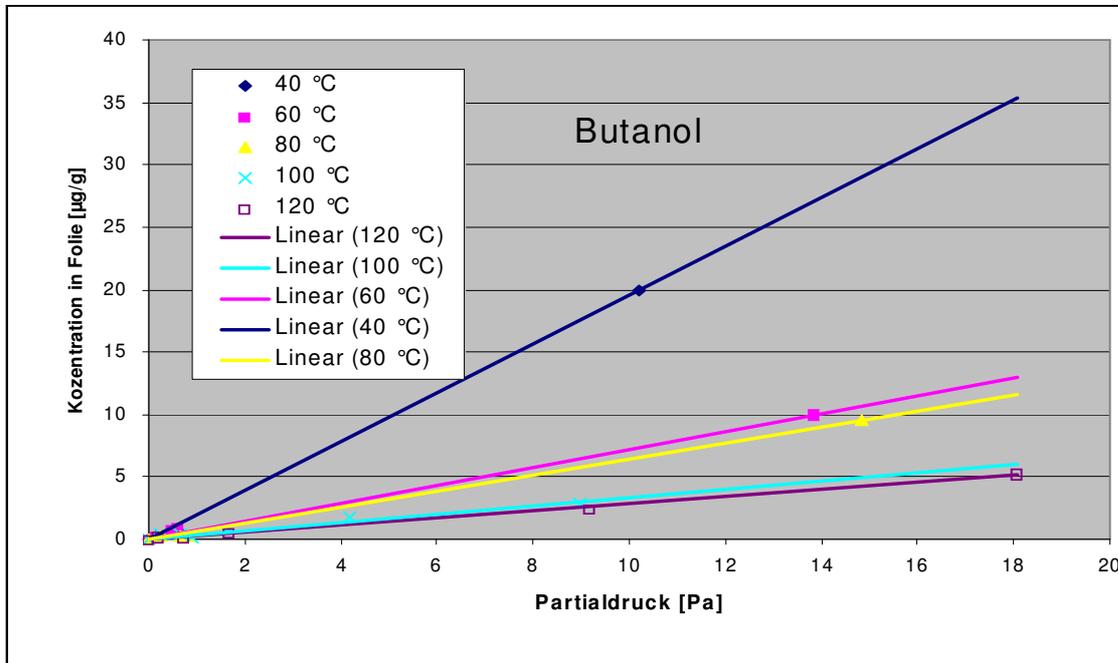


Abbildung 4-14: Abhängigkeit der sorbierten Butanol-Menge bei Anwesenheit von PE-Folie bei unterschiedlichen Temperaturen und unterschiedlichen vorgelegten Ausgangskonzentrationen – Auftrag vom Partialdruck gegen Konzentration in PE-Folie – Darstellung der Regressionsgraden

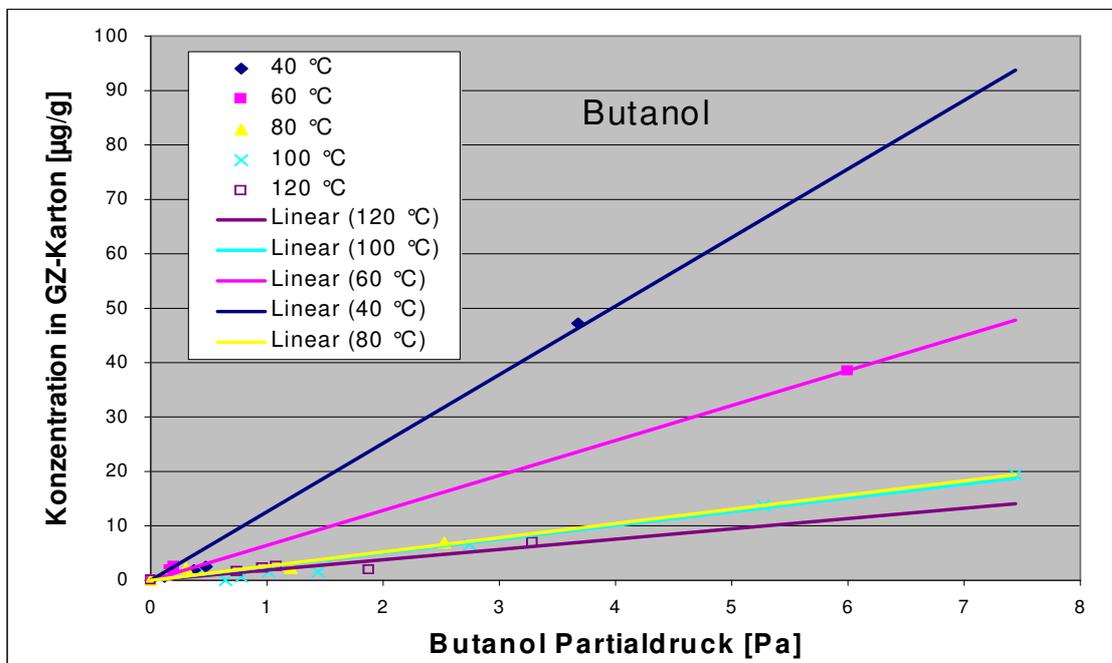


Abbildung 4-15: Abhängigkeit der sorbierten Butanol-Menge bei Anwesenheit von GZ-Karton bei unterschiedlichen Temperaturen und unterschiedlichen vorgelegten Ausgangskonzentrationen – Auftrag vom Partialdruck gegen Konzentration in GZ-Karton – Darstellung der Regressionsgraden

Ein ähnliches Bild ergibt sich für die Adsorption von Butanol an GZ-Karton. Die Isothermen für 80 °C, 100 °C und 120 °C haben nahezu die gleiche Steigung.

Die Adsorptionsisothermen von GZ-Kartons mit PE-Beschichtung unterscheiden sich nicht wesentlich von denen der unbeschichteten GZ-Kartons. Eine Betrachtung, welchen Einfluss auf die Sorption die Beschichtung hat, wird unter 4.2.6 vorgenommen.

Für die Substanzen Hexanal, Butylacrylat und Nonanal ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei Butanol, die Steigung der linearen Kurven nimmt für die Equilibrierungstemperaturen von 120 °C bis 40 °C zu (vgl. Abb. 4-16). Somit erhöht sich die Löslichkeit der Substanzen in den Packstoffen, je kleiner die Umgebungstemperatur ist.

Diphenyloxid mit einem Siedepunkt von 258 °C ist bei den untersuchten Temperaturen von 40 °C und 60 °C bei kleineren Konzentrationen von 0,009-0,1 µg/ml häufig unter der Nachweisgrenze der Methode. Erst bei höheren Konzentrationen ist auch im Headspace Diphenyloxid nachweisbar.

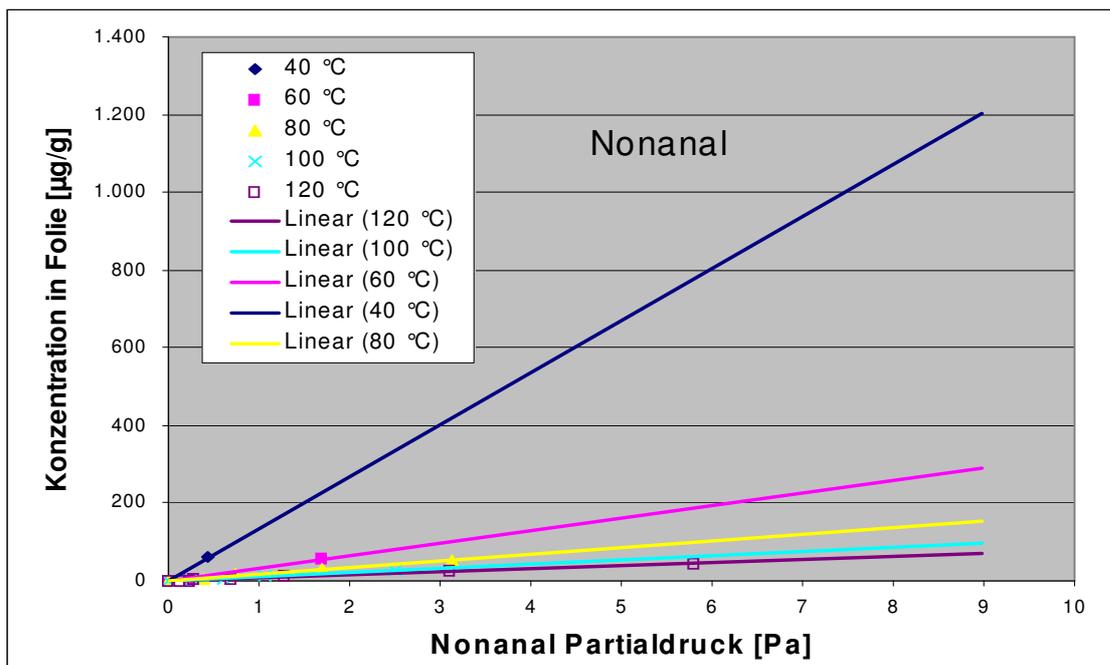


Abbildung 4-16: Abhängigkeit der sorbierten Nonanal-Menge bei Anwesenheit von PE-Folie bei unterschiedlichen Temperaturen und unterschiedlichen vorgelegten Ausgangskonzentrationen – Auftrag vom Partialdruck gegen Konzentration in PE – Darstellung der Regressionsgeraden

Die Adsorption von Substanzen an Tenax ergibt für Butanol die gleiche Reihenfolge der Isothermen wie für die Packstoffe. Bei den anderen untersuchten Substanzen wie Hexanal, Butylacrylat, Nonanal oder Diphenyloxid ergibt sich zum Teil kein klares Bild. Tenax ist ein exzellentes Adsorptionsmittel, so dass die weniger flüchtigen Substanzen Nonanal und Diphenyloxid so gut adsorbiert werden, dass sie im Headspace nur in Spuren nachgewiesen werden können. Die mit 1000 Counts (Flächeneinheiten des GC-Signals) angesetzte Nachweisgrenze der Methode bei

100 °C Equilibrierungstemperatur musste für niedrigere Temperaturen und das Adsorbens Tenax nach unten korrigiert werden. Die Messungen bei 40 °C und 60 °C konnten nur für Butanol ausgewertet werden, bei 80 °C bis 120 °C auch für Butanol, Hexanal und Butylacrylat. Für Nonanal und Diphenyloxid konnte eine nahezu vollständige Adsorption an Tenax bei allen Temperaturen festgestellt wurde.

Bei einer Zugabe von 5,46 µg Nonanal pro Vial wurden 5,29 µg Nonanal pro 0,2 g Tenax bei 100 °C Equilibrierung gefunden. Dies entspricht einer Adsorption von 97 % der Ausgangsmenge. Analog verhält sich Diphenyloxid.

	Ausgangskonzentration [µg/Vial]	Adsorption in Tenax [µg/0,2g]	prozentuale Aufnahme in Tenax
Nonanal	5,5	5,3	96,9
Diphenyloxid	5,3	5,0	95,1

Tabelle 4-8: Adsorption an Tenax bei 100 °C

	Löslichkeitskoeffizient S' [µg/g Pa]
<b>40 °C</b>	324,76
<b>60 °C</b>	129,95
<b>80 °C</b>	56,12
<b>100 °C</b>	27,83
<b>120 °C</b>	15,64

Tabelle 4-9: Steigung der unter 7.3.1 dargestellten Adsorptionsisothermen als massebezogener Löslichkeitskoeffizient bei Tenax bei unterschiedlichen Temperaturen für Butanol

Betrachtet man den massebezogenen Löslichkeitskoeffizient (als Steigungen der Adsorptionsisothermen (vgl. Tab. 4-9), so unterscheiden sich die Steigungen für Butanol bei der Sorption an Tenax deutlich. Für Butanol lässt sich eine deutliche Abnahme der Steigungen und damit des Löslichkeitskoeffizienten mit steigender Temperatur feststellen.

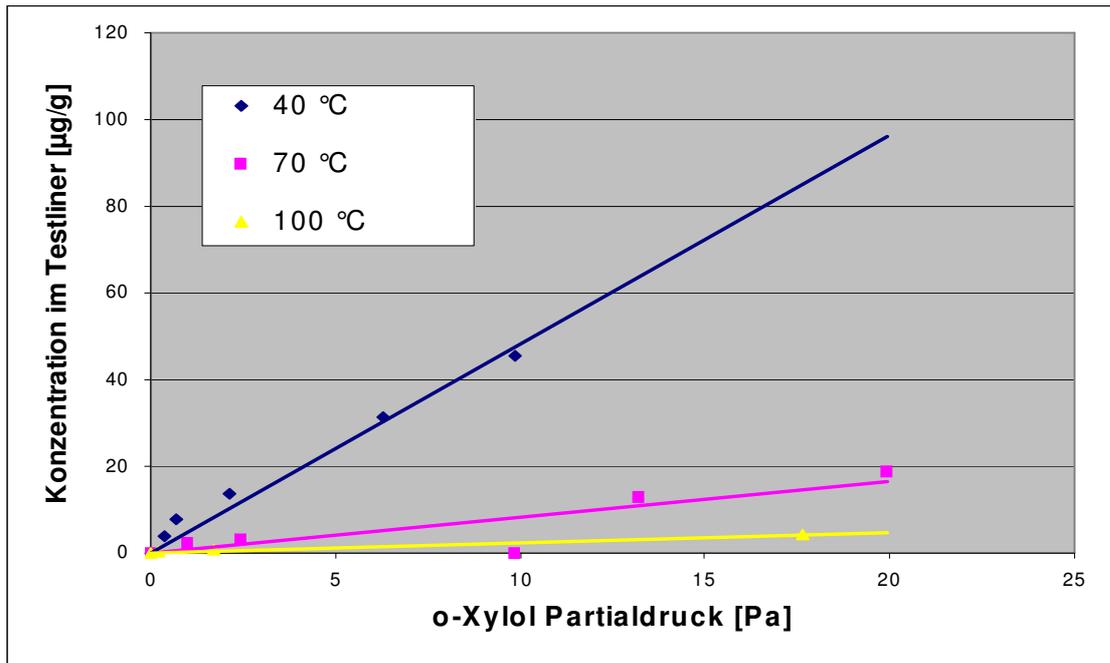


Abbildung 4-17: Abhängigkeit der sorbierten o-Xylole-Menge bei Anwesenheit von Testliner bei unterschiedlichen Temperaturen und unterschiedlichen vorgelegten Ausgangskonzentrationen – Auftrag vom Partialdruck gegen Konzentration in Testliner – Darstellung der Regressionsgeraden

Auch für Substanzen der Modellmischung B wurde die Adsorption bei unterschiedlichen Temperaturen für die Matrices Testliner und Liner untersucht. Zum Vergleich mit Franz [2002/B] wurden die Isothermen bei 40 °C, 70 °C und 100 °C gemessen. Für alle untersuchten Temperaturen ergaben sich bei Modellmischung B nur für o-Xylole lineare Regressionsgeraden mit Korrelationskoeffizienten über 0,93 (Bestimmtheitsmaß  $R^2 = 0,8566$ ). DIPN konnte mit dieser Methode nicht ausgewertet werden. Erst ab einer Equilibriertemperatur von 100 °C konnte DIPN im Headspace signifikant über der Nachweisgrenze gefunden werden.

Für o-Xylole ergab sich bei beiden Materialien eine Reihenfolge abnehmender Steigung von:

$$40\text{ °C} > 70\text{ °C} > 100\text{ °C}$$

Die Verteilungskoeffizienten für Raumtemperatur werden unter 4.2.4 und 4.2.5 besprochen.

#### 4.2.2 Darstellung von Adsorptionsisothermen für verschiedene Matrices

Im Folgenden werden Adsorptionsisothermen für 100 °C vorgestellt, bei denen die Konzentration von Substanzen in einer Matrix in µg/g gegen die Luftkonzentration in µg/ml dargestellt ist. Da hier nur bei einer Temperaturbedingung gearbeitet wurde, wird als Vereinfachung die Luftkonzentration und kein Partialdruck verwendet. Im Folgenden werden beispielhaft einige Adsorptionsisothermen als Regressionsgeraden für einzelne Modellsubstanzen und unterschiedliche Sorbentien und dann die Sorptionsexperimente für die untersuchten Modellsubstanzen exemplarisch für einige Lebensmittel vorgestellt.

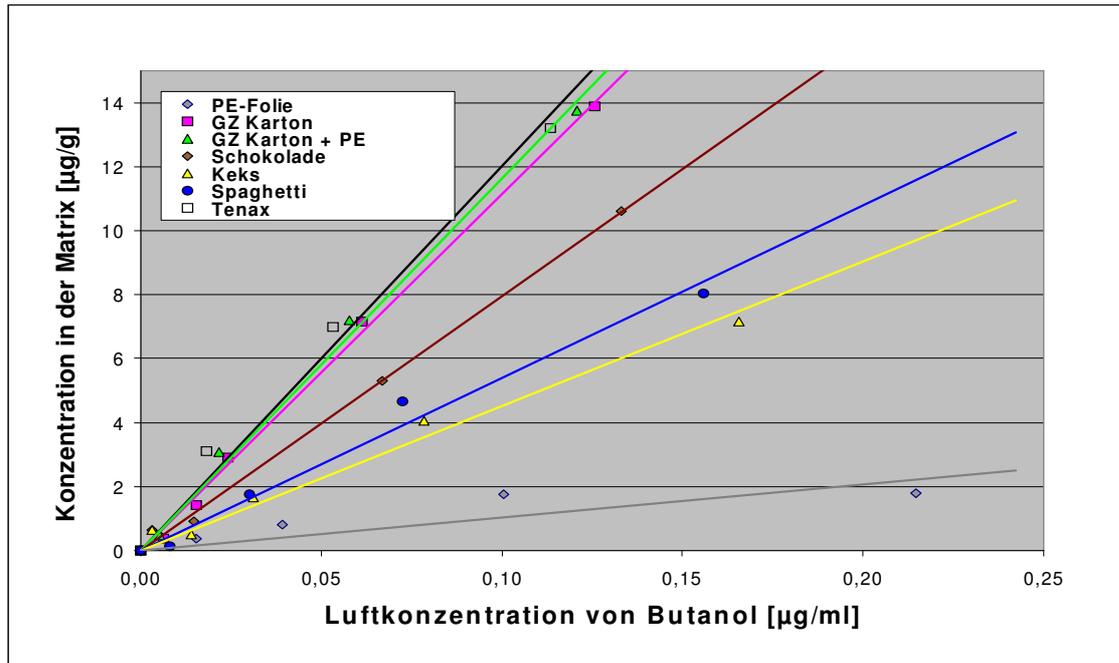


Abbildung 4-18: Adsorptionsisothermen von Butanol für verschiedenen Matrices – Darstellung der Regressionsgraden

Abbildung 4-18 zeigt die Auftragung der Adsorption von Butanol in den verschiedenen Matrices. Im kleineren Konzentrationsbereich schwanken die Kurven leicht, gehen dann in eine lineare gleich bleibende Steigung über. In den untersuchten Matrices gilt somit das Henry'sche Gesetz, die sorbierten Mengen steigen annähernd linear mit dem Dampfdruck bzw. der Luftkonzentration von Butanol.

PE-Folie hat die niedrigste Steigung, Tenax den höchsten Wert gefolgt von den beiden Kartonproben. Das heißt, für das flüchtige Butanol ist die Aufnahme in der Folie über den gemessenen Konzentrationsbereich am niedrigsten, für Tenax und beide Kartonsorten am höchsten. Dabei sind die Steigungen für Tenax und die Kartonproben fast identisch.

Hexanal, im Anhang unter 7.3.2 dargestellt, wird am stärksten von Tenax, gefolgt von Schokolade und PE-Folie, adsorbiert.

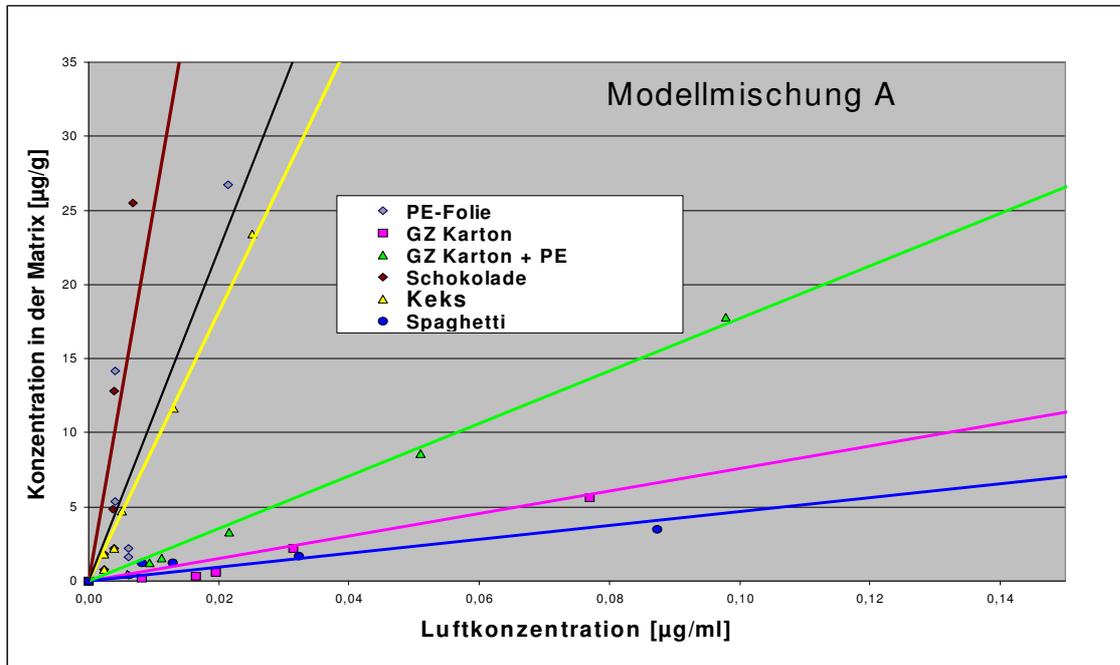


Abbildung 4-19: Adsorptionsisothermen von Diphenyloxid für verschiedenen Matrices für Modellmischung A – Darstellung der Regressionsgraden

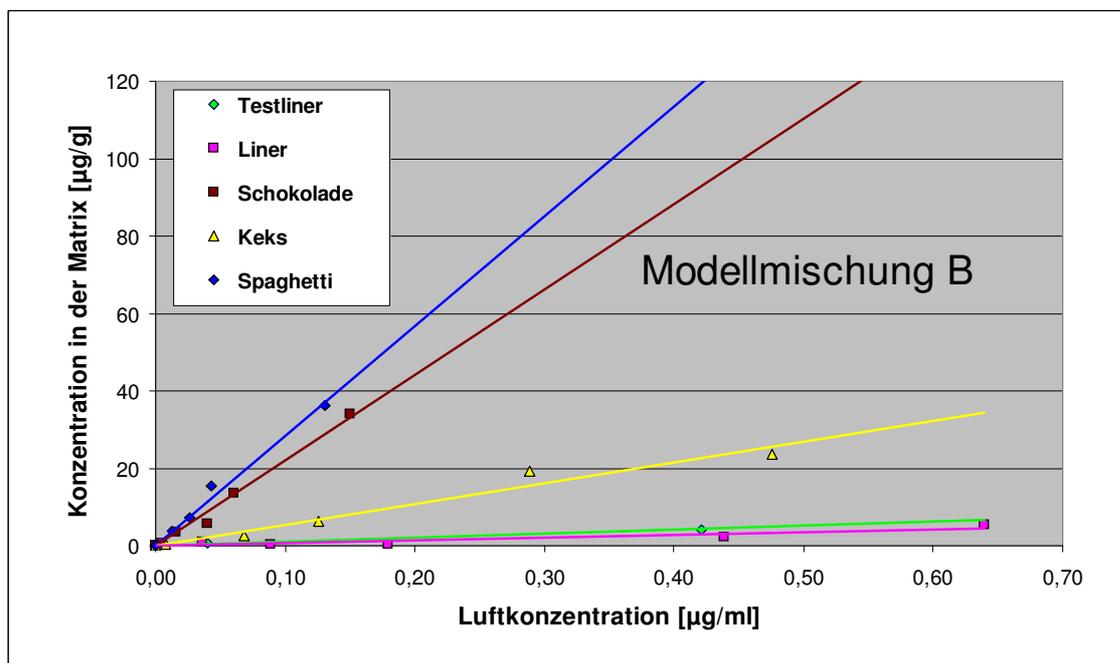


Abbildung 4-20: Adsorptionsisothermen von Diphenyloxid für verschiedenen Matrices für Modellmischung B – Darstellung der Regressionsgraden

Vergleicht man Abbildung 4-19 und 4-20, die beiden Darstellungen der Adsorption von Diphenyloxid mit unterschiedlichen Modellmischungen gemessen, fällt die gleiche Reihenfolge der untersuchten Lebensmittel und Packstoffe und die näherungsweise gleiche Steigung auf.

	Modellmischung A		Modellmischung B	
	m [ml/g]	K	m [ml/g]	K
PE-Folie	1119	1099		
GZ-Karton	76	63		
GZ-Karton + PE	177	142		
Schokolade	2518	2073	9055	9570
Keks	910	432	3314	1572
Spaghetti	47	71	213	322
Testliner			439	321
Liner			607	488

Tabelle 4-10: Vergleich der Gradensteigungen  $m$  und Verteilungskoeffizienten  $K$  für Diphenyloxid bei Messungen mit zwei verschiedenen Modellmischungen

Wie in Tabelle 4-10 berechnet, unterscheidet sich die Steigung  $m$  und damit auch der Verteilungskoeffizient  $K$  für Diphenyloxid für die eingesetzten Lebensmittel bei der Berechnung der Adsorptionsisothermen aus den zwei Modellmischungen um ca. den Faktor 3. Die Relation der Steigungen der verschiedenen Lebensmittel ist aber miteinander vergleichbar (vgl. auch 5.1).

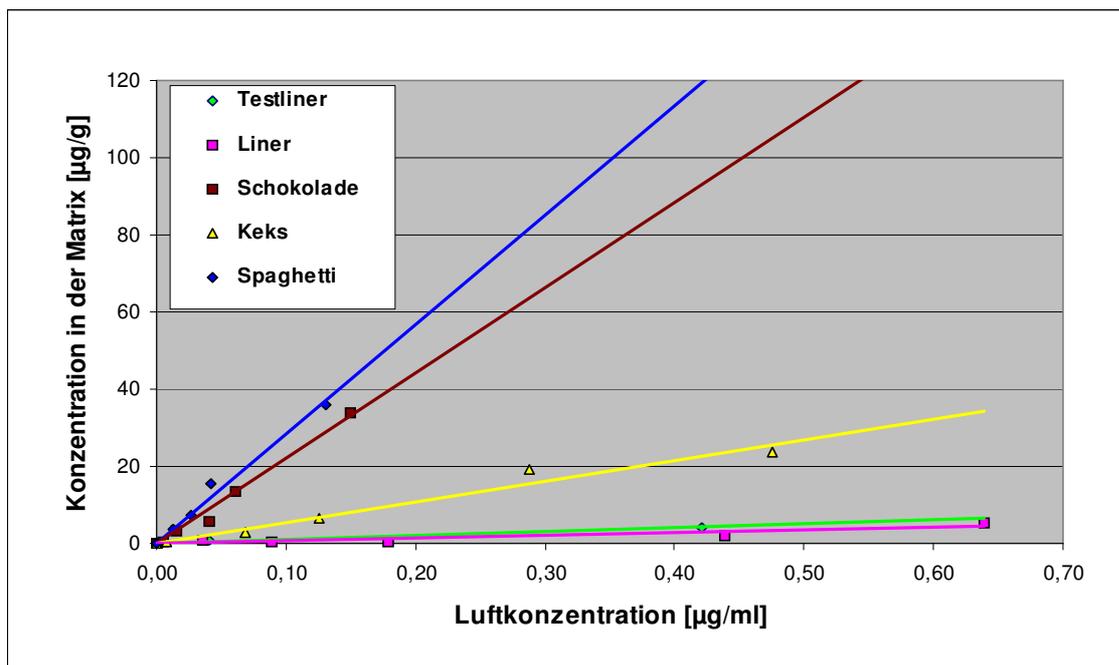


Abbildung 4-21: Adsorptionsisothermen von *o*-Xylol für verschiedenen Matrices – Darstellung der Regressionsgraden

*o*-Xylol und Dodekan werden kaum von den untersuchten Linern absorbiert, aber von Schokolade und Spaghetti (vgl. Abb. 4-21 und Anhang 7.3.2).

Neben den in dieser Arbeit hauptsächlich untersuchten Packstoffen PE-Folie, GZ-Karton und beschichtetem GZ-Karton wurden die Adsorption für weitere Kartons und Papiere, jeweils unbe-

schichtet und mit PE beschichtet untersucht. Die Steigungen der Adsorptionsisothermen finden sich im Anhang unter 7.3.4 und die daraus resultierenden Verteilungskoeffizienten werden unter 4.2.5 vorgestellt.

Exemplarisch werden im Folgenden für Lebensmittel und Lebensmittelsimulantien die Adsorptionsisothermen für Schokolade, Spaghetti und Tenax dargestellt.

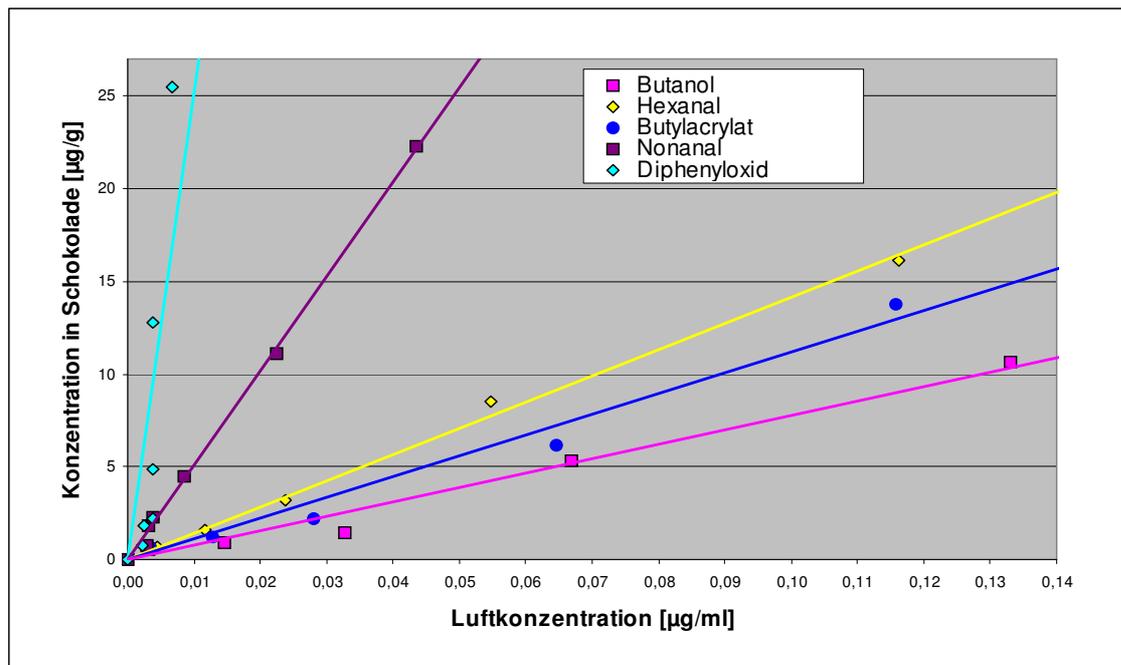


Abbildung 4-22: Adsorptionsisothermen für Schokolade bei 100 °C/ 60 min – ausgewählte Substanzen – Darstellung der Regressionsgraden

Die Isothermen von PE, Schokolade und die von Tenax sind vergleichbar (vgl. auch Anhang 7.3.2). Alle drei Matrices adsorbieren die untersuchten Substanzen in gleicher Reihenfolge. Somit ist die Reihenfolge der Verteilungskoeffizienten und damit die Steigungen der Kurven der Adsorptionsisothermen gleich, die absoluten Werte unterscheiden sich aber für die Verteilungskoeffizienten je nach Matrix.

Abbildung 4-23 zeigt die Adsorptionsisothermen für Spaghetti, sie liegen im Vergleich zu den anderen untersuchten Lebensmitteln bei niedrigem Niveau und liegen im Rahmen der Messgenauigkeit eng beieinander.

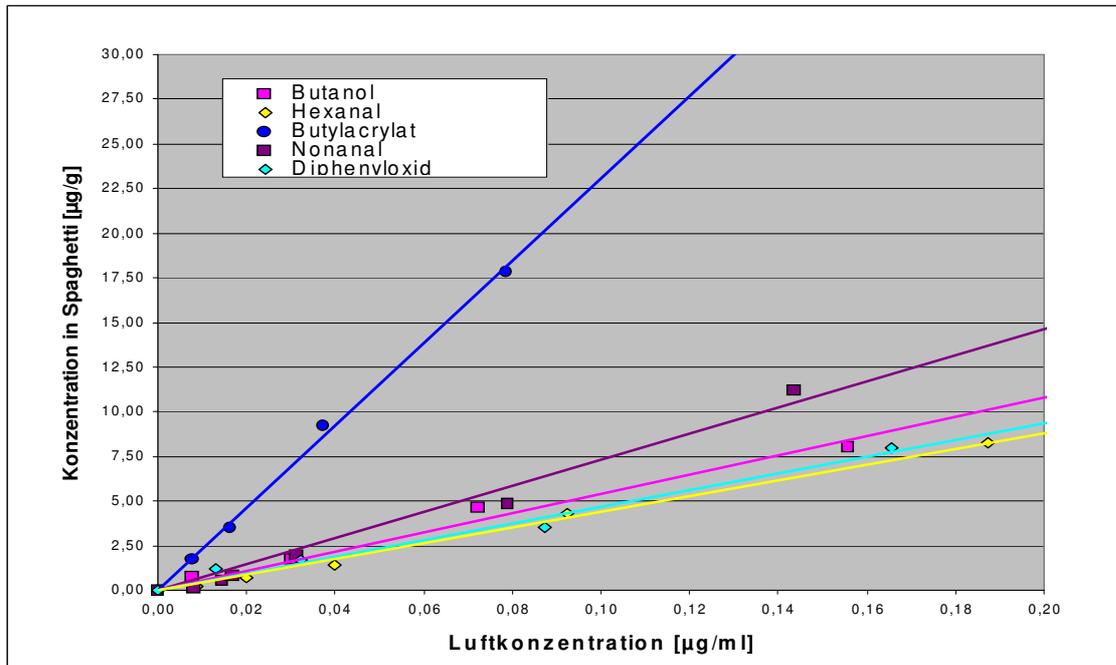


Abbildung 4-23: Adsorptionsisothermen für Spaghetti bei 100 °C/ 60 min – Darstellung der Regressionsgraden

Schokolade und Tenax adsorbieren alle vorgelegten Substanzen in größerer Menge als Spaghetti. Die Adsorptionsisothermen bei dem Sorbens Spaghetti verlaufen für alle Substanzen bis auf Butylacrylat flacher als bei Schokolade als Sorbens.

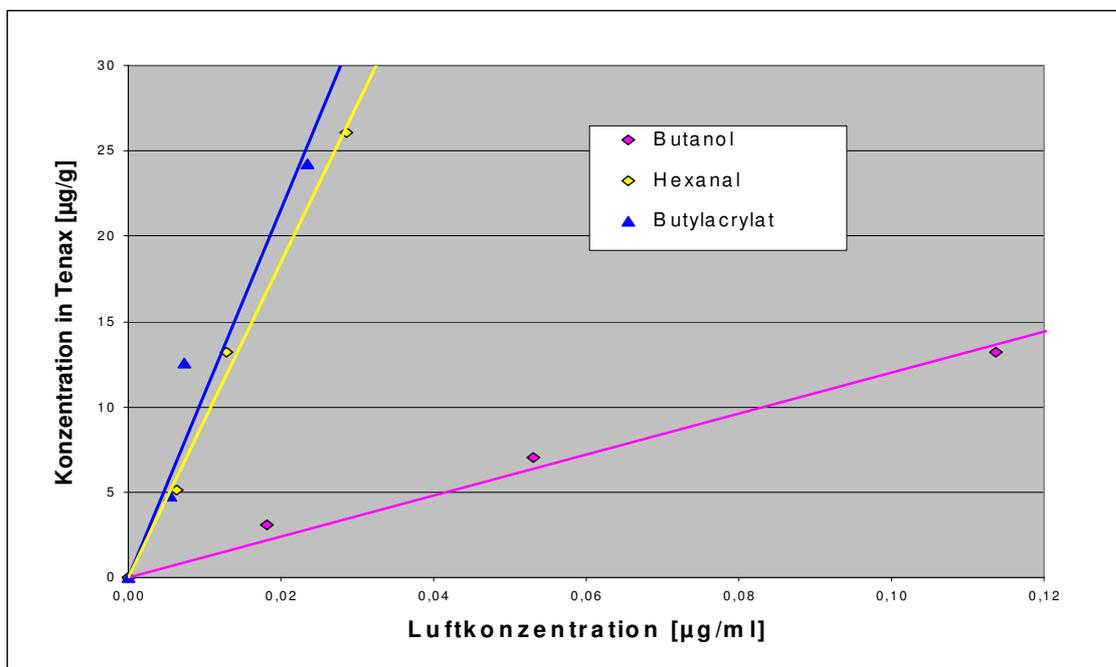


Abbildung 4-24: Adsorptionsisothermen für Tenax bei 100 °C/ 60 min – Darstellung der Regressionsgraden

Bis auf Butanol werde alle untersuchten Substanzen der Modellmischung A stark von Tenax adsorbiert (vgl. Abb. 4-24). Bei der Messung von Tenax wurden für die Substanzen Nonanal und

Diphenyloxid die Nachweisgrenze der analytischen Methode erreicht. Die Substanzen wurden bei allen untersuchten Konzentrationen so stark von Tenax adsorbiert, dass sie im Headspace fast nicht mehr nachgewiesen werden konnten. Nonanal und Diphenyloxid wurden nicht in die graphische Darstellung in Abbildung 4-24 aufgenommen.

Für den untersuchten Konzentrationsbereich ab 0,02 µg/ml Luftkonzentration bzw. ab 1 µg/g in den untersuchten Matrices gilt das Henry'sche Gesetz. Für diesen Bereich wurden lineare Regressionsgeraden berechnet und zur Einheitenumformung von µg/g in µg/ml mit der Dichte, bzw. Flächengewicht und Dicke der eingesetzten Matrices in Verteilungskoeffizienten umgerechnet. Diese Werte sind unter 4.2.5 und im Anhang dargestellt.

### 4.2.3 Berechnung der Verteilungskoeffizienten

Der dimensionslose Verteilungskoeffizient  $K$  gibt das Gleichgewichtsverhältnis der Konzentration von Substanzen, die in einer Matrix gelöst bzw. adsorbiert sind, zu der Konzentration dieser Substanzen in der Luft an.

Die Formel zur Berechnung ist in Kapitel 3.5.8 vorgestellt, der Rechenweg ist im Anhang unter 7.2.4 dargestellt. Die Ergebnisse der Methodenentwicklung aus Kapitel 3 wurden zur Berechnung herangezogen.

Phänomenologisch ergibt sich für verschiedene Werte für  $K_{\text{Sorbens/Luft}}$  vereinfachend:

$K \gg 1$	$(C_{\text{Luft},0} \gg C_{\text{Luft},\infty})$	$\Rightarrow$	<i>deutliche Adsorption im Sorbens, <math>C_{S,\infty} \gg C_{\text{Luft},\infty}</math></i>
$K = 1$	$(C_{\text{Luft},0} \approx C_{\text{Luft},\infty})$	$\Rightarrow$	<i>Adsorption im Sorbens, <math>C_{S,\infty} = C_{\text{Luft},\infty}</math></i>
$K \ll 1$	$(C_{\text{Luft},0} \ll C_{\text{Luft},\infty})$	$\Rightarrow$	<i>geringe Adsorption im Sorbens, <math>C_{S,\infty} \ll C_{\text{Luft},\infty}</math></i>
$K \ll 1$	$(C_{\text{Luft},0} = C_{\text{Luft},\infty})$	$\Rightarrow$	<i>keine meßbare Adsorption, <math>C_{S,\infty} \ll C_{\text{Luft},\infty}</math></i>
$K < 0$	$(C_{\text{Luft},0} < C_{\text{Luft},\infty})$	$\Rightarrow$	<i>Interferenz des Sorbens oder Meßfehler</i>

Daraus folgt:

Je größer der Verteilungskoeffizient  $K$  ist, desto größer die Substanzmenge im Packstoff und desto stärker werden die Substanzen bei der Gleichgewichtseinstellung vom Packstoff adsorbiert. Gleiches gilt für die Verteilung von Substanzen zwischen Lebensmitteln oder Tenax und Luft.

Die in Kapitel 4.2.1 und 4.2.2 vorgestellten Adsorptionsisothermen werden für die Verteilungskoeffizienten einer Substanz zwischen einer Matrix und Luft als Basis genommen und lineare Regressionsgeraden durch den Nullpunkt berechnet. Für die Adsorptionsisothermen wurde die Konzentration in der jeweiligen Matrix in µg/g gegen die Luftkonzentration in µg/ml aufgetragen. Nach einer Umrechnung der Konzentration in eine Volumenkonzentration in der Matrix auf

$\mu\text{g/ml}$  kann die aus den Adsorptionsisothermen resultierende Steigung im linearen Bereich als Verteilungskoeffizient über einen bestimmten Konzentrationsbereich beschrieben werden:

$$K_{\text{Sorbens / Luft}} = \frac{c_{\text{Sorbens},\infty} \left[ \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}} \right]}{c_{\text{Luft},\infty} \left[ \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}} \right]} \quad \text{Gleichung 4-1}$$

#### 4.2.4 Verteilungskoeffizienten bei unterschiedlichen Temperaturen

In diesem Kapitel sind die Verteilungskoeffizienten für unterschiedliche Temperaturen in den Tabellen 4-11 bis 4-15 wiedergegeben und die Kurven in den Abbildungen 4-25 bis 4-29 dargestellt. Die Berechnung der Regressionskurven, der Adsorptionswärme und der Verteilungskoeffizienten für Raumtemperatur wird am Ende des Kapitels beschrieben.

Im Folgenden werden Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{Packstoff, Luft}}$ ,  $K_{\text{Folie, Luft}}$  und  $K_{\text{Tenax, Luft}}$  vorgestellt, die aus den Gradensteigungen der Adsorptionsisothermen unter 4.2.5 abgeleitet werden. Weitere Werte zur Berechnung finden sich im Anhang unter 7.3.4.

Die Messungen der Adsorption bei unterschiedlichen Temperaturen wurden für die Packstoffe, PE-Folie, GZ-Karton, beschichteter GZ-Karton und für die Modellmischung B für Testliner und Liner durchgeführt. Die Verteilungskoeffizienten werden neben der reinen PE-Folie und den reinen Karton auch für die gemischten Materialien wiedergegeben, da hier der Einfluss der Beschichtung auf die Adsorption von Substanzen gut veranschaulicht werden kann.

	PE-Folie/Luft	GZ-Karton/Luft	GZ-Karton + PE/Luft	Tenax/Luft
<b>40 °C</b>	67,5	364,1	377,2	324,8
<b>60 °C</b>	26,8	200,8	197,9	130,0
<b>80 °C</b>	25,0	110,0	104,5	56,1
<b>100 °C</b>	13,8	86,7	89,7	27,8
<b>120 °C</b>	12,4	86,9	94,1	15,6

Tabelle 4-11: Verteilungskoeffizienten für Butanol bei unterschiedlichen Temperaturen

Bei Butanol ergibt sich mit steigender Temperatur ein abnehmender Verteilungskoeffizient zwischen sorbierenden Matrices und Luft wie in Tabelle 4-11 und Abbildung 4-25 graphisch dargestellt. Dabei gilt als Reihenfolge für die Verteilungskoeffizienten der Packstoffe bei Butanol:

$$K_{\text{GZ-Karton/Luft}} \approx K_{\text{GZ-Karton + PE/Luft}} > K_{\text{Tenax/Luft}} \gg K_{\text{PE-Folie/Luft}}$$

Prinzipiell steigen die Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{Sorbens/Luft}}$  bei sinkender Temperatur, bei kleinerer Temperatur befindet sich also mehr Substanz in einem Sorbens als im darüber liegenden Dampf-

raum (vgl. Tab. 4-11 bis 4-15). Dies gilt nicht für die 40 °C Messbedingung für Diphenyloxid (vgl. Tab. 4-15), was vermutlich daran liegt, dass an der Nachweisgrenze der Methode gemessen wurde. Da die Adsorption über die im Kopfraum verbleibende Menge an Substanz bestimmt wurde und Diphenyloxid nur in Spuren im Kopfraum bei 40 °C vorliegt, kommt es durch die Berechnung zu scheinbar kleineren Verteilungskoeffizienten. Auch bei Tenax ließen sich die Messungen für 40 °C und 60 °C bei den höher siedenden Substanzen Butylacrylat, Nonanal und Diphenyloxid nicht auswerten, da die Nachweisgrenze dieser Methode unterschritten war.

Bis auf diese Fälle gilt für die Verteilungskoeffizienten (vgl. Tab 4-12 bis 4-15):

$$K_{\text{Tenax/Luft}} > K_{\text{PE-Folie/Luft}} \gg K_{\text{GZ-Karton + PE/Luft}} > K_{\text{GZ-Karton/Luft}}$$

	PE-Folie/Luft	GZ-Karton/Luft	GZ-Karton + PE/Luft	Tenax/Luft
40 °C	235,2	36,0	81,5	762,7
60 °C	116,6	22,4	29,7	1454,3
80 °C	90,7	6,8	25,5	380,2
100 °C	108,0	14,1	24,8	189,4
120 °C	95,8	7,9	15,1	173,1

Tabelle 4-12: Verteilungskoeffizienten für Hexanal bei unterschiedlichen Temperaturen

	PE-Folie/Luft	GZ-Karton/Luft	GZ-Karton + PE/Luft	Tenax/Luft
40 °C	501,7	69,4	67,7	-
60 °C	216,4	28,7	28,1	-
80 °C	134,3	17,2	16,5	685,8
100 °C	103,5	7,1	8,8	283,3
120 °C	65,1	6,9	23,0	129,6

Tabelle 4-13: Verteilungskoeffizienten für Butylacrylat bei unterschiedlichen Temperaturen

Lediglich für den in Tabelle 4-13 rot markierten Fall sinken die Verteilungskoeffizienten nicht in Reihenfolge der steigenden Temperatur und liegen über den Werten von 80 °C und 100 °C. Dies war für alle untersuchten Packstoffe der einzige Fall, daher kann es als Ausreißer betrachtet werden.

	PE-Folie/Luft	GZ-Karton/Luft	GZ-Karton + PE/Luft	Tenax/Luft
40 °C	4614,7	228,7	384,0	-
60 °C	1188,8	45,5	176,9	-
80 °C	658,2	22,5	49,1	1707
100 °C	450,1	14,5	37,0	1906
120 °C	348,4	11,5	14,4	2312

Tabelle 4-14: Verteilungskoeffizienten für Nonanal bei unterschiedlichen Temperaturen

	PE-Folie/Luft	GZ-Karton/Luft	GZ-Karton + PE/ Luft	Tenax/Luft
40 °C	1031,7	935,0	635,0	
60 °C	2448,5	368,2	885,4	
80 °C	3799,8	212,8	354,1	1851,8
100 °C	1922,1	89,6	196,8	2590,5
120 °C	1464,5	3,4	77,4	2929,5

Tabelle 4-15: Verteilungskoeffizienten für Diphenyloxid bei unterschiedlichen Temperaturen

Bei Nonanal und Diphenyloxid, in Tabelle 4-14 und 4-15 vorgestellt, fallen die im Verhältnis zu den anderen untersuchten Substanzen um den Faktor 3 bis 10 höheren Verteilungskoeffizienten auf. Grund dafür sind die höheren Siedepunkte von Nonanal und Diphenyloxid; sie lösen sich besser im Packstoff als die leichter flüchtigen Substanzen.

Im Folgenden werden die Verteilungskoeffizienten graphisch dargestellt und eine Regressionsanalyse mit den Daten durchgeführt, um die Adsorptionswärme  $\Delta H$  zu ermitteln.

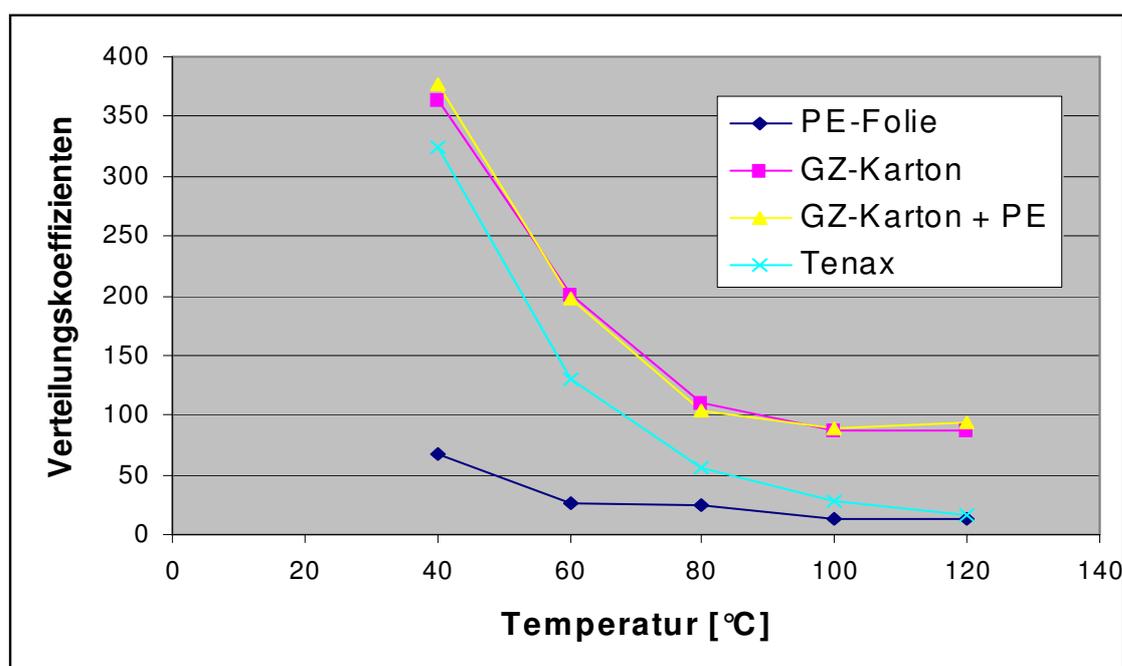


Abbildung 4-25: Verteilungskoeffizienten für Butanol für unterschiedliche Temperaturen

Wie in Abbildung 4-25 ersichtlich verlaufen die Kurven monoton fallend mit abnehmendem Betrag der Steigung (Daten aus Tab. 4-11). Deshalb wurden Regressionskurven wie folgt berechnet:

Der Verteilungskoeffizient kann aus dem Henry-Gesetz und über das ideale Gasgesetz abgeleitet werden:

$$p_i * V_{Luft} = \frac{m_{Substanz, Luft}}{M_{mol}} * R * T$$

Gleichung 4-2

$p$  = Dampfdruck einer Substanz in der Luft [Pa]

$V_{\text{Luft}}$  = Volumen der Luft [ml]

$m_{\text{Substanz, Luft}}$  = Masse der Substanz in der Luft [g]

$M_{\text{mol}}$  = Molmasse einer Substanz [g/mol]

$R$  = allgemeine Gaskonstante ( $R = 8,31441 \text{ Pa} \cdot \text{l} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$T$  = Temperatur [K]

Für die Konzentration  $c$  ergibt sich:

$$c_{\text{Substanz, Luft}} = \frac{m_{\text{Substanz, Luft}}}{V_{\text{Luft}}} = \frac{p \cdot M_{\text{mol}}}{R \cdot T} \quad \text{Gleichung 4-3}$$

Nach dem Henry'schen Gesetz gilt:

$$c_{\text{Substanz, Sorbens}} = S \cdot p \quad \text{Gleichung 4-4}$$

$c_{\text{Substanz}}$  = Konzentration einer Substanz in einer Matrix

$S$  = Löslichkeitskoeffizient einer Substanz zwischen Matrix und Dampfphase der Substanz

$p$  = Dampfdruck einer Substanz in der Luft

Der Verteilungskoeffizient wurde in Gleichung 4-1 bereits beschrieben. Die Gleichung kann nun mit Gleichung 4-3 umgeformt werden:

$$K_{\text{Sorbens / Luft}} = \frac{c_{\text{Substanz, Sorbens}}}{c_{\text{Substanz, Luft}}} = \frac{p \cdot S \cdot R \cdot T}{p \cdot M_{\text{mol}}} = \frac{S(T) \cdot R \cdot T}{M_{\text{mol}}} \quad \text{Gleichung 4-5}$$

$K_{\text{Sorbens, Luft}}$  = Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen Packstoff und Luft

$c_{\text{Substanz, Sorbens}}$  = Konzentration einer Substanz im Sorbens im Gleichgewicht

$c_{\text{Substanz, Luft}}$  = Konzentration einer Substanz im Luft im Gleichgewicht

Üblicherweise wird die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeitskoeffizienten über einen Arrhenius-Ansatz beschrieben [Polymer Handbook 1999]. Der Verlauf der Kurve hängt von der Adsorptionswärme  $\Delta H$  ab:

$$S = S_0 \cdot e^{-\frac{\Delta H}{R \cdot T}} \quad \text{Gleichung 4-6}$$

Bei gleichem Partialdampfdruck kann anstatt der Löslichkeit  $S$  auch mit dem Verteilungskoeffizient  $K$  gerechnet werden:

$$S \cong K(T) \quad \text{Gleichung 4-7}$$

Daraus folgt:

$$K(T) = \text{const.} * T * e^{-\frac{\Delta H}{R * T}} \quad \text{Gleichung 4-8}$$

Mit Gleichung 4-8 lassen sich bei bekannter Konstante (const.) und bekannter Adsorptionswärme  $\Delta H$  die Verteilungskoeffizienten für beliebige Temperaturen berechnen. Zur Ermittlung der Konstanten und von  $\Delta H$  wurde über die vorhandenen Daten eine Fitfunktion gelegt.

$$\ln K(T) = \ln (\text{const.} * T) + \left(-\frac{\Delta H}{R * T}\right) \quad \text{Gleichung 4-9}$$

Aufgelöst nach  $\Delta H$  ergibt sich:

$$-(\ln K(T) - (\ln (\text{const.} * T))) * (R * T) = \Delta H \quad \text{Gleichung 4-10}$$

Dies wird in Gleichung 4-11 und 4-12 noch vereinfacht:

$$-\left(\ln \frac{K(T)}{(\text{const.} * T)}\right) * R * T = \Delta H \quad \text{Gleichung 4-11}$$

$$\left(\ln \frac{(\text{const.} * T)}{K(T)}\right) * R * T = \Delta H \quad \text{Gleichung 4-12}$$

In Tabelle 4-16 werden mittels Regressionsanalyse berechneten Daten für die Konstante const. und die Adsorptionswärme  $\Delta H$  in kJ/ mol für die Substanzen der Modellmischung A und in Tabelle 4-17 für o-Xylol aus Modellmischung B wiedergegeben. Der positive Wert für  $\Delta H$  von Nonanal und Tenax ist als Ausreißer zu betrachten.

<b>Butanol</b>	<b>const. [K<sup>-1</sup>]</b>	<b><math>\Delta H</math> [J/mol]</b>	<b><math>\Delta H</math> [kJ/mol]</b>
PE-Folie	3,16E-06	-28860,2	-28,9
GZ-Karton	4,86E-05	-26198,5	-26,2
GZ-Karton+PE	3,82E-05	-26897,9	-26,9
Tenax	8,09E-08	-42595,1	-42,6
<b>Butylacrylat</b>	<b>const. [K<sup>-1</sup>]</b>	<b><math>\Delta H</math> [J/mol]</b>	<b><math>\Delta H</math> [kJ/mol]</b>
PE-Folie	6,11E-06	-32419,5	-32,4
GZ-Karton	1,27E-07	-37377,3	-37,4
GZ-Karton+PE	1,72E-06	-30430,3	-30,4
Tenax	5,00E-08	-51287,5	-51,3
<b>Hexanal</b>	<b>const. [K<sup>-1</sup>]</b>	<b><math>\Delta H</math> [J/mol]</b>	<b><math>\Delta H</math> [kJ/mol]</b>
PE-Folie	0,000978002	-17031,9	-17,0
GZ-Karton	8,33E-06	-24777,8	-24,8
GZ-Karton+PE	4,69E-06	-28276,2	-28,3
Tenax	0,00268049	-18591,8	-18,6

<b>Nonanal</b>	<b>const. [K<sup>-1</sup>]</b>	<b>ΔH [J/mol]</b>	<b>ΔH [kJ/mol]</b>
PE-Folie	2,20E-08	-52859,0	-52,9
GZ-Karton	7,99E-12	-65672,9	-65,7
GZ-Karton+PE	1,36E-07	-41707,1	-41,7
Tenax	9,14994	1743,5	1,7

<b>Diphenyloxid</b>	<b>const. [K<sup>-1</sup>]</b>	<b>ΔH [J/mol]</b>	<b>ΔH [kJ/mol]</b>
PE-Folie	0,000100662	-33944,4	-33,9
GZ-Karton	3,98E-07	-41213,6	-41,2
GZ-Karton+PE	2,13E-07	-45256,2	-45,3

Tabelle 4-16: Werte für die Konstanten und Adsorptionswärmen nach Gleichung 4-8 für Substanzen der Modellmischung A

So ergibt sich beispielsweise als Verteilungskoeffizient zwischen GZ-Karton und Luft für Butylacrylat bei 100 °C:

$$K_{\text{Butylacrylat}}(373,15) = 1,27\text{E} - 02 * 373,15\text{K} * e^{\frac{-37377,3}{8,31451 * 373,15}} = 8,09$$

Dieser Wert über die Fitfunktion berechnet stimmt gut mit dem gemessenen und berechneten Verteilungskoeffizienten von  $K = 7,1$  aus Tabelle 4-13 überein.

Für PE-Folie/Luft kann man den Verteilungskoeffizient für Nonanal bei 40 °C berechnen:

$$K_{\text{PE-Folie / Luft}}(353,15) = 2,20\text{E} - 08 * 313,15\text{K} * e^{\frac{-52859,0}{8,31451 * 313,15}} = 4519$$

Der Wert für den gemessenen Verteilungskoeffizienten aus Tabelle 4-14 von 4614,7 stimmt auch hier gut mit dem über die Fitfunktion berechneten Wert für den Verteilungskoeffizienten von  $K = 4530$  überein.

<b>o-Xylol</b>	<b>const.</b>	<b>ΔH [kJ/mol]</b>	<b>ΔH [kJ/mol]</b>
Testliner	7,07E-06	-27948,0	-27,9
Liner	7,04E-09	-46911,2	-46,9

Tabelle 4-17: Werte für die Konstanten und Adsorptionswärmen nach Gleichung 4-8 für o-Xylol aus Modellmischung B

Die Regressionskurven nach Gleichung 4-8 sind in den folgenden Abbildungen wiedergegeben.

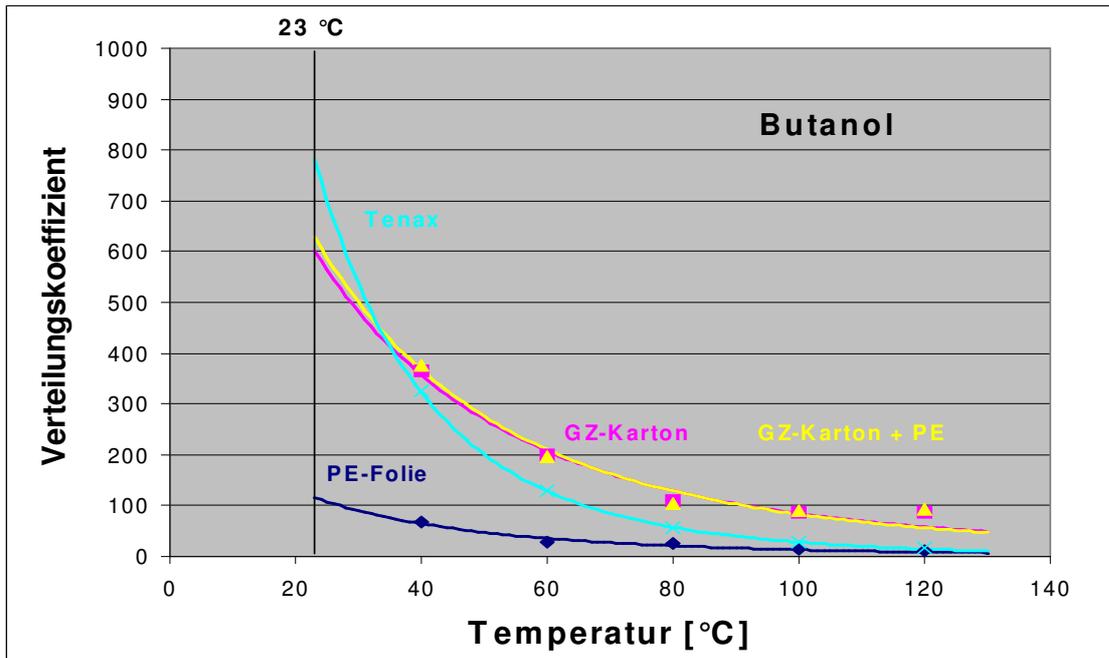


Abbildung 4-26: Verteilungskoeffizienten für Butanol für unterschiedliche Temperaturen: exponentielle Fitfunktionen und Werte bei 23 °C

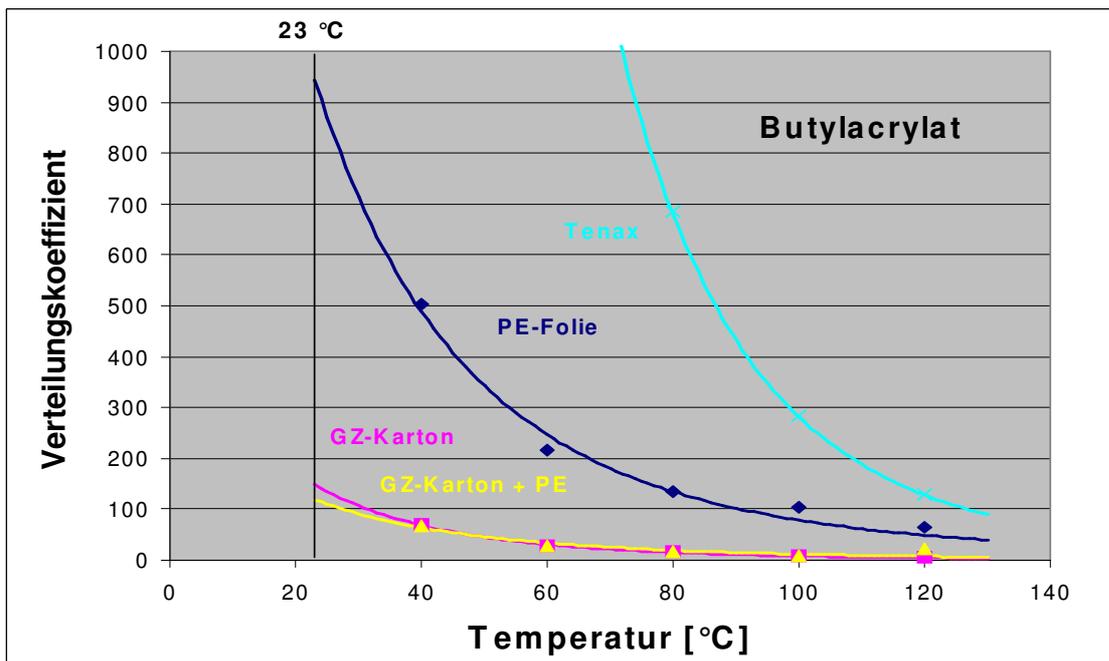


Abbildung 4-27: Verteilungskoeffizienten für Butylacrylat für unterschiedliche Temperaturen: exponentielle Fitfunktionen und Werte bei 23 °C

Bei Butylacrylat (Tab. 4-12 und Abb. 4-27) ist wieder die Umkehrung der Reihenfolge der Packstoffe für die Verteilungskoeffizienten sichtbar, wie auch schon in den vorigen Kapiteln beschrieben.

Die Werte für Tenax wurden in Abbildung 4-28 nicht aufgenommen, da sie durch die Nachweisgrenze der Methode im unteren Temperaturbereich fehlerhaft ist.

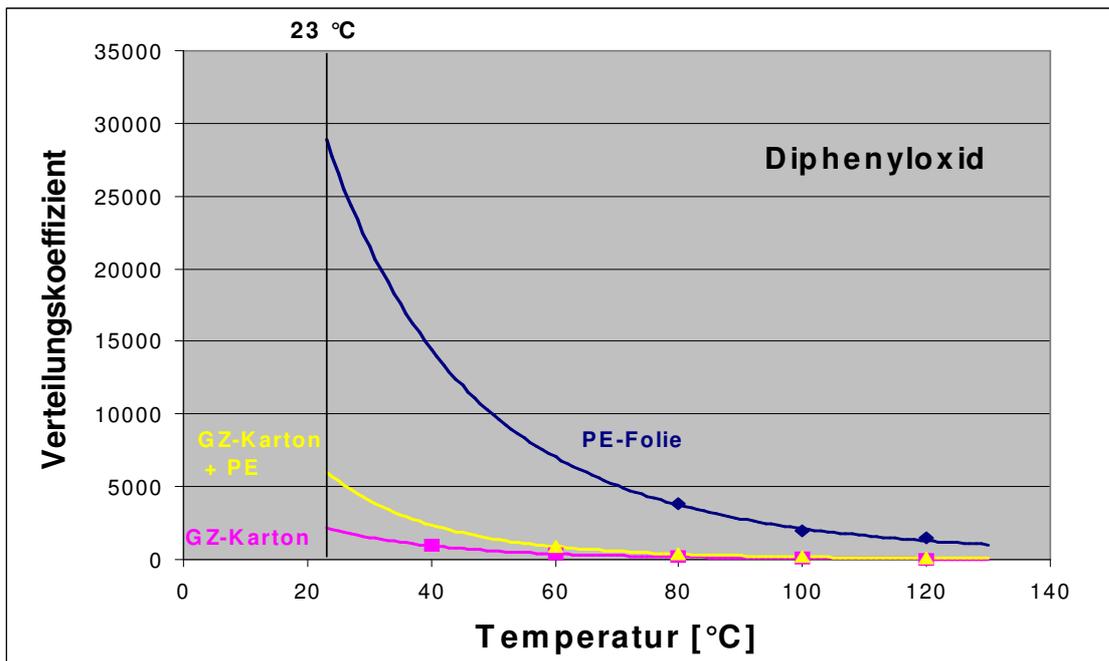


Abbildung 4-28: Verteilungskoeffizienten für Diphenyloxid für unterschiedliche Temperaturen: exponentielle Fitfunktionen und Werte bei 23 °C – ohne Tenax

Bei Modellmischung B, die insgesamt Substanzen mit höheren Siedepunkten beinhaltet, konnte für die Temperaturisothermen nur o-Xylol ausgewertet werden. Die anderen Substanzen ergaben erst ab 100 °C auswertbare Kurven. Der Liner hat etwas höhere Verteilungskoeffizienten und auch eine stärker steigende Kurve.

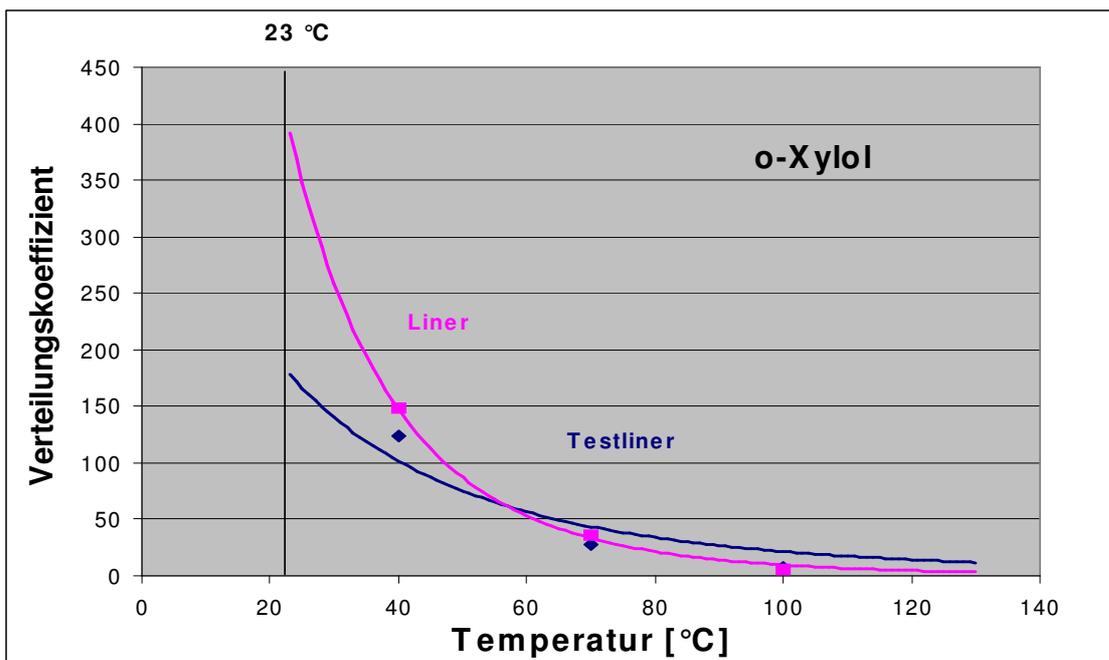


Abbildung 4-29: Verteilungskoeffizienten für o-Xylol für unterschiedliche Temperaturen: exponentielle Fitfunktionen und Werte bei 23 °C

Aus den Messungen der Adsorption bei verschiedenen Temperaturen wurde nach Gleichung 4-8 eine Abschätzung der Verteilungskoeffizienten für Raumtemperatur vorgenommen (vgl. Tab 4-18 und 4-19).

	PE-Folie/Luft	GZ-Karton/Luft	GZ-Karton + PE/ Luft	Tenax/Luft
Berechnung des Verteilungskoeffizienten für 23 °C				
<b>Butanol</b>	115,2	600,9	627,8	780,1
<b>Hexanal</b>	292,3	57,8	135,0	1509,5
<b>Butylacrylat</b>	944,6	147,5	118,5	16469,0
<b>Nonanal</b>	13724,8	905,4	913,2	1334,8
<b>Diphenyloxid</b>	28927,1	2190,4	6040,2	-

Tabelle 4-18: Berechnung von Verteilungskoeffizienten für Raumtemperatur mittels exponentieller Fitfunktionen für Modellmischung A

In Tabelle 4-18 sind die exponentiellen Regressionskurven für die einzelnen Substanzen auf 23 °C, also Raumtemperaturbedingung, extrapoliert.

	Testliner/Luft	Liner/Luft
Berechnung des Verteilungskoeffizienten für 23 °C		
<b>o-Xylol</b>	177,8	392,0

Tabelle 4-19: Berechnung von Verteilungskoeffizienten für Raumtemperatur mittels exponentieller Fitfunktionen für o-Xylol aus Modellmischung B

Bei Modellmischung B konnten nur für o-Xylol Regressionsgeraden berechnet und auf Raumtemperatur extrapoliert werden.

Die für Raumtemperatur extrapolierten Daten werden in Kapitel 5.5 besprochen.

Weitere Verteilungskoeffizienten, Kurven und die Berechnungen zu Gleichung 4-8, der Konstanten und  $\Delta H$  [J/mol], finden sich im Anhang unter 7.3.3.

#### 4.2.5 Verteilungskoeffizienten für Packstoffe, Tenax und Lebensmittel

Zusätzlich zu den bisher untersuchten Packstoffen wurden GC2-Kartons und Papiere untersucht. Diese Daten werden im Folgenden erläutert und eine Abschätzung zur Sortendifferenzierung von Packstoffen auf Zellstoff-Basis mit dieser Methode getroffen. Die Verteilungskoeffizienten sind in Tabellen 4-20 und 4-21, die graphische Darstellung in Abbildung 4-30 und 4-31 vorgestellt.

Für verschiedene Packstoffe wurden aus den Steigungen der Adsorptionsisothermen bei 100 °C die Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{Packstoff, Luft}}$ ,  $K_{\text{Tenax, Luft}}$  und  $K_{\text{Lebensmittel, Luft}}$  berechnet.

K <sub>Verpackung, Luft</sub>	PE-Folie/Luft	GZ-Karton/Luft	GZ-Karton + PE/Luft
<b>Butanol</b>	10,0	91,8	93,5
<b>Hexanal</b>	107,8	14,1	25,0
<b>Butylacrylat</b>	70,9	9,1	8,8
<b>Nonanal</b>	403,4	13,6	36,3
<b>Diphenyloxid</b>	1098,6	62,5	142,3

Tabelle 4-20: Verteilungskoeffizienten bei 100 °C für Packstoffe

K <sub>Verpackung, Luft</sub>	GC2 (2) / Luft	GC2 (2) + 12g PE/ Luft	GC2/Luft	GC2 + PE/ Luft	Papier/ Luft	Papier + PE/ Luft
<b>Butanol</b>	67,8	60,3	41,3	25,9	104,9	118,1
<b>Hexanal</b>	24,8	23,1	17,7	23,9	43,9	64,6
<b>Butylacrylat</b>	15,5	16,1	9,8	16,0	29,6	56,6
<b>Nonanal</b>	74,7	89,0	37,3	60,9	57,7	211,4
<b>Diphenyloxid</b>	601,9	730,7	256,3	361,0	332,4	993,6

Tabelle 4-21: Verteilungskoeffizienten bei 100 °C für Packstoffe

Butanol wird besser von Zellstoff-basierenden Packstoffen als von PE adsorbiert. Die anderen Modellsubstanzen werden stärker von PE-Folie und der jeweiligen beschichteten Karton- oder Papierverpackung adsorbiert (vgl. Abb. 4-31).

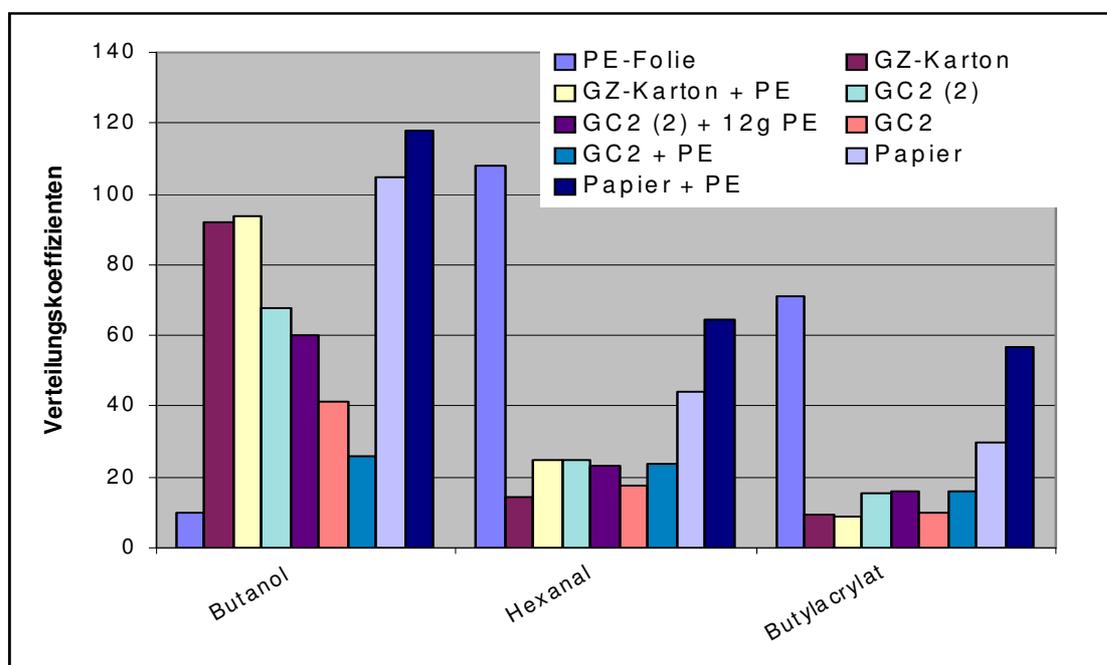


Abbildung 4-30: Vergleich der Verteilungskoeffizienten von Butanol, Hexanal und Butylacrylat für Packstoffe

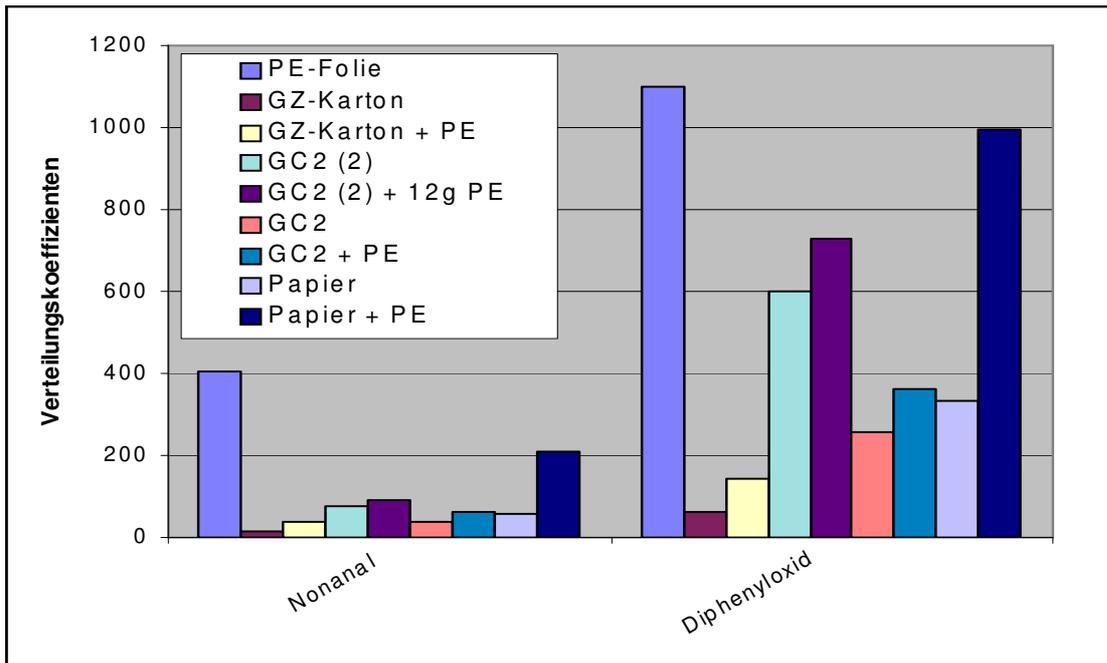


Abbildung 4-31: Vergleich der Verteilungskoeffizienten von Nonanal und Diphenyloxid für Packstoffe

Über einen Vergleich von Verteilungskoeffizienten für verschiedene Sorbentien und Modellsubstanzen lassen sich, wie in Abbildung 4-30 und 4-31 vorgestellt, GZ-Kartons, die ausschließlich aus chemischem Zellstoff hergestellt werden, von GC-Kartons, die neben chemischen Zellstoff auch mechanischen Zellstoff in den Mittellagen enthalten, unterscheiden. Die schwerer flüchtigen Substanzen Butylacrylat, Nonanal und Diphenyloxid werden stärker von GC2 Kartons als von GZ-Kartons adsorbiert. Auch adsorbiert die in dieser Arbeit verwendete beschichtete Verpackung, der GZ-Karton mit PE-Folie, mehr als die unbeschichtete Variante. Bei Butanol verhält es sich umgekehrt. Über die Hexanal-Adsorption lassen sich die Kartonsorten nicht differenzieren. Bei Papier adsorbiert die beschichtete Variante deutlich stärker als die unbeschichtete. Die Beschichtung nimmt aber hier im Verhältnis zur Gesamtdicke der Papiere einen viel größeren Anteil ein, als bei einem Karton mit einer höheren Grammat.

Betrachtet man nun die Verteilungskoeffizienten für Lebensmittel, so sind sie den Verteilungskoeffizienten für PE-Folie ähnlich (vgl. Tab. 4-22 mit Tab. 4-20).

$K_{\text{Lebensmittel, Luft}}$	Schokolade/Luft	Keks/Luft	Spaghetti/Luft
<b>Butanol</b>	82,4	21,4	81,6
<b>Hexanal</b>	116,6	29,9	66,5
<b>Butylacrylat</b>	92,2	15,6	349,0
<b>Nonanal</b>	419,7	73,9	110,5
<b>Diphenyloxid</b>	2072,6	431,9	70,7

Tabelle 4-22: Verteilungskoeffizienten bei 100 °C für Lebensmittel

Für das System Keks/Luft liegen generell sehr kleine Verteilungskoeffizienten der leichter flüchtigen Substanzen vor. Auch Karton adsorbiert eher die leichter flüchtigen Substanzen, ebenso wie Spaghetti (vgl. Tab.4-20 und Tab 4-22). Schokolade adsorbiert die höher flüchtigen Substanzen besser.

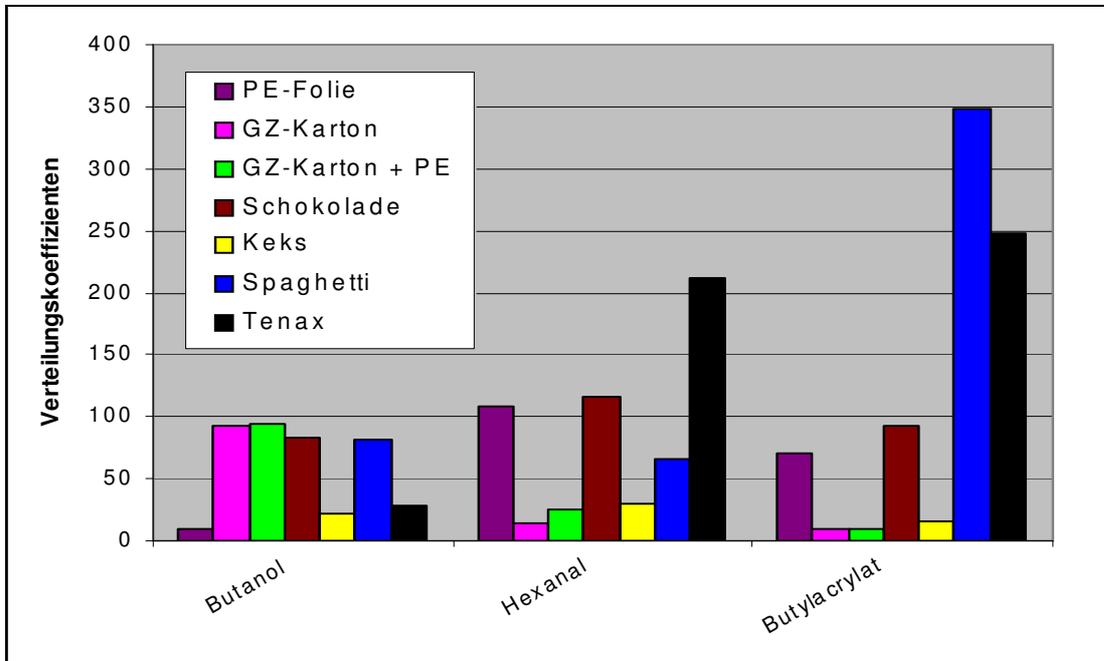


Abbildung 4-32: Vergleich der Verteilungskoeffizienten von Butanol, Hexanal und Butylacrylat für ausgewählte Packstoffe und Lebensmittel

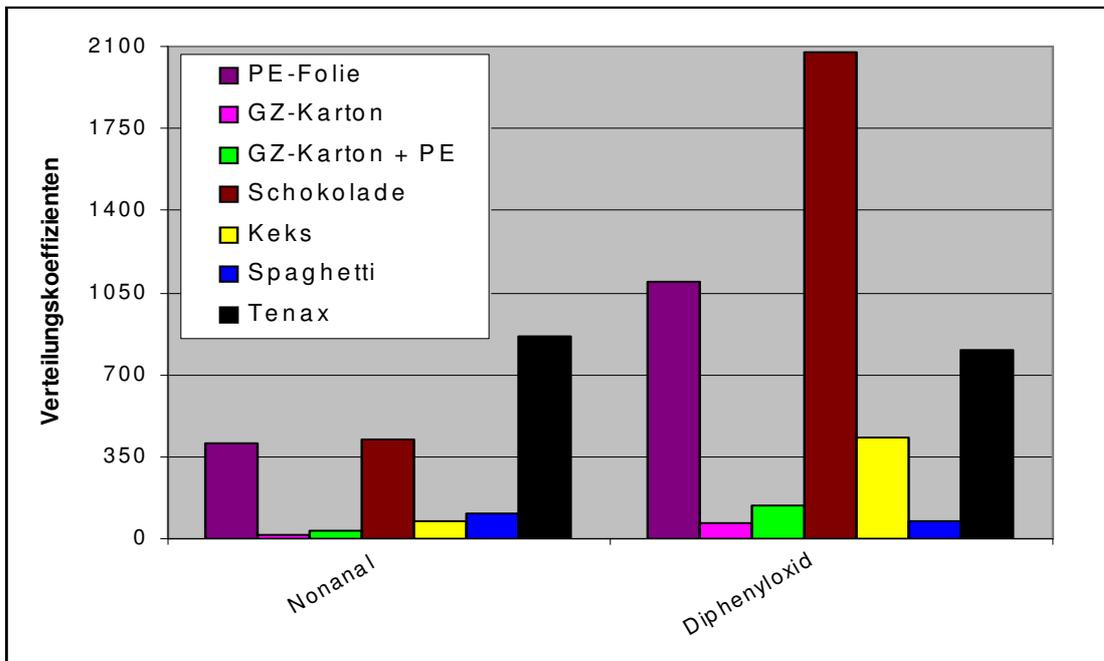


Abbildung 4-33: Vergleich der Verteilungskoeffizienten von Nonanal und Diphenyloxid für ausgewählte Packstoffe und Lebensmittel

In den Abbildungen 4-32 und 4-33 werden die PE-Folie, die GZ-Karton und die Lebensmittel und Tenax miteinander verglichen. Butanol hat für alle Matrices kleinere Verteilungskoeffizienten und wird am wenigsten von PE-Folie, Kekes und Tenax adsorbiert.

Für Hexanal, Butylacrylat, Nonanal und Diphenyloxid sind die Verteilungskoeffizienten von PE-Folie, Schokolade und Tenax ähnlich. Die anderen Packstoffe und Lebensmittel adsorbieren diese Substanzen schwächer. Eine Ausnahme bilden Spaghettis, hier liegen hohe Verteilungskoeffizienten für Butylacrylat vor (vgl. Tab. 4-22 und 4-23).

$K_{\text{Lebensmittelsimulans, Luft}}$	<b>Tenax/Luft</b>
<b>Butanol</b>	27,7
<b>Hexanal</b>	212,5
<b>Butylacrylat</b>	248,1
<b>Nonanal</b>	861,4
<b>Diphenyloxid</b>	802,5

Tabelle 4-23: Verteilungskoeffizienten bei 100 °C für Tenax

$K_{\text{Matrix, Luft}}$	<b>Testliner/ Luft</b>	<b>Liner/ Luft</b>	<b>Schokolade/ Luft</b>	<b>Keks/ Luft</b>	<b>Spaghetti/ Luft</b>
<b>o-Xylol</b>	7,4	5,5	233,8	25,5	429,2
<b>Dodekan</b>	3,0	9,1	688,0	64,4	648,1
<b>Diphenyloxid</b>	321,2	487,8	9569,8	1571,9	321,5
<b>DIPN</b>	639,0	519,8	3758,5	1113,8	10,0

Tabelle 4-24: Verteilungskoeffizienten bei 100 °C für Lebensmittel und Packstoffe der Modellmischung B

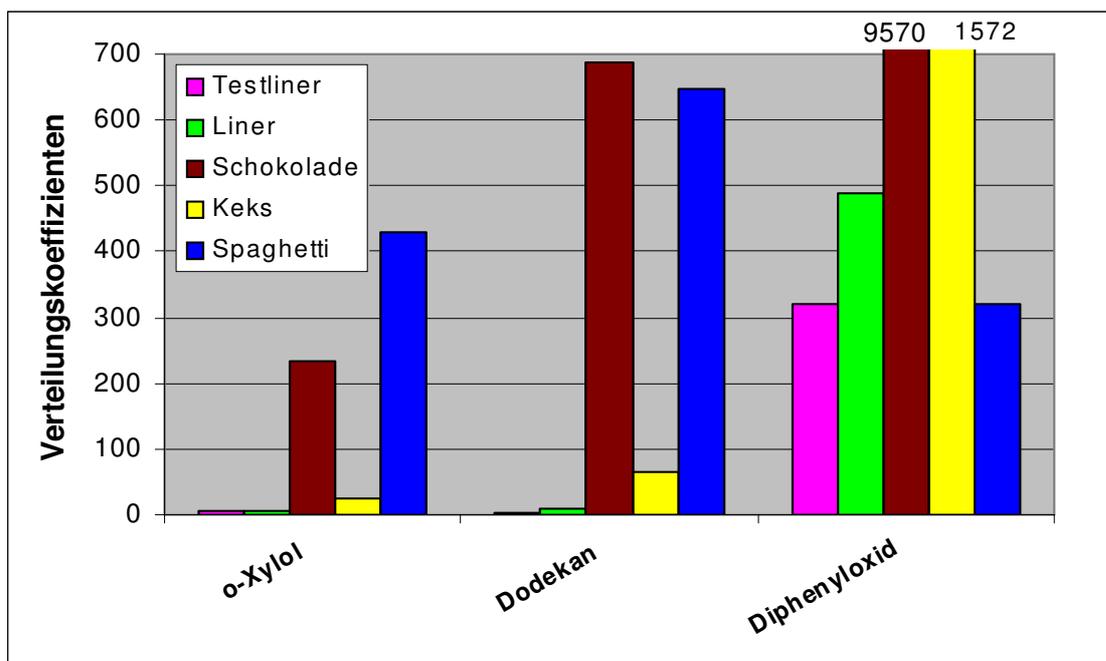


Abbildung 4-34: Vergleich von Verteilungskoeffizienten einiger Matrices für Modellmischung B

Die Verteilungskoeffizienten für drei Substanzen der Modellmischung B sind in Abb. 4-34 für die Matrices Testliner, Liner, Spaghetti, Keks und Schokolade dargestellt. Xylol löst sich nur in Spaghetti und Schokolade, sowie etwas in Keks. Dodecan verhält sich analog und löst sich kaum. Diphenyloxid löst sich gleich gut in den untersuchten Packstoffen und Spaghetti, die Verteilungskoeffizienten für Keks und Schokolade sind sehr viel höher. Dies bedeutet, dass sich mehr Diphenyloxid bei verpackter Schokolade in Schokolade als in der Kartonverpackung löst.

Die Verteilungskoeffizienten für Diisopropyl-naphthalin (DIPN) sind höher als die der andern drei Substanzen, lediglich Spaghetti adsorbiert fast kein DIPN (vgl. Tab 4-24).

#### 4.2.6 Berechnung von Verteilungskoeffizienten zwischen Packstoffen und Lebensmitteln

Die bisher untersuchten Verteilungskoeffizienten zwischen einem Sorbens und Luft wurden nun dazu genutzt, die Verteilungskoeffizienten zwischen Packstoffen und Lebensmitteln anhand von Gleichung 4-13 zu berechnen:

$$K_{\text{Packstoff, Lebensmittel}} = \frac{C_{\text{Packstoff}, \infty}}{C_{\text{Luft}, \infty}} \div \frac{C_{\text{Lebensmittel}, \infty}}{C_{\text{Luft}, \infty}} \quad \text{Gleichung 4-13}$$

$K_{\text{Packstoff, Lebensmittel}}$  = Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen Packstoff und Lebensmittelsimulans

$C_{\text{Packstoff}, \infty} / C_{\text{Luft}, \infty}$  = Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen Packstoff und Luft als Konzentrationsangabe

$C_{\text{Lebensmittel}, \infty} / C_{\text{Luft}, \infty}$  = Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen Lebensmittel und Luft als Konzentrationsangabe

Dabei werde das Verhältnis von  $K_{\text{Packstoff/Luft}}$  zu  $K_{\text{Lebensmittel/Luft}}$  im thermodynamischen Gleichgewicht gebildet. Die Verteilungskoeffizienten zwischen Packstoffen und Lebensmitteln wurden für folgende Fälle berechnet:

Packstoff	Füllgut	Modellmischung
PE-Folie	Schokolade, Keks, Spaghetti, Tenax	Modellmischung A
GZ-Karton	Schokolade, Keks, Spaghetti, Tenax	Modellmischung A
mit PE beschichteter GZ-Karton	Schokolade, Keks, Spaghetti, Tenax	Modellmischung A
Testliner	Schokolade, Keks, Spaghetti	Modellmischung B
Liner	Schokolade, Keks, Spaghetti	Modellmischung B

Tabelle 4-25: Übersicht über die berechneten Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{Packstoff/Lebensmittel}}$

Die tabellarischen Werte für die Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{Packstoff/Lebensmittel}}$  sind im Folgenden wiedergegeben.

	$K_{\text{Folie/Schokolade}}$	$K_{\text{GZ-Karton/Schokolade}}$	$K_{\text{GZ-Karton+PE/Schokolade}}$
Butanol	0,12	1,12	1,13
Hexanal	0,92	0,12	0,21
Butylacrylat	0,77	0,10	0,10
Nonanal	0,96	0,03	0,09
Diphenyloxid	0,53	0,03	0,07

Tabelle 4-26: Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{Packstoff/Schokolade}}$

In Tabelle 4-26 werden die Verteilungskoeffizienten zwischen Packstoff und Schokolade berechnet. Von Packstoffen auf Zellstoffbasis wird bevorzugt Butanol adsorbiert. Die anderen Substanzen werden stärker von Schokolade adsorbiert. Im Fall der Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{PE-Folie, Schokolade}}$  verteilen sich die Substanzen gleichmäßig in Verpackung und Füllgut, mit Werten für Hexanal und Nonanal von nahezu 1.

	$K_{\text{Folie/Keks}}$	$K_{\text{GZ-Karton/Keks}}$	$K_{\text{GZ-Karton+PE/Keks}}$
Butanol	0,47	4,29	4,37
Hexanal	3,60	0,47	0,84
Butylacrylat	4,56	0,59	0,56
Nonanal	5,46	0,18	0,49
Diphenyloxid	2,54	0,14	0,33

Tabelle 4-27: Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{Packstoff/Keks}}$

Für Packstoff/Keks ist das Verhalten stärker ausgeprägt als für das System Packstoff/Schokolade. Butanol wird bevorzugt von Kartons adsorbiert, die anderen Substanzen von PE-Folie. Der Anteil an PE beim beschichteten Karton führt dazu, dass die Adsorption in die Verpackung auch für die von Karton schlecht adsorbierten Substanzen steigt. (vgl. Tab. 4-27)

	$K_{\text{Folie/Spaghetti}}$	$K_{\text{GZ-Karton/Spaghetti}}$	$K_{\text{GZ-Karton+PE/Spaghetti}}$
Butanol	0,12	1,12	1,14
Hexanal	1,62	0,21	0,38
Butylacrylat	0,20	0,03	0,03
Nonanal	3,65	0,12	0,33
Diphenyloxid	15,53	0,88	2,01

Tabelle 4-28: Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{Packstoff/Spaghetti}}$

Das gleiche Bild ergibt sich weniger ausgeprägt für das System Packstoff/Spaghetti. Lediglich Butylacrylat wird fast vollständig von Spaghetti adsorbiert.

Butanol wird stark von Karton adsorbiert, Hexanal von PE-Folie und durch dem beschichteten Karton.

	$K_{\text{Folie/Tenax}}$	$K_{\text{GZ-Karton/Tenax}}$	$K_{\text{GZ-Karton+PE/Tenax}}$
Butanol	0,36	3,32	3,38
Hexanal	0,51	0,07	0,12
Butylacrylat	0,29	0,04	0,04
Nonanal	0,47	0,02	0,04
Diphenyloxid	1,37	0,08	0,18

Tabelle 4-29: Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{Packstoff/Tenax}}$

Bis auf Diphenyloxid bei Folie und Butanol bei Kartonpackstoffen werden alle Substanzen vom Tenax deutlich adsorbiert. (vgl. Tab. 4-29)

23 °C	$K_{\text{Folie/Tenax}}$	$K_{\text{GZ-Karton/Tenax}}$	$K_{\text{GZ-Karton+PE/Tenax}}$
Butanol	0,09	0,45	0,44
Hexanal	0,09	0,02	0,04
Butylacrylat	0,01	0,00	0,00
Nonanal	10,46	0,62	1,48
Diphenyloxid	0,35	55,63	5,03

Tabelle 4-30: Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{Packstoff/Tenax}}$  - aus Werten, die auf Raumtemperatur extrapoliert wurden

Für die auf Raumtemperatur extrapolierten Verteilungskoeffizienten für Packstoffe und Tenax wurden ebenfalls Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{Verpackung, Lebensmittel}}$  berechnet. Die Werte sind in Tabelle 4-30 vorgestellt. Trotz der Korrelationskoeffizienten für die Extrapolation von über  $r = 0,9$  und meist über  $r = 0,96$  haftet diesen Werten ein größerer Fehler an. Für Nonanal liegt dieser Berechnung nach die Adsorption stärker auf Seite der Folie und des beschichteten Kartons. Diphenyloxid wird stark von Tenax adsorbiert.

	$K_{\text{Testliner/Schokolade}}$	$K_{\text{Liner/Schokolade}}$
o-Xylol	0,03	0,02
Dodekan	0,004	0,01
Diphenyloxid	0,03	0,05
DIPN	0,17	0,14

Tabelle 4-31: Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{Packstoff/Schokolade}}$  für Modellmischung B

Für 3 Substanzen der Modellmischung B wurden ebenfalls Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{Verpackung, Lebensmittel}}$  berechnet. Bei allen 3 untersuchten Lebensmitteln bis auf Spagetti liegt eine stärkere Adsorption durch das Füllgut als durch die Verpackung vor. Bei Spaghetti wird Diphenyloxid stärker in der Verpackung gelöst als im Lebensmittel. Die Werte werden in Tabellen 4-31 bis 4-33 vorgestellt.

	$K_{\text{Testliner/Keks}}$	$K_{\text{Liner/Keks}}$
o-Xylol	0,29	0,22
Dodekan	0,05	0,14
Diphenyloxid	0,20	0,31
DIPN	0,57	0,47

Tabelle 4-32: Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{Packstoff/Keks}}$  für Modellmischung B

	$K_{\text{Testliner/Spaghetti}}$	$K_{\text{Liner/Spaghetti}}$
o-Xylol	0,02	0,01
Dodekan	0,005	0,01
Diphenyloxid	1,00	1,52
DIPN	63,59	51,73

Tabelle 4-33: Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{Packstoff/Spaghetti}}$  für Modellmischung B

Für das in beiden Modellmischungen verwendetet Diphenyloxid wurden die Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{Packstoff, Lebensmittel}}$  verglichen. GZ-Karton und der beschichtete GZ-Karton weisen trotz unterschiedlicher Dicke einen ähnlichen Aufbau wie Testliner und Liner auf. Die Verteilungskoeffizienten sind vergleichbar (vgl. Tab. 4-34).

	$K_{\text{GZ-Karton/LM}}$	$K_{\text{GZ-Karton+PE/LM}}$	$K_{\text{Testliner/LM}}$	$K_{\text{Liner/LM}}$
Schokolade	0,03	0,07	0,03	0,05
Keks	0,14	0,33	0,05	0,14
Spaghetti	0,88	2,01	1,00	1,52

Tabelle 4-34: Vergleich der Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{Packstoff/Lebensmittel}}$  für Diphenyloxid aus zwei Modellmischungen

Unter 5.3 werden diese Verteilungskoeffizienten den berechneten „worst case“ Verteilungskoeffizienten gegenüber gestellt.

## 5 Diskussion

Die Grundlagen des Adsorptionsverhaltens von Zellstoff-basierenden Packstoffen und unterschiedlichen Lebensmitteln für Modellsubstanzen wurden mittels Headspace- Gaschromatographie ermittelt. Dabei wurde die Abnahme der Konzentration einer Substanz in der Luft über der sorbierenden Matrix als Differenzmessung von einer vorgelegten Ausgangskonzentration und der Konzentrationsbestimmung nach dem Sorptionsexperiment ermittelt. Auf diesem Weg konnten Verteilungsgleichgewichte ohne eine direkte Extraktion der komplexen Matrices bestimmt werden. Die Messungen ergaben, dass die Konzentration einer Substanz, bei Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes, proportional zum Partialdruck dieser Substanz in der Luft ist.

Weiterhin wurden mit den Daten folgende Abschätzungen durchgeführt:

- Ermittlung des Verteilungsgleichgewichts von Modellsubstanzen zwischen Packstoff und der Gasphase und Lebensmittel(simulans) und der Gasphase
- Ableitung des Verteilungsgleichgewichts für die Modellsubstanzen zwischen Packstoff und Lebensmittel(simulans) als maximaler denkbarer Stoffübergang für die Praxis
- Vergleich von worst-case Verteilungskoeffizienten aus Headspace-Messungen und Migrationsexperimenten
- Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Verteilungsgleichgewichte, um von Messbedingungen auf reale Bedingungen zurückschließen zu können
- Ermittlung des Einflusses von Wasser auf das Sorptionsverhalten
- Ermittlung der Eignung von Tenax als universelles Lebensmittelsimulans mit "worst-case"-Charakteristik

### 5.1 Adsorptionsverhalten und Verteilungskoeffizienten zwischen Sorbens und Luft

Zur Ermittlung der Adsorptionsisothermen und Verteilungskoeffizienten wurden bei den eingesetzten Modellmischungen nicht alle Substanzen in die Auswertung einbezogen, da bei vielen Modellsubstanzen der Adsorptionseffekt mit der angewendeten Headspace-Methode nicht deutlich nachweisbar war (vgl. Kap. 3.5.3). Für die Substanzen, bei denen der Adsorptionseffekt deutlich nachweisbar war, lassen sich Verteilungsgleichgewichte ableiten und in Form von Henry-Isothermen darstellen, aus denen wiederum die Sorptionskoeffizienten, die Verteilungs-

koeffizienten zwischen Sorbens und Luft, ableiten ließen. Dies war für Modellmischung A Butanol, Hexanal, Butylacrylat, Nonanal und Diphenyloxid und bei Modellmischung B o-Xylol, Dodekan, Diphenyloxid und DIPN. Im Folgenden werden die Adsorptionen und Verteilungskoeffizienten für die verschiedenen Matrices verglichen.

Das in beiden Modellmischungen vorliegende Diphenyloxid ergab bei gleichen Sorbentien, Schokolade, Keks und Spaghetti, absolut betrachtet unterschiedliche Verteilungskoeffizienten. Die Relation der Steigungen der verschiedenen Lebensmittel ist aber miteinander vergleichbar. Wie in Kapitel 4.2.2. (Tab. 4-10) berechnet, unterscheidet sich die Steigung  $m$  und damit auch der Verteilungskoeffizient  $K$  für Diphenyloxid für die eingesetzten Lebensmittel bei der Berechnung der Adsorptionsisothermen aus den zwei Modellmischungen ungefähr um den Faktor 3. Die Unterschiede sind wahrscheinlich auf unterschiedliche Dampfdrücke bei beiden Modellmischungen im GC-Vial-System zurückzuführen. Im Folgenden werden die jeweiligen Ergebnisse nur innerhalb einer Gruppe von Modellsubstanzen betrachtet und verglichen.

Ein Vergleich der Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{Sorbens/Luft}}$  wird in Abbildung 5-1 gegeben und als Rangfolge der abnehmenden Steigung der Isothermen dargestellt.

Verteilungskoeffizienten	Butanol	Hexanal	Butylacrylat	Nonanal	Diphenyloxid
am höchsten	GZ-Karton + PE	Tenax	Spaghetti	Tenax	Schokolade
	GZ-Karton	Schokolade	Tenax	Schokolade	PE-Folie
	Schokolade	PE-Folie	Schokolade	PE-Folie	Tenax
	Spaghetti	Spaghetti	PE-Folie	Spaghetti	Keks
	Tenax	Keks	Keks	Keks	GZ-Karton + PE
	Keks	GZ/GP Karton + PE	GZ-Karton	GZ-Karton + PE	Spaghetti
am niedrigsten	PE-Folie	GZ-Karton	GZ-Karton + PE	GZ-Karton	GZ-Karton

Abbildung 5-1: Reihenfolge abnehmender Steigung der Verteilungskoeffizienten der Substanzen; Betrachtung der Verteilungskoeffizienten zwischen Sorbens und Luft bei 100 °C für Modellmischung A

In Abbildung 5-1 werden - ohne Einheiten zu berücksichtigen - die Werte als Rangfolge der abnehmenden Steigung der Geraden der Adsorptionsisothermen dargestellt. Dabei sind die größten Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{Sorbens/Luft}}$  der jeweiligen Matrix gegen Luft oben in der Tabelle, wie am Beispiel des Tenax für Hexanal und Nonanal erkennbar ist.

Alle Substanzen, bis auf das Butanol, werden von Tenax, PE-Folie und Schokolade stark adsorbiert, gefolgt von Keks und Spaghetti. Die größten Verteilungskoeffizienten gegenüber

dampfförmigen Substanzen haben folglich Tenax, Schokolade und PE-Folie. Die Kartons adsorbieren bis auf das Butanol am wenigsten der eingesetzten Substanzen. Spaghetti adsorbierte Butylacrylat am stärksten.

Tenax eignet sich als Testsimulans für die untersuchten Lebensmittelgruppen, da die untersuchten Substanzen zumeist am stärksten von Tenax adsorbiert werden. Dieser so genannte worst-case steht hier für den maximal möglichen Übergang der Substanzen im Gleichgewicht, der mit einem Adsorbens wie Tenax simuliert werden kann. Der einzig denkbare, extremere Fall, wäre ein Totalübergang der Substanzen in ein Lebensmittel.

Die Grenzen von Tenax als Lebensmittelsimulans liegen in seiner hohen Sorptionskapazität, die zu niedrigen Dampfdrücken im Messsystem führen und somit zu niedrigen nachweisbaren Stoffmengen. Tenax weist nicht immer eine "worst-case"-Charakteristik auf, im Einzelfall adsorbierte zum Beispiel Schokolade größere Mengen der untersuchten Substanzen (vgl. Abb. 5-1), ist aber insgesamt zur Abschätzung des maximal möglichen Übergangs der Substanzen im Gleichgewicht geeignet.

Für die Verteilungskoeffizienten gilt für Hexanal und Nonanal die Rangfolge:

$$K_{\text{Tenax/Luft}} > K_{\text{Schokolade/Luft}} > K_{\text{PE-Folie/Luft}} > K_{\text{Spaghetti/Luft}} > K_{\text{Keks/Luft}} > K_{\text{GZ-Karton + PE/Luft}} > K_{\text{GZ-Karton/Luft}}$$

Bis auf Butanol als leichtflüchtige polare Substanz, ist die Rangfolge auch für Butylacrylat und Diphenyloxid ähnlich. Die Kartons sorbieren am wenigsten, Tenax, Schokolade und PE-Folie am meisten.

Für die Substanzklassen der Aldehyde und Ketone eignet sich Tenax deshalb als Simulans, da es wie der größere Verteilungskoeffizient zeigt, die Modellsubstanzen stärker als bei den untersuchten Lebensmitteln adsorbiert. Somit scheint Tenax als worst-case Simulans geeignet.

Verteilungs- koeffizient	o-Xylol	Dodekan	DPO	DIPN
am höchsten	Spaghetti	Schokolade	Schokolade	Schokolade
	Schokolade	Spaghetti	Keks	Keks
	Keks	Keks	Liner	Testliner
	Testliner	Liner	Testliner	Liner
am niedrigsten	Liner	Testliner	Spaghetti	Spaghetti

Abbildung 5-2: Verteilungskoeffizienten: Reihenfolge abnehmender Steigung der Adsorptionsisothermen der Substanzen; Betrachtung der Verteilungskoeffizienten zwischen Matrix und Luft bei 100 °C für Modellmischung B

Für Modellmischung B ergibt sich für die Verteilungskoeffizienten, wie in Abbildung 5-2 dargestellt, für die höher siedenden Substanzen Diphenyloxid (DPO) und DIPN die Reihenfolge

$$K_{\text{Schokolade/Luft}} > K_{\text{Keks/Luft}} > K_{\text{Liner/Luft}} \approx K_{\text{Testliner/Luft}} > K_{\text{Spaghetti/Luft}}$$

Bis auf Spaghetti als Sorbens ergibt sich die gleiche Rangfolge für die Verteilungskoeffizienten bei o-Xylol und Dodekan.

### 5.1.1 Mögliche Fehlerquellen der Messmethode

Eine mögliche Fehlerquelle bei der Bestimmung der Adsorption war zum Beispiel bei vereinzelt Materialien eine geringe Ausgangskonzentrationen von Nonanal in Karton vor dem Sorptionsexperiment. Dies kann zu einem Berechnungsfehler führen, da nur eine gemittelte Ausgangskonzentration subtrahiert und nicht jeder Kartonstreifen einzeln untersucht wurde.

Die Berechnung der Konzentration in einer definierten Matrix wurde mit der Gradensteigung durch den Nullpunkt vorgenommen, so dass eine Verschiebung einiger Werte vorliegt, wenn die Gerade nicht durch den Ursprung führte. Der Fehlerwert pflanzt sich fort, so dass eine Streuung um den Faktor 1,5 betragen kann. Ein Fehler vom Faktor 1,5 ist kein extrem großer Fehler, da es um die Größenordnung und Bereiche bei der Ermittlung der Verteilungskoeffizienten geht. Hier geht es um Skalierungsfaktoren, ob also ein Verteilungskoeffizient unter 1 oder im Bereich um 1, bei 10 oder 100 liegt.

Da Headspace-Geräte typischerweise eine unterschiedliche Performance haben, können Abweichungen über einen größeren Zeitraum betrachtet vorliegen. Die absoluten Flächen waren aber gut vergleichbar (vgl. Kap. 3.5.3). Weiterhin wurden bei jeder Messung immer Standards mit analysiert und die Messwerte auf diese Standards bezogen.

Weitere mögliche Fehlerquellen sind die Flüchtigkeit der Substanzen. Hier können Fehler bei der Herstellung der Standards und der Dotierung erfolgen. Der Vereinfachung halber konnte nicht jedes Vialvolumen ermittelt werden, das Volumen der Vials wurde gemittelt und als Mittelwert für die Berechnungen verwendet. Auch die Berechnung des Volumens der Faser weist einen Fehler aus: hier wurde mit dem effektivem Volumen ohne Berücksichtigung von Poren gerechnet. Bei flüssigen Sorbentien wurde der Dampfdruck im Messsystemsignifikant erhöht, so dass die Daten nicht mehr mit den vorgelegten Modellsubstanzen ohne adsorbierende Matrix vergleichbar waren. Für flüssige Sorbentien ist diese Methode nicht geeignet. Die entsprechenden Messungen wurden verworfen. Bei Substanzen mit einem niedrigen Dampfdruck oder Sorbentien mit sehr hoher Sorptionskapazität, wie Tenax, war zum Teil die Nachweisgrenze der Methode erreicht. Für weniger flüchtige Substanzen können Verteilungskoeffizienten auch mit anderen Methoden, wie der Extraktion oder durch Thermodesorption, ermittelt werden.

## 5.2 Verteilungskoeffizienten zwischen Packstoffen und Lebensmitteln

Der Verteilungskoeffizient  $K_{\text{Packstoff, Lebensmittel}}$  soll zur Abschätzung des maximal möglichen Übergangs von Substanzen von der Verpackung ins Lebensmittel und zur Vorhersage des Migrationsverhaltens von Modellsubstanzen genutzt werden und wird hier aus dem Verhältnis der Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{Packstoff/Luft}}$  zu  $K_{\text{Lebensmittel/Luft}}$  im thermodynamischen Gleichgewicht abgeleitet:

$$K_{\text{Packstoff, Lebensmittel}} = \frac{K_{\text{Packstoff, Luft}}}{K_{\text{Lebensmittel, Luft}}} \quad \text{Gleichung 5-1}$$

$K_{\text{Packstoff, Lebensmittel}}$  = Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen Karton und Lebensmittelsimulans

$K_{\text{Packstoff, Luft}}$  = Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen Packstoff und Luft

$K_{\text{Lebensmittel, Luft}}$  = Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen Lebensmittel und Luft

Sind die Zusammenhänge zwischen der Konzentration im Packstoff und Verteilungsverhalten bei definierte Bedingungen (z.B. Temperatur, Lagerbedingungen) bekannt, bietet sich damit ein Ansatzpunkt, den maximal möglichen Stofftransport aus einem Packstoff in ein Lebensmittel abzuschätzen: Der Verteilungskoeffizient  $K_{\text{Packstoff/Lebensmittel}}$  ermöglicht eine einfache Berechnung und Abschätzung der höchst möglichen Adsorption über das Verteilungsgleichgewicht.

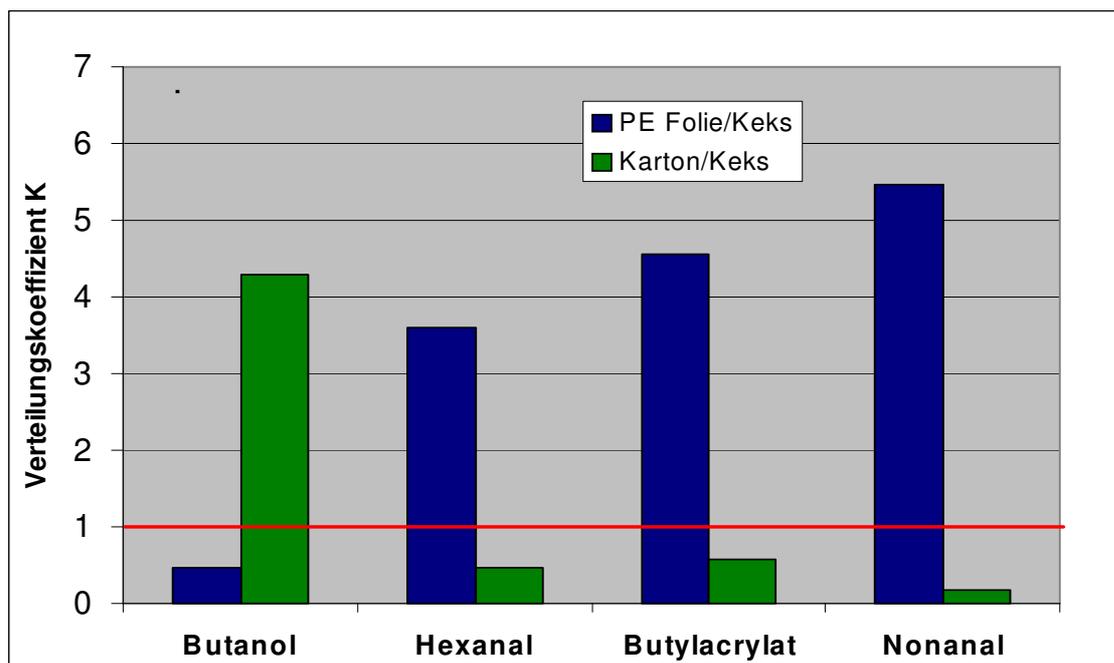


Abbildung 5-3: Berechnete Verteilungskoeffizienten für zwei Packstoffstypen mit dem Lebensmittel Keks

In Abbildung 5-3 werden Verteilungskoeffizienten für Karton und PE-Folie als Packstoff für das Testlebensmittel Keks verglichen.

Ist dieses Verhältnis kleiner 1, löst sich die Substanz bevorzugt im Lebensmittel. Ist der Verteilungskoeffizient größer 1, wird die Substanz bevorzugt vom Packstoff adsorbiert.

Die Verteilungskoeffizienten für das in Abbildung 5-3 dargestellte System, PE-Folie und Keks, lagen für die dargestellten Substanzen deutlich über 1, außer für Butanol. Folglich wurden

Hexanal, Nonanal und Butylacrylat bevorzugt von der PE-Folie adsorbiert, Butanol im System PE-Folie/Keks aber bevorzugt vom Lebensmittel Keks. Für das System Karton/Keks verhielt es sich umgekehrt. Butanol wurde bevorzugt vom Karton adsorbiert, aber Hexanal, Nonanal und Butylacrylat bevorzugt vom Lebensmittel (Keks).

### 5.3 Worst-case-Abschätzungen

Der Verteilungskoeffizient  $K_{\text{Packstoff/Lebensmittel}}$  wurde über das Verhältnis der Konzentration  $c_{\text{Packstoff}}$  und  $c_{\text{Lebensmittel}}$  gebildet. Sollten keine Verteilungskoeffizienten für  $K_{\text{Lebensmittel/Luft}}$  vorliegen, kann auch eine Abschätzung über die Verteilungskoeffizienten für  $K_{\text{Packstoff/Luft}}$  vorgenommen werden.

In diesem Fall kann der Verteilungskoeffizient als Worst-case abgeschätzt werden [Franz 2002], wenn bekannt ist welche Menge einer Substanz im gesamten System vorliegt:

$$K_{\text{Packstoff, Lebensmittel}} = \frac{c_{\text{Packstoff}, \infty}}{c_{\text{Lebensmittel}, \infty}} = \frac{c_{\text{Packstoff}, \infty}}{\left[ (c_0 - c_{\text{Packstoff}, \infty}) * m_{\text{Packstoff}} \right] m_{\text{Lebensmittel}}} \quad \text{Gleichung 5-2}$$

$K_{\text{Packstoff, Lebensmittel}}$  = Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen Packstoff und Lebensmittel

$c_0$  = Ausgangskonzentration einer Substanz

$c_{\text{Packstoff}, \infty}$  = Konzentration einer Substanz im Packstoff

$m_{\text{Packstoff}}$  = Masse des Packstoffs im System

$m_{\text{Lebensmittel}}$  = Masse des Lebensmittels oder Lebensmittelsimulans (Tenax) im System

Nach Gleichung 5-2 wird im worst-case Fall die Konzentration von Substanzen berechnet, die der Packstoff aufnimmt und angenommen, dass die gesamte verbleibende Menge an Substanzen vom Lebensmittel aufgenommen wird. Die berechneten Werte ähneln sich sehr stark, da - wie in Gleichung 5-2 ersichtlich - sich lediglich die Werte für den Packstoff und die Einwaagen ändern, aber  $c_{\text{Lebensmittel}, \infty}$  in dieser Formel nicht in die Berechnung einfließt. Die Einwaagen waren aber nahezu identisch und unterscheiden sich nur in der 3. oder 4. Nachkommastelle. Deshalb werden die worst-case Berechnungen nur nach Packstofftyp unterschieden. Die Werte der Verteilungskoeffizienten sind folglich für die unterschiedlichen Lebensmittel gleich (vgl. Gleichung 5-2).

Im Folgenden werden sowohl für Modellmischung A wie für Modellmischung B Verteilungskoeffizienten zwischen Packstoff und Lebensmittel mit worst-case Berechnungen verglichen. Dabei werden Daten die anhand von Gleichung 5-1 ermittelt wurden (Messwerte: Verteilungskoeffizienten für Packstoffe und Lebensmittel) mit denen nach Gleichung 5-2 berechneten (Messwerte: nur Verteilungskoeffizienten für Packstoffe) verglichen. Für beide Berechnungen wurden die Daten mit der Headspace-Methode ermittelt.

Die worst-case Abschätzungen wurden über den angegebenen Konzentrationsbereich gemittelt und mit Verteilungskoeffizienten aus den Adsorptionsisothermen nach Gleichung 5-1 verglichen (vgl. Tab. 5-1 bis 5-5). Die in den Tabellen 5-4 und 5-5 berechneten Daten für Modellmischung B sind notwendig, um mit den Ergebnissen der Migrationsmessungen von Franz [2002/B] im weiteren Teil der Diskussion zu vergleichen.

Wie in Tabelle 5-1 für PE-Folie als Packstoff dargestellt, wird die worst-case Abschätzung wie sich aus Gleichung 5-2 ergibt nur für einen Verpackungstyp unabhängig vom Lebensmittel getroffen. Bei der Berechnung nach Gleichung 5-1 werden aber für jeden Packstoff die spezifischen Lebensmittel in die Betrachtung einbezogen. Übereinstimmungen sind in den Tabellen grün markiert.

<b>K<sub>Folie/Lebensmittel</sub></b>	Verteilungskoeffizienten				
	Worst-case Abschätzung nach Gleichung 5-2	nach Gleichung 5-1			
<b>C<sub>0</sub></b>	1-27 µg/g	Folie/ Schokolade	Folie/ Kekse	Folie/ Spaghetti	Folie/Tenax
Butanol	0,13 ± 0,06	0,12	0,47	0,12	0,36
Hexanal	1,04 ± 0,12	0,92	3,60	1,62	0,51
Butylacrylat	0,67 ± 0,05	0,77	4,56	0,20	0,29
Nonanal	4,23 ± 1,12	0,96	5,46	3,65	0,47
Diphenyloxid	2,54 ± 1,85	0,53	2,54	15,53	1,37

Tabelle 5-1: Worst-case Berechnung und Verteilungskoeffizienten zwischen PE-Folie und Lebensmitteln für Modellmischung A

Schokolade und Spaghetti haben Verteilungskoeffizienten über die Headspace-Methode, die gut mit dem Bereich der worst-case Abschätzung von 5,5-27 µg/g für GZ-Karton übereinstimmen (vgl. Tab. 5-2).

<b>K<sub>GZ-Karton/Lebensm.</sub></b>	Verteilungskoeffizienten				
	Worst-case Abschätzung nach Gleichung 5-2	nach Gleichung 5-1			
<b>C<sub>0</sub></b>	5,5-27 µg/g	GZ-Karton/ Schokolade	GZ-Karton/ Kekse	GZ-Karton/ Spaghetti	GZ-Karton/ Tenax
Butanol	1,05 ± 0,06	1,12	4,29	1,12	3,32
Hexanal	0,13 ± 0,01	0,12	0,47	0,21	0,07
Butylacrylat	0,09 ± 0,01	0,10	0,59	0,03	0,04
Nonanal	0,13 ± 0,05	0,03	0,18	0,12	0,02
Diphenyloxid	0,62 ± 0,04	0,03	0,14	0,88	0,08

Tabelle 5-2: Worst-case Berechnung und Verteilungskoeffizienten zwischen GZ-Karton und Lebensmittel für Modellmischung A

Die Werte für Hexanal, Butylacrylat und Nonanal korrelieren gut mit Schokolade und Spaghetti. Zum Vergleich sind die Werte für Tenax-Messungen mit aufgetragen, die aber niedriger liegen als die anderen Werte und für eine einfache worst-case Betrachtung über die Headspace-Methode als maximal möglichen Übergang nicht geeignet scheinen. Ähnlich verhält es sich mit

dem beschichteten GZ-Karton. Bei Butanol korrelieren die worst-case Abschätzung mit dem Werten von Schokolade und Spaghetti, bei Hexanal, Butylacrylat und Nonanal mit der Schokolade. Weitere Ergebnisse finden sich im Anhang unter 7.3.5.

<b>K<sub>GZ-Karton+PE/LM</sub></b>	Verteilungskoeffizienten				
	Worst-case Abschätzung nach Gleichung 5-2	nach Gleichung 5-1			
$C_0$	5,5-27 µg/g	GZ-Karton+PE/ Schokolade	GZ-Karton+PE/ Keks	GZ-Karton+PE/ Spaghetti	GZ-Karton+PE/ Tenax
Butanol	1,16 ± 0,15	1,13	4,37	1,14	3,38
Hexanal	0,22 ± 0,07	0,21	0,84	0,38	0,12
Butylacrylat	0,18 ± 0,02	0,10	0,56	0,03	0,04
Nonanal	0,35 ± 0,05	0,09	0,49	0,33	0,04
Diphenyloxid	1,48 ± 0,25	0,07	0,33	2,01	0,18

Tabelle 5-3: Worst-case Berechnung und Verteilungskoeffizienten zwischen P- beschichtetem GZ-Karton und Lebensmitteln für Modellmischung A

Wie in den Tabellen 5-1 bis 5-3 dargestellt, findet man in den meisten Fällen eine gute Übereinstimmung der worst-case Abschätzung der Verteilungskoeffizienten für höhere Konzentrationen mit den ermittelten Verteilungskoeffizienten. In nahezu allen Fällen liegen die Verteilungskoeffizienten einheitlich aus beiden Rechenverfahren entweder über 1 oder unter 1. In wenigen Fällen liegen die worst-case Verteilungskoeffizienten der worst-case Methode über 1 und für die mit Gleichung 5-1 berechneten Verteilungskoeffizienten unter 1, wie beispielsweise in Tabelle 5-3 für Diphenyloxid.

Im Folgenden werden worst-case Berechnungen und Verteilungskoeffizienten der Modellmischung B miteinander verglichen.

Wie bereits geschildert, werden bei der worst-case Berechnung neben den Messwerten für den jeweiligen Packstoff nur die Einwaage von Packstoff und Lebensmittel in der Formel berücksichtigt. Deshalb sind die Werte für Keks und Spaghetti fast identisch mit denen von Schokolade. In den Tabellen 5-4 und 5-5 werden gemittelte Werte für die Packstoffe Testliner und Liner mit Verteilungskoeffizienten aus Headspace Messungen verglichen.

<b>K<sub>Testliner/Lebensm.</sub></b>	Verteilungskoeffizienten			
	Worst-case Abschätzung nach Gleichung 5-2	nach Gleichung 5-1		
$C_0$	5-75 µg/g	Testliner/ Schokolade	Testliner/ Keks	Testliner/ Spaghetti
O-Xylol	0,06 ± 0,07	0,03	0,29	0,02
Dodekan	0,03 ± 0,04	0,004	0,047	0,005
Diphenyloxid	6,44 ± 1,83	0,03	0,20	1,00
DIPN	9,55 ± 0,61	0,17	0,57	63,59

Tabelle 5-4: Worst-case Berechnung (Mittelwert mit Standardabweichung) im Vergleich zu Verteilungskoeffizienten zwischen Testliner und Lebensmitteln für Modellmischung B

Die worst-case Verteilungskoeffizienten liegen für Testliner bis auf die Werte für o-Xylol und Dodekan immer über den mit der Headspace-Methode ermittelten Werten für Verteilungskoeffizienten zwischen Testliner und Lebensmitteln (vgl. Tab 5-4).

Für die worst-case Verteilungskoeffizienten zwischen Liner und Lebensmittel sind die Werte für o-Xylol und Dodekan ähnlich den über die Headspace-Methode ermittelten Verteilungskoeffizienten, bei den schwerer flüchtigen Substanzen Diphenyloxid und DIPN liegen sie immer über den mit der Headspace-Methode ermittelten Werten für Verteilungskoeffizienten (vgl. Tab. 5-5).

<b>K<sub>Liner/Lebensmittel</sub></b>	Verteilungskoeffizienten			
	Worst-case Abschätzung nach Gleichung 5-2	nach Gleichung 5-1		
<b>c<sub>0</sub></b>	5-75 µg/g	Liner/ Schokolade	Liner/ Keks	Liner/ Spaghetti
O-Xylol	0,04 ± 0,02	0,02	0,22	0,01
Dodekan	0,10 ± 0,01	0,013	0,141	0,014
Diphenyloxid	5,57 ± 1,59	0,05	0,31	1,52
DIPN	4,85 ± 0,38	0,14	0,47	51,73

Tabelle 5-5: Worst-case Berechnung (Mittelwert mit Standardabweichung) im Vergleich zu Verteilungskoeffizienten zwischen Liner und Lebensmitteln für Modellmischung B

#### 5.4 Vergleich von Worst-case Verteilungskoeffizienten aus Headspace-Messungen und Migrationsexperimenten

Aus thermodynamischen Erwägungen ist die dargestellte Methode der Ermittlung der Verteilungskoeffizienten ableitbar, aber nicht direkt verifizierbar. Deshalb wurden die ermittelten und berechneten Verteilungskoeffizienten aus dieser Untersuchung mit Verteilungskoeffizienten aus Migrationsmessungen von Franz [2002/B] in Tabellen 5- 6 bis 5-11 verglichen. Dabei wurden Werte, die über Verteilungskoeffizienten ermittelt wurden und Migrationswerten von Franz [2002/B] ähnlich sind, für jede Substanz betrachtet grün hervorgehoben. Die in Tabelle 5-6 rot markierten Werte stellen kritische Fälle dar, bei denen mit der Headspace-Methode eine Adsorption an Packstoff und mit der Migrationsmethode eine Adsorption im Lebensmittel abgeschätzt wurde. Diese Werte werden im Anschluss an Tabelle 5-11 besprochen. Ebenso werden die in den Tabellen 5- 6 bis 5-11 gelb markierten Werte im Anschluss besprochen, bei denen die mit der Headspace-Methode ermittelten Werte strengere Ergebnisse als die Migrationwerte ergeben.

Testliner/ Nudeln	Verteilungskoeffizienten für Testliner bei 100 °C			
	Sorptionsexperiment mit Headspace-GC		Migrationsexperiment mit Extraktion	
Berechnung mit	Gleichung 5-1	Gleichung 5-2	Gleichung 5-2	
Sorbens	Nudeln ohne Ei		Nudeln mit Ei	Tenax Migrat
O-Xylol	0,02	0,1	3,0	3,0
Dodekan	0,005	0,03	0,6	0,6
Diphenyloxid	1,0	6,4	1,5	1,5
DIPN	63,6	9,6	0,1	0,1
<b>Quelle</b>	diese Arbeit		[Franz 2002/B]	

Tabelle 5-6: Gegenüberstellung der Verteilungskoeffizienten berechnet aus Headspace-Messungen und aus Extraktionen für Nudeln und Testliner bei 100 °C

Bei Testliner und Nudeln liegen die Verteilungskoeffizienten für 100 °C für o-Xylol und Dodekan in dieser Arbeit unter den Werten aus Migrationsmessungen, aber für Diphenyloxid und DIPN im Bereich oder über den Migrationswerten. Für DIPN liegen die mit der Headspace Methode gefundenen Werte deutlich über den Migrationswerten. Bei Diphenyloxid liegt eine gute Übereinstimmung zwischen der Headspace-Methode und den Migrationswerten vor (vgl. Tab. 5-6).

Für die Packstoffe wurden auch bei 40 °C Verteilungskoeffizienten von Substanzen zwischen Packstoff und Luft gemessen. In Europa wird eine Lagerung bei 40 °C auch als extreme Testbedingung zur Abschätzung der Migration bei Raumtemperatur-Lagerung angenommen [Richtlinie 97/48/EG]. Diese Werte wurden für worst-case Berechnungen verwendet. Da für Lebensmittel hier keine Werte vorliegen, konnte für Berechnungen aus tatsächlichen Messungen mit der Headspace-Methode nur der 100 °C-Wert herangezogen werden. Diese Werte wurden aber nicht den Daten für 50 °C von Franz [2002/B] gegenübergestellt. In Tabellen 5-7, 5-9 und 5-11 fehlen also die mit der Headspace-Methode abgeschätzten Verteilungskoeffizienten für Packstoff und Lebensmittel.

Bei dem Vergleich der Verteilungskoeffizienten aus Sorptions- und Migrationsexperimenten für Testliner und Nudeln wurden sehr gute Übereinstimmungen (Standardabweichung von 0,25 bis 3,5) der mit beiden Methoden ermittelten Verteilungskoeffizienten für alle vier untersuchten Substanzen gefunden, wie in Tabelle 5-7 als Markierung ersichtlich.

Testliner/ Nudeln	Verteilungskoeffizienten für Testliner bei 40/50 °C			
	Sorptionsexperiment mit Headspace-GC bei 40 °C		Migrationsexperiment mit Extraktion bei 50 °C	
Berechnung mit	Gleichung 5-1	Gleichung 5-2	Gleichung 5-2	
Sorbens	Nudeln ohne Ei		Nudeln mit Ei	Tenax Migrat
O-Xylol	-	2,4	3,0	5,0
Dodekan	-	0,3	0,6	0,8
Diphenyloxid	-	7,8	1,5	1,9
DIPN	-	0,6	0,1	0,4
<b>Quelle</b>	diese Arbeit		[Franz 2002/B]	

Tabelle 5-7: Gegenüberstellung der Verteilungskoeffizienten berechnet aus Headspace-Messungen und aus Extraktionen für Nudeln und Testliner in Annäherung an EU-Raumtemperatur-Testbedingungen

Für in Liner verpackte Nudeln ist lediglich die DIPN-Berechnung mit der Headspace-Methode höher als die Migrationswerte (vgl. Tab. 5-8). Die Extraktion der Nudeln liefert für die anderen drei untersuchten Substanzen viel höhere Werte als mit der Headspace-Methode ermittelte Werte. Lediglich für DIPN stimmen worst-case Verteilungskoeffizienten und der Migrationswert aus der Extraktion der Nudeln überein.

Die in Tabelle 5-8 vorgestellten Werte für 100 °C bei der Extraktion des Tenax [Franz 2002/B] lagen alle bei Null, was nicht realistisch erscheint und wahrscheinlich auf einen Messfehler zurückzuführen ist. Diese Werte wurden nicht in den Vergleich einbezogen.

Liner/ Nudeln	Verteilungskoeffizienten für Liner bei 100 °C			
	Sorptionsexperiment mit Headspace-GC		Migrationsexperiment mit Extraktion	
Berechnung mit	Gleichung 5-1	Gleichung 5-2	Gleichung 5-2	
Sorbens	Nudeln ohne Ei		Nudeln mit Ei	Tenax Migrat
O-Xylol	0,01	0,04	3,2	0,0
Dodekan	0,01	0,1	9,2	0,0
Diphenyloxid	1,5	5,6	15,3	0,0
DIPN	51,7	4,8	4,9	0,0
<b>Quelle</b>	diese Arbeit		[Franz 2002/B]	

Tabelle 5-8: Gegenüberstellung der Verteilungskoeffizienten berechnet aus Headspace-Messungen und aus Extraktionen für Nudeln und Liner bei 100 °C

Tabelle 5-9 stellt die Verteilungskoeffizienten und Migration bei 40 bzw. 50 °C vor. Hier liegen für Dodekan und DIPN die Werte der worst-case Berechnungen unter den Werten für die Extraktionen des Tenax-Migrats und für o-Xylol und Diphenyloxid liegen sie in einem ähnlichen Bereich.

Liner/ Nudeln	Verteilungskoeffizienten für Liner bei 40/50 °C			
	Sorptionsexperiment mit Headspace-GC bei 40 °C		Migrationsexperiment mit Extraktion bei 50 °C	
Berechnung mit	Gleichung 5-1	Gleichung 5-2	Gleichung 5-2	
Sorbens	Nudeln ohne Ei		Nudeln mit Ei	Tenax Migrat
O-Xylol	-	2,6	6,8	1,2
Dodekan	-	0,4	16,4	1,3
Diphenyloxid	-	4,4	27,2	1,1
DIPN	-	0,2	4,8	1,2
<b>Quelle</b>	diese Arbeit		[Franz 2002/B]	

Tabelle 5-9: Gegenüberstellung Verteilungskoeffizienten berechnet aus Headspace-Messungen und aus Extraktionen für Nudeln und Liner in Annäherung an EU-Raumtemperatur-Testbedingungen

Liner/ Keks	Verteilungskoeffizienten für Liner bei 100 °C			
	Sorptionsexperiment mit Headspace-GC des Liners		Migrationsexperiment mit Extraktion des Liner 2	
Berechnung mit	Gleichung 5-1	Gleichung 5-2	Gleichung 5-2	
Sorbens	Keks		Butterkeks	Tenax Migrat
O-Xylol	0,2	0,04	4,5	45,0
Dodekan	0,1	0,1	1,7	4,2
Diphenyloxid	0,3	5,6	5,4	3,0
DIPN	0,5	4,9	6,8	5,4
<b>Quelle</b>	diese Arbeit		[Franz 2002/B]	

Tabelle 5-10: Gegenüberstellung der Verteilungskoeffizienten berechnet aus Headspace-Messungen und aus Extraktionen für Keks und Liner bei 100 °C

Für Keks sind die Werte für Diphenyloxid und DIPN bei der Worst-case Berechnung bei 100 °C vergleichbar den Migrationswerten aus der Extraktion von Keks, sowohl für die Extraktion des Keks wie die Tenax-Extraktion (vgl. Tab. 5- 10). Die Werte für o-Xylol und Diphenyloxid aus der worst-case Abschätzung der Headspace-Methode und ein Wert der Headspace-Methode für Dodekan sind strenger, da  $K < 1$  ist und eine Adsorption im Lebensmittel erwarten lässt.

Für 40 bzw. 50 °C sind die Werte für o-Xylol und Diphenyloxid aus der worst-case Abschätzung der Headspace-Methode vergleichbar den gefundenen Migrationswerten (vgl. Tab 5-11). Für Dodekan und DIPN sind die worst-case Berechnungen mit der Headspace-Methode strenger, da sie eine Adsorption im Lebensmittel erwarten lassen.

Liner/ Kekse	Verteilungskoeffizienten für Liner bei 40/50 °C			
	Sorptionsexperiment des Liners bei 40 °C mit Headspace-GC		Migrationsexperiment des Liner 2 bei 50 °C mit Extraktion	
Berechnung mit	Gleichung 5-1	Gleichung 5-2	Gleichung 5-2	
Sorbens	Keks		Butterkeks	Tenax Migrat
O-Xylol	-	2,6	56,0	1,2
Dodekan	-	0,4	3,8	1,3
Diphenyloxid	-	4,4	5,5	1,1
DIPN	-	0,2	3,2	1,2
<b>Quelle</b>	diese Arbeit		[Franz 2002/B]	

Tabelle 5-11: Gegenüberstellung der Verteilungskoeffizienten berechnet aus Headspace-Messungen und aus Extraktionen für Kekse und Liner in Annäherung an EU-Raumtemperaturbedingungen

Betrachtet man jetzt noch den Fall, wo mit der Headspace-Methode ein Wert von  $K > 1$  und bei der Migration von  $K < 1$  gefunden wurde, so liegen für alle Untersuchungen nur ein Fall vor, der in Tabelle 5-6 rot markiert ist: für DIPN bei 100 °C. Hier soll DIPN mit  $K > 1$  (63,6 bzw. 9,6) im Packstoff vorliegen, während der Migrationswert mit  $K < 1$  (0,1 bzw. 0,1) das Gegenteil aussagt: hiernach wäre die Konzentration von DIPN im Gleichgewicht im untersuchten Lebensmittel größer als im Packstoff. Für alle anderen Fälle liegen bei Betrachtung der Headspace-worst-case-Verteilungskoeffizienten in den Tabellen 5-6 bis 5-11 (gelb markiert), die Werte eher unter 1. Es liegt also eine strengere Abschätzung im Bezug auf einen möglichen Übergang mit der Headspace-Methode als über die Migrationsexperimente vor. Die Headspace-Methodik ließe erwarten, dass sich die Substanzen bevorzugt im Packstoff lösen, die Migration beweist das Gegenteil.

Bei der Betrachtung der Werte für 100 °C in den Tabellen 5-6, 5-8 und 5-10 ergeben sich am ehesten noch Übereinstimmungen der Headspace-Methode mit der Migrationsmethode für die schwerer flüchtigen Substanzen Diphenyloxid und DIPN. Die leichterflüchtigen Substanzen wie o-Xylol und Dodekan können besser bei Betrachtung der Werte für 40 °C abgeschätzt werden.

Damit kann die Headspace-Methodik zur Ermittlung von Verteilungskoeffizienten als Anhaltspunkt für das Abschätzen von Gleichgewichten dienen, jedoch keine exakten Werte liefern und nur als Skalierungsfaktor dienen. Ein Fehler dieses Vergleichs ist die Temperatur bei der Ermittlung der Verteilungskoeffizienten mit der Headspace-Methode. Die Temperatur der HS-Methode lag bei 100 °C die der Migration bei 50 °C. Für die reine Betrachtung der Packstoffe mit der Berechnung nach Gleichung 5-2 als worst-case Fall konnten aber auch Messungen bei 40 °C verglichen werden. Die vier verschiedenen methodischen Ansätze sind aber nur bedingt vergleichbar.

Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die worst-case Berechnung laut Franz [2002/B] für unausgeglichene Massenbilanzen vorgenommen wurde, also wahrscheinlich zu hohe Werte für die Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{Packstoff/Lebensmittel}}$  liefert.

Ein hoher Verteilungskoeffizient deutet auf eine höhere, bevorzugte Adsorption im Packstoff, niedrigere Verteilungskoeffizienten, wie mit der HS-Methode nach Gleichung 5-2 ermittelt, sind also zu Recht als worst-case Abschätzungen zu betrachten, da sie eher eine Adsorption im Lebensmittel erwarten lassen. In der Realität wird selbst während einer langen Lagerzeit des Lebensmittels dieses Verteilungsgleichgewicht häufig nicht erreicht und daher stellt der Verteilungskoeffizient eine worst-case Abschätzung dar. Diese Werte stellen folglich eine Überschätzung und damit einen Sicherheitsfaktor dar, aber eine realistischere Abschätzung als die Berechnung mit dem Totalübergang von Substanzen ins Lebensmittel.

### 5.5 Abschätzung von Verteilungskoeffizienten für Raumtemperaturbedingungen

Die Temperaturabhängigkeit der Verteilungskoeffizienten konnte, wie in Kapitel 4.2.4 gezeigt wurde, über einen Arrhenius-Ansatz dargestellt werden. Aus den Messungen der Adsorption bei verschiedenen Temperaturen wurde Extrapolationen der Kurven der Verteilungskoeffizienten für jede Substanz und Matrix für Raumtemperatur vorgenommen. Damit wurden reale Lagerbedingungen von Lebensmitteln, bei denen später die Migration stattfinden wird berücksichtigt. Die Verteilungskoeffizienten steigen bei sinkender Temperatur. Bei geringerer Temperatur befindet sich im Gleichgewicht somit eine höhere Konzentration in einem Packstoff als im darüber liegenden Dampfraum. Prinzipiell lässt sich mit den ermittelten Kurven bei bekannter Ausgangskonzentration in einem Packstoff der Übergang auf ein Lebensmittel abschätzen. Bei bekannter Konzentration im Packstoff kann die daraus resultierende Luftkonzentration und damit ein möglicher Übergang ins Lebensmittel bei Raumtemperatur abgeschätzt werden, wie in Kapitel 4.2.4 geschildert.

K	Berechnung der Verteilungskoeffizienten für 23 °C			
	PE-Folie/Luft	GZ-Karton/Luft	GZ-Karton + PE/ Luft	Tenax/Luft
Butanol	115	601	628	780
Hexanal	292	58	135	1510
Butylacrylat	945	148	119	16469
Nonanal	13725	905	913	1335

Tabelle 5-12: Berechnung von Verteilungskoeffizienten für Raumtemperatur mittels der Fitfunktion für Gleichung 4-8 für Modellmischung A

	$K_{\text{GZ-Karton/Luft}}$	$m_{\text{GZ-Karton/Luft}}$ [ml/g]
	Verteilungskoeffizienten für 23 °C	Umrechnung in ml/g (x Dicke/Flächengewicht)
<b>Butanol</b>	601	730
<b>Hexanal</b>	58	70
<b>Butylacrylat</b>	148	179
<b>Nonanal</b>	905	1100

Tabelle 5-13: Umrechnung des dimensionslosen Verteilungskoeffizienten in ml/g

Nach Umrechnung des dimensionslosen Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{GZ-Karton/Luft}}$  für 23 °C aus Tabelle 5-12 in die entsprechende Einheiten über das Flächengewicht und die Dicke des GZ-Kartons, kann man nun Luftkonzentrationen der untersuchten Modellsubstanzen im Gleichgewicht für bestimmte Ausgangskonzentrationen im Karton über die Steigung in Abbildung 5-4 grafisch ablesen.

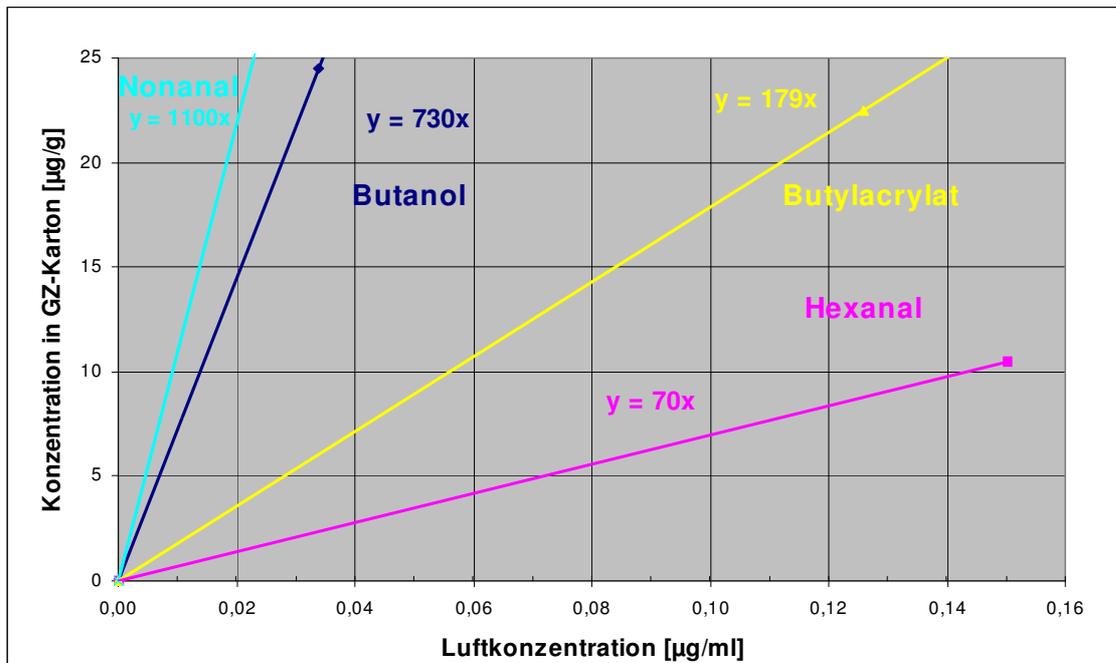


Abbildung 5-4: Adsorptionsisotherme für GZ-Karton bei 23 °C, berechnet nach Gleichung 4-8

In Abbildung 5-4 sind die entsprechenden Kurven dargestellt. Hier kann man bei gegebener Konzentration in einer Matrix, hier GZ-Karton, abschätzen, wie viel sich bei Raumtemperatur in der Gasphase über dem Packstoff befindet. Die Aufnahme in ein Lebensmittel hängt aber wiederum von der Art des Lebensmittels ab. Je höher der Fettanteil der Lebensmittel desto mehr Hexanal wird beispielsweise adsorbiert. Die Extrapolation lässt sich grundsätzlich nutzen, um über die Luftkonzentration einen maximal möglichen Übergang bei Raumtemperatur abzuschätzen.

In Tabelle 5-14 und Abbildung 5-5 werden die für Raumtemperatur nach Gleichung 4-8 berechneten Verteilungskoeffizienten und Kurven zur Abschätzung der Luftkonzentration bei gegebener Ausgangskonzentration in Testliner oder Liner für o-Xylol vorgestellt.

Berechnung des Verteilungskoeffizienten für 23 °C		
<b>o-Xylol</b>	<b>K</b>	<b>m [ml/g]</b>
Testliner/Luft	178	243
Liner/Luft	392	488

Tabelle 5-14: Berechnung von Verteilungskoeffizienten für Raumtemperatur mittels exponentieller Fitfunktionen für o-Xylol aus Modellmischung B und Umrechnung in ml/g

Die Umrechnung des dimensionslosen Verteilungskoeffizienten in eine Gradensteigung erfolgt analog über das Flächengewicht und die Dicke der eingesetzten Materialien.

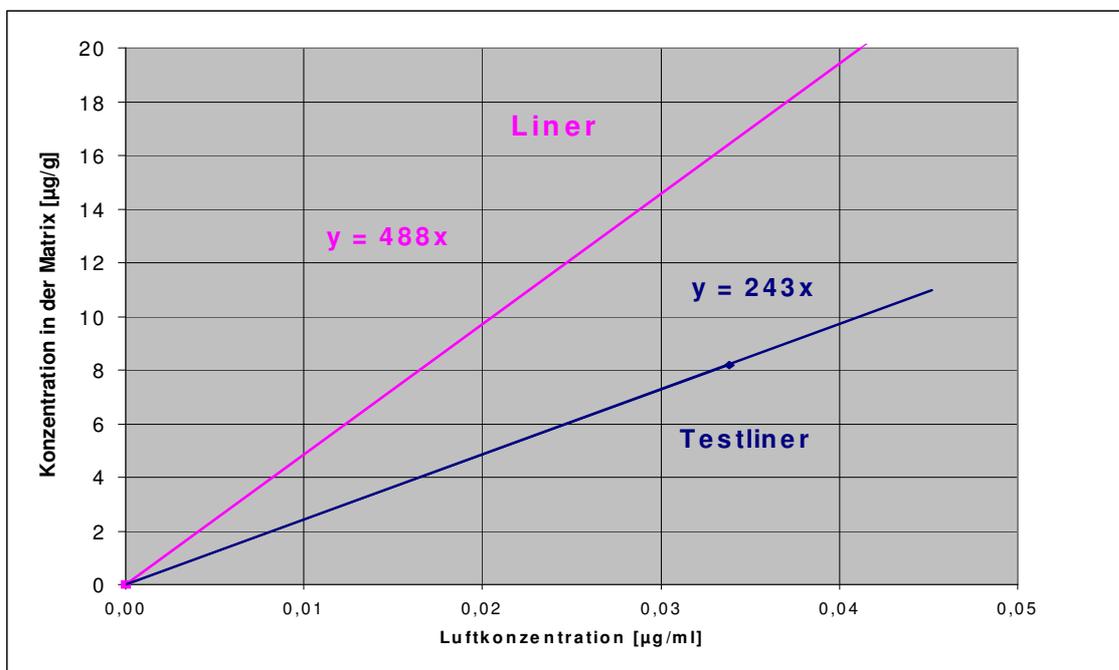


Abbildung 5-5: Adsorptionsisotherme für o-Xylol bei 23 °C, berechnet nach Gleichung 4-8

Da bei Modellmischung B nur für o-Xylol eine Abschätzung berechnet werden konnte, sind anders als in Abbildung 5-4 in Abbildung 5-5 beide untersuchten Packstoffe dargestellt. Auch hier kann man bei gegebener Konzentration in einer Matrix abschätzen, wie viel sich bei Raumtemperatur in der Gasphase über dem Packstoff befindet und folglich den maximal möglichen Übergang abschätzen.

## 5.6 Vergleich von Headspace-Verteilungskoeffizienten und Literaturwerten

Im Folgenden werden einige der ermittelten und berechneten Verteilungskoeffizienten mit Literaturwerten aus Kapitel 1.5 verglichen. Damit soll die Relevanz der eingesetzten Konzentration der Modellsbstanz im Vergleich mit Literaturwerten, die bereits ausführlich in Kapitel

1.5.3 vorgestellt wurden, sowie weiterhin anhand einiger Beispiele die berechneten Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{Packstoff/Lebensmittel}}$  mit Literaturwerten verglichen werden.

Substanzklasse	max. Konzentration von Substanzen [ $\mu\text{g/g}$ Karton]	
	Karton	Karton mit Bedruckung
Alkohole	18,7	11,3
Aldehyde	15,35	-
Alkane	14,27	10,06
Aromaten	1	17,58

Tabelle 5-15: Maximale Konzentrationen von flüchtigen Substanzen im Luftraum über Karton [nach Donetzhuber 1999]

Die in Kapitel 3.5.8 hergeleitete Formel für den Verteilungskoeffizient zwischen Sorbens und Luft wird nach  $c_{\text{Luft}, \infty}$  umgeformt:

$$c_{\text{Sorbens}, \infty} = K_{\text{Sorbens, Luft}} * c_{\text{Luft}, \infty}$$

$$\Rightarrow K_{\text{Sorbens, Luft}} * \frac{\text{Dicke [cm]}}{\text{Flächengewicht [g/cm}^2\text{]}} * c_{\text{Luft}, \infty} [\mu\text{g/ml}] = c_{\text{Sorbens}, \infty} [\mu\text{g/g}]$$

Gleichung 5-3

$c_{\text{Sorbens}, \infty}$  = Konzentration einer Substanz im Sorbens im Gleichgewicht

$K_{\text{Sorbens, Luft}}$  = Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen Sorbens und Luft

$c_{\text{Luft}, \infty}$  = Konzentration einer Substanz in der Luft im Gleichgewicht

Für die in der Literatur [Donetzhuber 1999] beschriebenen maximal im Luftraum über Karton gefundenen flüchtigen Substanzen wurden über die ermittelten Verteilungskoeffizienten für Raumtemperatur nach Gleichung 5-3 die korrespondierenden Konzentrationen im Karton berechnet (vgl. Tab. 5-15).

Verteilungskoeffizient			Luftkonzentration [ $\mu\text{g/ml}$ ] nach Donetzhuber [1999]				
GZ-Karton	K (23 °C)	umgeformt	1	10	15	17,5	20
			Berechnete Konzentration $c_{\text{Karton}}$ [ $\mu\text{g/g}$ ]				
Butanol	600,9	730,0	730	7300	10950	12775	14600
Butylacrylat	147,5	179,2	179	1792	2688	3136	3584
Hexanal	57,8	70,2	70	702	1054	1229	1405
Nonanal	905,4	1099,9	1100	10999	16499	19249	21999
Diphenyloxid	2190,4	2661,1	2661	26611	39916	46569	53221

Tabelle 5-16: Berechnung der Luftkonzentration bei bekanntem Verteilungskoeffizienten gemäß Gleichung 5-3

Analog zur Erstellung der Adsorptionsisothermen für GZ-Karton bei 23 °C, berechnet nach Gleichung 4-8 in Kapitel 5.5, wurde nun mit Gleichung 5-3 abgeschätzt, wie hoch die Konzentrationen von Substanzen in Karton sein muss, um die von Doenetzhuber [1999] gefundenen Luftkonzentration zu erreichen.

Mit den ermittelten Verteilungskoeffizienten für 23 °C und der maximal gefundenen Konzentration als Luftkonzentrationen von Substanzklassen über Karton aus Literaturwerten von ca. 1 bis 20 µg Substanz pro Gramm Karton [Doenetzhuber 1999] lässt sich mit Gleichung 5-3 die mögliche Konzentration in Karton abschätzen (vgl. Tab 5-16).

Es muss jedoch beachtet werden, dass hier nur die Verteilungskoeffizienten zwischen Packstoff und Luft betrachtet wurden, bei Direktkontakt mit einem Lebensmittel, bezieht man die Verteilungskoeffizienten zwischen Lebensmitteln und Luft ein, sind die resultierenden Verteilungskoeffizienten zwischen Packstoff und Lebensmittel sehr viel niedriger. Diese Betrachtung eignet sich also nur, um eine Konzentration über einem Packstoff zu bestimmen.

Es ist aber durchaus relevant, dass zum Beispiel für Hexanal als sensorischer Störstoff, bereits niedrigere Konzentrationen im Karton zu höheren Luftkonzentrationen führen können als bei den weiteren untersuchten flüchtigen Substanzen. Bereits bei Raumtemperatur ist der Hexanalgehalt also relativ höher in der Luft als bei den anderen untersuchten Substanzen, die bevorzugt im Karton verbleiben (vgl. Tab. 5-16).

## 5.7 Adsorptionswärmen

Die Adsorptionswärmen, die Kapitel 4.2.4 für die untersuchten Packstoffe berechnet wurden, liegen im Mittel zwischen 30 und 40 kJ/mol, mit einzelnen Werten von 17 bis 65 kJ/mol.

Zu den untersuchten Packstoffen und Modellschubstanzen wurden keine Daten für Adsorptionswärmen gefunden, jedoch für niedermolekulare Substanzen und PE-LD. Für Substanzen wie Sauerstoff, Edelgase, CO<sub>2</sub> bis hin zu einfachen Alkanen finden sich Adsorptionswärmen im Polymer Handbook [1999], die über Permeationsexperimente bestimmt wurden.

Polymer	Substanz	Adsorptionswärme [kJ/mol]	Substanz	Adsorptionswärme [kJ/mol]
Polyethylen PE-LD Dichte 0,914 g/cm <sup>3</sup>	O <sub>2</sub>	2,5	Butanol	-28,9
	CO <sub>2</sub>	0,4	Butylacrylat	-32,4
	CO	6,7	Hexanal	-17,0
	N <sub>2</sub>	7,9	Nonanal	-52,9
	CH <sub>4</sub>	1,7	Diphenyloxid	-33,9
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-6,3		
	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	-10,9		
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-8,8		
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-8,8		
Quelle	[Polymer Handbook1999]		diese Arbeit	

Tabelle 5-17: Adsorptionswärmen für PE-LD: Vergleich von Literaturwerten mit Werten dieser Arbeit [Polymer Handbook 1999]

Während die in Tabelle 5-17 vorgestellten Gase noch positive Adsorptionswärmen haben, haben Alkane bis auf Methan negative Adsorptionswärmen.  $\Delta H$  nimmt ab (wird stärker negativ) je höher bei den Alkanen das Molekulargewicht und je ungesättigter die Verbindung ist (vgl. Tab. 5-17). Für PE-LD wurden in dieser Arbeit  $\Delta H$  von  $-17$  bis  $-53$  kJ/mol berechnet. Die Werte sind stärker negativ als die Literaturwerte, die Substanzen aber auch höher molekular, ungesättigter oder mit funktionellen Gruppen versehen, also Alkohole, Aldehyde, Acrylate oder Aromaten. Damit liegen die Adsorptionswärmen aus dieser Arbeit im üblichen Bereich der Physisorption. Von Chemisorption spricht man, wenn die Adsorptionswärmen größer als 100 kJ/mol ist, von Physisorption, bei Adsorptionswärmen im Bereich von 10-30 kJ/mol [nach Wedler 2004].

## 5.8 Weitere Erkenntnisse

### 5.8.1 Wassereinfluss

Zu Kartons wurden unterschiedliche Mengen Wasser im  $\mu\text{g/g}$  Bereich dotiert, um einen Einfluss von Wasser auf die Sorption zu untersuchen. Aus den Ergebnissen kann gefolgert werden: je höher der Wassergehalt eines Kartons, desto niedriger die Sorption im Karton und somit auch die Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{Karton/Luft}}$ . Folglich lösen sich weniger Substanzen in Kartons mit höherem Wassergehalt, das Verteilungsgleichgewicht änderte sich. Dies liegt vermutlich daran, dass polare Wassermoleküle Adsorptionsplätze der polaren Cellulosefasern belegen und weniger freie Adsorptionsplätze für organische flüchtige Substanzen zur Verfügung stehen. Zellstoff-basierende Packstoffe mit einem geringeren Wassergehalt eignen sich also besser als Lebensmittelverpackungen, da Substanzen – beispielsweise aus Druckfarben – besser im Zellstoff adsorbiert werden können.

### 5.8.2 Sortendifferenzierung

Die Adsorption für verschiedene Zellstoff-basierende Packstofftypen wurde unter 4.2.1 besprochen. Mit der erarbeiteten Methode lassen sich Sorten differenzieren. GZ-Kartons, die ausschließlich aus chemischem Zellstoff hergestellt werden, lassen sich von GC Kartons, die neben chemischen Zellstoff auch mechanischen Zellstoff in den Mittellagen enthalten, unterscheiden. Die schwerer flüchtigen Substanzen Butylacrylat, Nonanal und Diphenyloxid werden stärker von GC2-Kartons als von GZ-Kartons adsorbiert. Auch adsorbieren die beschichteten Packstoffe mehr als die unbeschichteten. Bei Butanol verhält es sich umgekehrt. Über Hexanal ließen sich die Sorten nicht differenzieren. Bei Kenntnis der Substanz, die im Verpackungssystem stören könnte, lässt sich auch eine geeignetere Kartonsorte wählen, bei der ein größerer Teil der vermutlichen Störsubstanz in der Verpackung verbleibt.

## 5.9 Schlussfolgerungen

Die hier erarbeitete Headspace-Methode ist als kostengünstige und einfache Messmethode zur ersten Abschätzung von Stoffgleichgewichten geeignet. Die Methode liefert Verteilungskoeffizienten, die als Skalierungsfaktoren geeignet sind, sie muss im Einzelfall aber sorgfältig überprüft werden. Die abgeleiteten Verteilungskoeffizienten sollten in der Praxis durch Migrationsversuche ergänzt werden, da gerade bei den Lebensmitteln noch keine breite Datenbasis erarbeitet werden konnte. Bei weniger flüchtigen Substanzen eignen sich alternativ Extraktionsmethoden oder Thermodesorption als analytische Methoden.

## 6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Grundlagen des Adsorptionsverhaltens von Modellsubstanzen an papier-basierende Packstoffe und unterschiedliche Lebensmittel erarbeitet. Damit wurde eine Methode zur Abschätzung des Übergangs von unerwünschten Stoffen aus Packstoffen auf Zellstoffbasis in Lebensmittel entwickelt, um so die Konformität mit den lebensmittelrechtlichen Bestimmungen bezüglich der Migration von Packstoffkomponenten und -kontaminanten sicherzustellen. Die eingesetzte Headspace-Gaschromatographie-Methode erlaubte über Verteilungsgleichgewichte einen Rückschluss über die Adsorption der Modellsubstanzen, ohne dass eine direkte Extraktion der komplexen Matrices notwendig wäre. Dazu wurden Leitsubstanzen mit unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften gewählt, Adsorptionsisothermen und Verteilungsgleichgewichte dieser Leitsubstanzen zwischen Zellstoff-basierenden Packstoffen oder Lebensmitteln und der Gasphase untersucht. Daraus wurden Verteilungsgleichgewichte für Modellsubstanzen zwischen Packstoffen und Lebensmittel(simulantien) abgeleitet und der maximale denkbare Stoffübergang berechnet. Die daraus entwickelte vereinfachte Migrationsabschätzung wurde exemplarisch mit Migrationsmessungen und worst-case Berechnungen verglichen.

Vereinfacht wurden zellstoff-basierende Packstoffe als quasi-homogene Materialien betrachtet und die Gesetzmäßigkeiten der Transportübergänge für Kunststoffe angenommen. Für Kunststoffe sind lineare Adsorptionsisothermen bekannt. Auch für Zellstoff-basierende Packstoffe lassen sich die wesentlichen Stoffgleichgewichte mit Henry-Adsorptions-Isothermen betrachten, wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte. Aus den Henry-Isothermen ließen sich wiederum Verteilungskoeffizienten zwischen Sorbens und Luft ableiten.

Um von Messbedingungen auf reale Bedingungen zurückschließen zu können, wurde die Temperaturabhängigkeit der Verteilungsgleichgewichte und der Einfluss von Wasser auf die Sorption ermittelt. Die Temperaturabhängigkeit dieser Koeffizienten ließ sich - wie allgemein üblich - über einen Arrhenius-Ansatz darstellen. Damit konnten die bei erhöhter Temperatur gemessenen Koeffizienten für Packstoffe auf Raumtemperatur extrapoliert werden und so die Migration aus einer Verpackung in ein Lebensmittel bei realen Lagebedingungen abgeschätzt werden. Die mit dem Arrhenius-Ansatz ermittelten Adsorptionswärmen lagen mit 30-40 kJ/mol im üblichen Bereich der Physisorption.

Es wurde gezeigt, dass sich dieses einfache Verfahren der Ermittlung von Verteilungskoeffizienten mittels Headspace-GC gut zur Abschätzung von Verteilungskoeffizienten zwischen Packstoff und Lebensmittel(simulans) eignet. Die mittels Headspace-GC ermittelten Verteilungskoeffizienten und die Verteilungskoeffizienten aus realen Migrationsexperimenten korrelierten zum Teil gut oder waren bis auf eine Ausnahme niedriger als die Migrationswerte und eignen sich damit für schnelle worst-case Abschätzungen. Der hier ermittelte Verteilungskoeffizient stellt einen Skalierungsfaktor dar, um Stoffübergänge zu modellieren. Er beschreibt, ob eine spezifische Substanz bevorzugt vom Packstoff oder vom verpackten Lebensmittel adsorbiert wird. Mittels dieses vereinfachten Prüfverfahrens kann somit bei bekannter Konzentration in der Kartonverpackung ein möglicher Übergang von Substanzen ins Lebensmittel abgeschätzt werden, ohne eine direkte Messung der Migration.

Weiterhin wurde das Adsorbens Tenax als Lebensmittelsimulans für die Migrationsprüfung eingesetzt. Tenax eignet sich für leicht-flüchtige Substanzen als Lebensmittelsimulans für Übergänge über die Gasphase. Tenax lieferte nicht immer den "worst-case", ist aber insgesamt zur Abschätzung geeignet.

Für die Verteilungskoeffizienten zwischen Packstoff und Luft wurden viele Daten ermittelt, während die Datenbasis für Lebensmittel noch beschränkt ist. Deshalb sollten die Ergebnisse in der Praxis noch durch weitere Migrationsversuche ergänzt werden. Allerdings sind Migrationsexperimente für sehr flüchtige Substanzen häufig ungeeignet, so dass auf Abschätzungen zurückgegriffen werden muss. Der Verteilungskoeffizient beschreibt das Konzentrationsverhältnis von Modellsubstanzen zwischen Packstoff und Lebensmittel im Gleichgewicht. In der Realität wird während der Lagerzeit des Lebensmittels dieses Gleichgewicht häufig nicht erreicht und daher stellt der Verteilungskoeffizient eine worst-case Abschätzung dar. Durch diese Überschätzung ergibt sich damit ein Sicherheitsfaktor im Sinne des vorbeugenden Verbraucherschutzes, aber eine realistischere Abschätzung als die Berechnung über einen möglichen Totalübergang.

## Literaturverzeichnis

- Abrantes, S.; Philo, M.; Damant, A.P.; Castle, L. (1998): Determination of Extractable Biocides in Paper Food Packaging Materials Using Micellar Electrokinetic Chromatography. *Journal of Microcolumn Separations*, 10. Jg., H. 5, S. 387-391.
- Anon. (1995): Food additives: threshold of regulation for food substances used in food-contact articles. *Federal Register*, 60 (136).
- Atkins, C.W. (1984): *Physical Chemistry*, Oxford University Press, S. 224ff.
- Aurela, B.; Ketoja, J.A. (2002): Diffusion of volatile compounds in fibre networks: experiments and modelling by random walk simulation. *Food Additives and Contaminants*, 19. Jg., H. Supplement, S. 56-62.
- Aurela, B.; Kulmala, H.; Söderhjelm, L. (1999): Phthalates in paper and board packaging and their migration into Tenax and sugar. *Food Additives and Contaminants*, 16. Jg., H. 12, S. 571-577.
- Aurela, B.; Tapanila, T.; Osmonen, R.M.; Söderhjelm, L. (1996): Developing Methods for Analyzing Functional Barriers in Food Packaging. *Symposium Proceedings, Riva del Garda*.
- Aznar, M.; Tsachaki, M.; Linforth, R.S.T.; Ferreira, V.; Taylor, A.J. (2004): Headspace analysis of volatile organic compounds from ethanolic systems by direct APCI-MS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 239. Jg. H. 1, S. 17-25.
- Baner, A.L.; Bransch, J.; Franz, R.; Piringer, O. (1995): The application of a model for evaluating the compliance of plastic materials with food regulations *Plastics for Packaging Food*. ICI/PIRA International Symposium. Washington, USA.
- Baner, A.L.; Franz, R.; Piringer, O. (1994/A): Alternative Methods for the Determination and Evaluation of Migration Potential from Polymeric Food Contact Materials. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 90. Jg., H. 5, S. 137-144.
- Baner, A.L.; Franz, R.; Piringer, O. (1994/B): Alternative Methods for the Determination and Evaluation of Migration Potential from Polymeric Food Contact Materials- (Schluß). *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 90. Jg., H. 6, S. 181-185.
- Baner, A.L.; Piringer, O. (2000): Preservation of quality through packaging. Aus: Piringer, O.-G.; Baner, A.L. (Hrsg.): *Plastic Packaging Materials for Food* Weinheim New York Chichester Brisbane Singapore Toronto (Wiley-VCH Verlag GmbH). S. 1-8.
- Baner, A.L.; Piringer, O.G. (1991): Prediction of Solute Partition Coefficients between Polyolefins and Alcohols Using the Regular Solution Theory and Group Contribution Methods. *I&EC Research*, 30. Jg., S. 1506-1515.
- Baner, A.L.; Piringer, O.G. (1994/C): Liquid/Gas Partition Coefficients of Aroma Compounds and n-Alkanes between Aqueous Ethanol Mixtures and Nitrogen. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 39. Jg., S. 341-348.
- Baner, A.L.; Bransch, J.; Franz, R.; Piringer, O. (1996): The application of a predictive migration model for evaluating the compliance of plastic materials with the European food regulation. *Food Additives and Contaminants*, 13. Jg., H. 5, S. 587-601.
- Beck, H.; Droß, A.; Mathar, W. (1992): PCCD and PCDF levels in paper with food contact. *Chemosphere*, 25. Jg., S. 1533-1538.
- Bedarfsgegenständeverordnung (BGVO) (2004): Neugefasst durch Bek. v. 23.12.1997; 1998 I 5; zuletzt geändert durch Art. 1 V v. 8.12.2004 I 3307 (BGBl I 1992,866) vom 10. April 1992.
- Begley, T.; Castle, L.; Feigenbaum, A.; Franz, R.; Hinrichs, K.; Licky, T.; Mercea, P.; Milana, M.; O'Brien, A.; Rebre, S.; Rijk, R.; Piringer, O. (2005): Evaluation of migration models that might be used in support of regulations for food-contact plastics. *Food Additives and Contaminants*, 22. Jg., H. 1, S. 73-90.
- Björklund-Jansson, M.; Berqvist, A.-K.; Nilvebrant, N.-O. (1995): Extractable Components in Paperboard. Aus: Ackermann, Paul; Jägerstad, Margaretha; Ohlsson, Thomas (Hrsg.): *Foods and*

- Packaging Materials Chemical Interactions Cambridge (The Royal Society of Chemistry). S. 118-123.
- Brandsch, J.; Mercea, P.; Piringer, O. (2000): Possibilities and limitations of migration modelling Aus: Piringer, Otto G.; Baner, Albert L. (Hrsg.): Plastic Packaging Materials for Food Barrier Function, Mass Transport, Quality Assurance, and Legislation. Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto. S. 445-468.
- Brandsch, J.; Mercea, P.; Rüter, Tosa, V.; Piringer, O. (2002/A): Migration modelling as a tool for a quality assurance of food packaging. Food Additives and Contaminants, 19. Jg., H. Supplement, S. 29-41.
- Brandsch, R.; Franz, R. Piringer, O. (2002/B): Physico-mathematical modelling. Aus: Franz, R. (Hrsg.): Programme on the Recyclability of Food Packaging Materials with Respect to Food Safety Considerations - Polyethylene Terephthalate (PET), Paper & Board and Plastics covered by Functional Barriers.
- Buchner, N.; Weisser, H.; Vogelpohl, H.; Baner, A.L.; Piringer, O. (1995): Food, 4. Food Packaging [in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry] S. 583-618.
- Bundesamt für Wehrtechnik und Beschaffung (2000): Technische Lieferbedingungen Hartkeks/Kracker TL-8920-0005.
- Castle, L. ; Damant, A.P.; Honeybone, A.C.; Johns, S.M.; Jickells, S.M.; Sharman, M.; Gilbert, J. (1997): Migration studies from paper and board food packaging materials. Part 2. Survey for residues of dialkylamino benzophenone UV-cure ink photoinitiators. Food Additives and Contaminants, 14. Jg., H. 1, S. 45-52.
- CEPI (März 2006). <http://www.cepi.org>. Confederation of European Pulp and Paper Industries - online.
- Chatwin, P.C. (1996): Mathematical modelling Aus: Katan, L.L. (Hrsg.): Migration from Food Contact Materials London New York Tokyo Melbourne Madras (Blackie Academic & Professional). S. 26-50.
- chemDAT (August 2005). <http://www.merck.de>. chemDAT - the Merck Chemical Database.
- Chemfinder (August 2005). <http://chemfinder.cambridgesoft.com>. Chemfinder - database&internet searching. (CambridgeSoft.com).
- Council of Europe (2005): Policy Statment concerning Paper and Board Materials and Articles intended to come into Contact with Foodstuffs. <http://www.coe.int/soc-sp>
- Dahlmann, O.; Ljungquist, P.; Björklund Jansson, M. (1996): A new cell for single sided headspace sampling for evaluation of barrier function in laminated board 20th Interantional Symposium on Capillary Chromatography, Riva del Garda, Italy. Journal of High Resolution Chromatography, 22. Jg., S. 164-170.
- DIN 10955 (2004): Sensorische Prüfungen Prüfung von Packstoffen und Packmitteln für Lebensmittel. Beuth-Verlag, Berlin.
- DIN 53105 (Dezember 1977): Prüfung von Papier und Pappe - Bestimmung der mittleren Dicke von Einzelblättern, der Rohdichte und des spezifischen Volumens. Beuth-Verlag, Berlin.
- DIN 53370 (Februar 1976): Prüfung von Kunststoff-Folien - Bestimmung der Dicke durch mechanische Abtastung. Beuth-Verlag, Berlin.
- DIN 6730 (1996): Papier und Pappe – Begriffe. Beuth-Verlag, Berlin.
- DIN EN 1230 –1 (2002): Sensorische Analyse von Papier und Pappe für den Sensorische Analyse von Papier und Pappe für den Lebensmittelkontakt - Teil 1 – Geruch. Beuth-Verlag, Berlin.
- DIN EN 1230-2 (2002): Sensorische Analyse von Papier und Pappe für den Lebensmittelkontakt - Teil 2 Geschmacksübertragung. Beuth-Verlag, Berlin.
- Donetzhuber, A.; Johansson, B.; Lövgren, M.; Sarin, E. (1999): Analytical characterisation of the gas phases in paper and board products. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 14. Jg., H. 1, S. 48-60.
- Drucklexikon (Juni 2006): Heidelberger Druckmaschinen AG, Heidelberg, <http://www.heidelberg.com/wwwbinaries/bin/files/dotcom/de/glossar.pdf>.

- Ehmann, E; Messner, M.; Solbach, H. (1999): Schnelle Bestimmung leichtflüchtiger Aldehyde in Karton. Verpackungs-Rundschau, H. 9, S. 52-55.
- Empfehlung XXXVI (1.4.2004): Papiere, Kartons und Pappen für den Lebensmittelkontakt Empfehlungen des BgVV. Bundesgesundheitsblatt 47, S. 602, <http://www.bfr.de>.
- Escabasse, J.-Y.; Ottenio, D. (2002): Food-contact paper and board based on recycled fibres: regulatory aspects - new rules and guidelines. Food Additives and Contaminants, 19. Jg., H. Supplement, S. 79-92.
- Feigenbaum, A.; Scholler, D.; Bouquant, J.; Brigot, G.; Ferrier, D.; Franz, R.; Lillemark, L.; Riquet, A.M.; Petersen, J.H.; Lierop, B.v.; Yagoubi, N. (2002): Safety and quality of food contact materials. Part 1: Evaluation of analytical strategies to introduce migration testing into good manufacturing practice. Food Additives and Contaminants, 19. Jg., H. 2, S. 184-201.
- Finley, C. (1997): Printing Paper & Inks. Delmar Publishers, Albany, S.1-70.
- Fluka (August 2005). <http://www.sigmaaldrich.com> ([http://www.sigmaaldrich.com/Brands/FLUKA\\_Riedel\\_Home.html](http://www.sigmaaldrich.com/Brands/FLUKA_Riedel_Home.html)). Fluka Chemikalien Katalog
- Forsgren, G.; Norborg, M.A.; Lindell, H.; Räsänen, T.; Frisell, H. (2002): On the harmonisation of static headspace GC methods for analyzing volatile organic compounds originating from paperboard products. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 17. Jg., H. 1, S. 79-84.
- Franz, R. (1993): Permeation of volatile organic compounds across polymer films- Part I: Development of a sensitive test method suitable for high-barrier packaging films. Packaging Technology and Science, 6. Jg., S. 91-102..
- Franz, R. (1995): Einsatzmöglichkeiten für Sekundärmaterialien durch funktionelle Barrierschichten - Probleme und Perspektiven 8. Internationaler Verpackungskongreß Baden-Baden "Verpackung - Innovation und Kreisläufe". 12.-14. Juni 1995.
- Franz, R. (2000): Aromadurchlässigkeit und funktionelle Barriereeigenschaften bei Lebensmittelverpackungen Aus: (Hrsg.): Barrierematerialien und flexible Verpackungen - Neuentwicklungen und Trends. (Freisinger Tage 2000)
- Franz, R. (2002/A): Programme on the recyclability of food-packaging materials with respect to food safety considerations: polyethylene terephthalate (PET), paper and board, and plastics covered by functional barriers. Food Additives and Contaminants, 19. Jg., H. Supplement, S. 93-110.
- Franz, R. (2003): Migration from Multi-Layers - (through Functional Barriers?) 20th PIRA International Conference. Plastics & Polymers in Contact with Foodstuffs, Glasgow.
- Franz, R. (Hrsg.) (2002/B): Programme on the Recyclability of Food Packaging Materials with Respect to Food Safety Considerations - Polyethylene Terephthalate (PET), Paper & Board and Plastics covered by Functional Barriers. Projektbericht, als Manuskript gedruckt.
- Franz, R.; Huber, M. Piring, O.-G. (1994): Testing and evaluation of recycled plastics for food packaging use - possible migration through a functional barrier. Food Additives and Contaminants, 11. Jg., H. 4, S. 479-496.
- Franz, R.; Huber, M.; Piring, O. (1997): Presentation and experimental verification of a physico-mathematical model describing the migration across functional barrier layers into foodstuffs. Food Additives and Contaminants, 14. Jg., H. 6-7, S. 627-640.
- Frisell, H. (2002): Analysis of hexanal emissions from packaging board products using MHE-GC. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 17. Jg., H. 1, S. 74-78.
- Frommberger, R. (1992): Belastung des Verbrauchers mit Dioxinen und Furanen - Bedarfsgegenstände aus Papier mit Lebensmittelkontakt. Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 88. Jg., H. 12, S. 375-381.
- Garcia-Gomez, C.; Cabonell, G.; Tarazona, J.V. (2004): Modelling the adsorption and desorption of cadmium on paper pulp using kinetic approaches. Chemosphere, 55. Jg., S. 869-878.

- Giacin, J.R. (1995): Factors Affecting Permeation, Sorption, and Migration Processes in Package-product Systems Aus: Ackermann, Paul; Jägerstad, Margaretha; Ohlsson, Thomas (Hrsg.): Foods and Packaging Materials Chemical Interactions. The Royal Society of Chemistry, Cambridge. S. 12-22.
- Gruber, L.; Stöhrer, E.; Santl, H. (1993): PCDD/F in the paper industry, new results and mass balances. Vortrag, Dioxin ,93. Wien.
- GVM (2005): Gesellschaft für Verpackungsmarktforschung - zitiert nach <http://www.bmu.de> (März 2006), Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Statistik der Abfallwirtschaft BMU (Hrsg.), Berlin und Bericht zur Entwicklung des Verpackungsverbrauchs 1991 bis 2003, 2004 Vorausschätzung 12. Ausgabe, August 2005, GVM, Wiesbaden, S. 7-28.
- Haack, G. (1996): Gesprächsrunde Karton – unveröffentlicht, Freising.
- Haack, G. (1997/A): Gesetzliche Anforderungen und Prüfmethode bei Kartonverpackungen. 10. Internationaler Verpackungkongress mit Fachausstellung. Wettbewerbsfaktor Verpackung. 10.-12. Juni 1997, Kongresshaus Baden-Baden. Dokumentation, Baden-Baden.
- Haack, G. (1997/B): Markterhebung von Papier und Karton im Direktkontakt zu Lebensmitteln – unveröffentlicht, Freising.
- Haack, G.; Franz, R. (2000/A): Untersuchungen zu Wechselwirkungen von beschichteten und unbeschichteten Kartons für den Lebensmittelkontakt mit Füllgütern als Grundlage für die Qualitätssicherung und neue EU-relevante Prüfverfahren. AiF-Projektbericht des Fraunhofer-Instituts IVV, als Manuskript gedruckt.
- Haack, G. (2002): Sensorik und Verpackung. Aus: Busch-Stockfish, M. (Hrsg.): Praxishandbuch Sensorik. Behrs Verlag, Hamburg.
- Haack, G. (2005/A): Sensorik von Papier und Kartonpackstoffen: Methoden, Erfahrungen und Normungsentwicklung. Aus: Grenz, R.; Lorenz, H. (Hrsg.): Auswirkungen des Lebensmittel- und Verpackungsrechts in Deutschland und Europa. PTS-Seminar-Manuskript, München.
- Haack, G.; Franz, R. (2000/B): Partition coefficients of volatile substances between coated or non-coated cardboard and air as a basis for the estimation of migration from packaging into food. 2<sup>nd</sup> International Symposium on Food Packaging, Vienna, 8-10 November 2000. Poster.
- Haack, G.; Franz, R. (2001/A): Migrationsabschätzung für Kartonverpackungen. Verpackungs-Rundschau, H. 3, S. 48-50.
- Haack, G.; Franz, R. (2001/B): Verteilung von flüchtigen Substanzen zwischen Karton und Luft zur Abschätzung der Migration aus Verpackungen in Lebensmittel. Poster zur Feier 25 Jahre AiF. – unveröffentlicht, Freising.
- Haack, G.; Franz, R.; Langowski, H.-C. (2005/B): Adsorption and partitioning behaviour of volatile model substances for cardboard packaging and foodstuff as a basis for the estimation of migration from packaging into food. Poster, Euro Food Chem XIII, Hamburg.
- Halek, G.W.; Hatzidimitriu, E. (1988): Partition Coefficients of Food Package Printing Ink Solvents in Soybean Oil, Chocolate Liquor, and a High Fat Baked Product. Journal of Food Science, 53. Jg., H. 2, S. 568-570+596.
- Heckman, J.H. (Article in Press, 2005): Food packaging regulation in the United States and the European Union. Regulatory Toxicology and Pharmacology.
- Hernandez-Munoz, P.; Catala, R.; Gavara, R. (2001): Food aroma partition between packaging materials and fatty food simulants. Food Additives and Contaminants, 18. Jg., H. 7, S. 673-682.
- Holleman, A.F.; Wiberg, E. (1985): Lehrbuch der anorganischen Chemie 91.-100. Auflage. Walter de Gruyter Verlag, Berlin New York, S. 464.
- Hotchkiss, J.H. (1995): Overview on Chemical Interactions between Food and Packaging Materials. Aus: Ackermann, Paul; Jägerstad, Margaretha; Ohlsson, Thomas (Hrsg.): Foods and

- Packaging Materials Chemical Interactions. The Royal Society of Chemistry, Cambridge. S. 3-11.
- Huber, M. (1997): Modellentwicklung und Modellprüfung zur Kontrolle einer Wiederverwertbarkeit von Kunststoffregranulaten in Bedarfsgegenständen. Bonn, Dissertation, als Manuskript gedruckt. S. 69ff.
- Iggesund Paperboard AB (1993): Karton Handbuch. Iggesund, Schweden.
- Jickells, S.M.; Poulin; J. Mountfort, K.A.; Fernandez-Ocana, M. (2005): Migration of contaminants by gas transfer from card board and corrugated board box secondary packaging into food. *Food Additives and Contaminants*, 22. Jg., H. 8, S. 768-782.
- Johns, S.M.; Gramshaw, J.W.; Castle, L.; Jickells, S.M. (1995): Studies on Functional Barriers to Migration. 1. Transfer of Benzophenone from Printed Paperboard to Microwaved Food. *Deutsche Lebensmittel Rundschau*, 91. Jg., H. 3, S. 69-73.
- Johns, S.M.; Jickells, S.M.; Read, W.A.; Gramshaw, J. W.; Castle, L. (1996): Studies on Functional Barriers to Migration: Use of Model Substances to Investigate Transfer from Paper and Board Packaging to Food. *Deutsche Lebensmittel Rundschau*, 92. Jg., H. 9, S. 273-278.
- Johns, S.M.; Jickells, S.M. Read, W.A.; Castle, L. (2000): Studies on Functional Barriers to Migration. 3. Migration of Benzophenone and Model Ink Components from Cardboard to Food during Frozen Storage and Microwave Heating. *Packaging Technology and Science*, 13. Jg., S. 99-104.
- Katan, L.L. (1996): Effects of Migration. Aus: Katan, L.L. (Hrsg.): *Migration from Food Contact Materials*. Blackie Academic & Professional, London New York Tokyo Melbourne Madras. S. 11-25.
- Kleebauer, M. (2005): Herkunft und Analytik von Geruchsstoffen in Papier. Aus: Grenz, R.; Lorenz, H. (Hrsg.): *Auswirkungen des Lebensmittel- und Verpackungsrechts in Deutschland und Europa*. PTS-Seminarmanuskript, München. S. 9-01 bis 9-10.
- Knezevic, G. (1986): Schwermetallspuren in Papier und Papiererzeugnissen. *Verpackungs-Rundschau*, 37. Jg., H. 6, S. 39-42.
- Koszinowski, J. (1986/A): Diffusion and Solubility of Hydroxy Compounds in Polyolefines. *Journal of Applied Polymer Science*, 31. Jg., S. 2711-2720.
- Koszinowski, J. (1986/B): Diffusion and Solubility of n-Alkanes in Polyolefines. *Journal of Applied Polymer Science*, 32. Jg., S. 4765-4786.
- Koszinowski, J.; Piringer, O. (1989): Der Einfluß von Verteilungsvorgängen im System Packstoff/Füllgut auf die Qualität kunststoffverpackter flüssiger Lebensmittel und Kosmetika. *Verpackungs-Rundschau*, 5. Jg., S. 39-44.
- Koszinowski, J.; Piringer, O. (1990): Diffusion und relative Löslichkeit von Riechstoffen in Polyolefinen. *Verpackungs-Rundschau*, 41. Jg., H. 3, S. 15-17.
- Le, P. C. (2000): Verminderung des Additiveinsatzes und Kosteneinsparung durch das Vermeiden unerwünschte Wechselwirkungen von Additiven mit Störstoffen. PTS-Seminar Additive, Papiertechnische Stiftung, München, S. 8-1 bis 8-30.
- Lebensmittel- und Bedarfsgegenstände Gesetz (LMBG) (2004): Gesetz über den Verkehr mit Lebensmitteln, Tabakerzeugnissen, kosmetischen Mitteln und sonstigen Bedarfsgegenständen Neugefasst durch Bek. v. 9.9.1997 I 2296; zuletzt geändert durch Art. 4 u. Art. 5 G v. 13.5.2004 I 934. *Bundesgesetzblatt*, 2004. Jg. (vom 15. August 1974).
- Lebensmittel-, Bedarfsgegenstände- und Futtermittelgesetzbuch (LFGB) (Lebensmittel- und Futtermittelgesetzbuch) (2005): Bonn,. *Bundesgesetzblatt*, (6. September 2005).
- Liebenspacher, F. (1991): Untersuchungen über Wasserdampfsorption und Wasserdampftransport in Packstoffen auf Zellulosebasis. Technische Universität München, Dissertation, als Manuskript gedruckt. S. 16 ff
- Lindell, H. (1991): A Study of Odour and Taste Originating from Food Packaging Board Analysed by Chromatographic Techniques and Sensory Evaluation Department of Analytical Chemistry Abo Akademi, Abo and Enso Gutzeit Oy, Research Centre, Imatra, Abo Academis Förlag - Abo Academy Press, Finland. Dissertation, als Manuskript gedruckt.

- Lustenberger, M.; Ziegler, G.; Betz, G. (1994): Fehlgerüche in der Papier- und Kartonindustrie. Wochenblatt für Papierfabrikation, 22.
- Mariani, M.B.; Chiaccherini, E.; Gesumundo C. (1999): Potential migration of Diisopropyl naphthalenes from recycled paperboard packaging into dry food. Food Additives and Contaminants, 16. Jg., H. 5, S. 207-213.
- Mäurer, A.; Gruber, L.; Wolz, G.; Schlummer, M.; Möller, A.; Wunderlich, J. (Februar 2002): Einsatz von Sekundärrohstoffen zur Produktion von Verpackungen in der Lebensmittelindustrie - Untersuchungen zur Minimierung von papierbegleitenden Inhaltsstoffen und Schadstoffübergang bei altpapierhaltigen Verpackungen im Lebensmitteldirektkontakt Verbundprojekt des BMBF und des VDP. Freising.
- Mercea, P. (2000): Models for diffusion in polymers. Aus: Piringer, O.-G.; Baner, A.L. (Hrsg.): Plastic Packaging Materials for Food. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim New York Chichester Brisbane Singapore Toronto. S. 125-157.
- Merkblatt des Druckfarbenverband (1995): Druckfarben für Lebensmittelverpackungen. Frankfurt.
- Migratest LITE (2001): Software zur Abschätzung von Stoffübergängen bei mehrschichtigen Polymeren FABES GmbH (Hrsg.). München. <http://www.fabes-online.de>.
- Nerin, C.; Asiensio E. (2004): Behaviour of organic pollutants in paper and board samples intended to be in contact with food. Analytica chimica acta, 508. Jg., S. 185-191.
- New in-depth market study tracks carton industry development (May/June 2005). Folding Carton Industry.
- Nielsen, T. (1994): Aroma Sorption by food packaging polymers studied with SFE-GC and other methods. Lund University, Schweden, Dissertation, als Manuskript gedruckt.
- NIST (August 2005). <http://webbook.nist.gov/chemistry>. NIST Chemistry WebBook.
- Note for Guidance (2004): European Food Safety Authority: Food Contact Materials - Note for Guidance. 30.11.2004.
- O'Brien, A.; Cooper, I. (2002): Practical experience in the use of mathematical models to predict migration of additives from food-contact polymers. Food Additives and Contaminants, 19. Jg., H. Supplement, S. 63-72.
- O'Brien, A.; Goodson, A.; Cooper, I. (1999): Polymer additive migration to foods - a direct comparison of experimental data and values calculated from migration models for high density polyethylene (HDPE). Food Additives and Contaminants, 16. Jg. H. 9, S. 367-380.
- Ólafsson, G. (1995/A): Effect on Carboxylic Acids on the Adhesion between Polyethylene Film and Aluminium Foil in Laminated Packaging Materials. Lund University, Schweden, Dissertation, als Manuskript gedruckt.
- Ólafsson, G.; Hildingsson, I.; Bergenstahl, B. (1995/B): Transport of Oleic and Acetic Acids from Emulsions into Low Density Polyethylene; Effects on Adhesion with Aluminium Foil in Laminated Packaging. Journal of Food Science, 60. Jg., H. 2, S. 420-425.
- Paci, M.; Frederici, C.; Capitani, D.; Perenze, N.; Segre, A.L. (1995): NMR study of paper. Carbohydrate Polymers, 26. Jg., S. 289-297.
- Paquette, K. (1998): FDA Regulation of paper products for food contact. Food, Cosmetics and Drug Packaging, H. February 1998, S. 35-39.
- Petersen, D. (2000): Additive zur Verbesserung des Gebrauchswertes von Papier, Karton und Pappe - Einsatz und Wirkungsweise. PTS-Seminar, Papiertechnische Stiftung, München, S. 3-1 bis 3-32.
- Pfaff, K.; Piringer, O.; Thiel, R. (2005): Derzeitiger Stand und künftige Entwicklungen bei den Anforderungen an Papier, Karton und Pappe. Aus: Grenz, R.; Lorenz, H. (Hrsg.): Auswirkungen des Lebensmittel- und Verpackungsrechts in Deutschland und Europa. PTS-Seminarmanuskript, München. S. C 01-1 bis C 01-32.
- Pignatello, J.J.; Xing, B. (1996): Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. Environmental Science and Technology, 30. Jg., H. 1, S. 1-11.
- Piringer, O. (1989): Wechselwirkungen zwischen flüssigen Füllgütern und Verpackungen und ihre Konsequenzen. Lebensmitteltechnik, 10. Jg., S. 586-593.

- Piringer, Otto G.; Baner, Albert L. (Hrsg.) (2000/A): Plastic Packaging Materials for Food Barrier Function, Mass Transport, Quality Assurance, and Legislation. Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto.
- Piringer, O. (2000/B): Prediction of diffusion coefficients in gases, liquids, amorphous solids and plastic materials using a uniform model. Aus: Piringer, Otto G.; Baner, Albert L. (Hrsg.): Plastic Packaging Materials for Food Barrier Function, Mass Transport, Quality Assurance, and Legislation. Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, S. 160-181.
- Piringer, O. (2000/C): Transport equations and their solutions. Aus: Piringer, Otto G.; Baner, Albert L. (Hrsg.): Plastic Packaging Materials for Food Barrier Function, Mass Transport, Quality Assurance, and Legislation. Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, S. 183-219.
- Piringer, O. G. (Hrsg.) (1993): Verpackungen für Lebensmittel Eignung, Wechselwirkungen, Sicherheit. VCH-Verlag, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, S. 1-27, 38ff, 92ff, 203-263.
- Piringer, O.; Franz, R.; Huber, M.; Begley, T.H.; McNeal, T.P. (1998): Migration from Food Packaging Containing a Functional Barrier: Mathematical and Experimental Evaluation. Journal of Agricultural Food Chemistry, 46. Jg., S. 1532-1538.
- Piringer, O.; Santl, H.; Lorenz, G.; Ostermann, A. (1991): The process of migration of PCDD/PCDF through plastic-coated paperboard cartons Poster presentation 11th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds, Research Triangle Park, NC, USA.
- POC (2001): Properties of Organic Compounds - chemical Database. Software.
- Polymer Handbook (1999): Bandrup, J.; Immergut, E.H.; Grulke, E. A. (Hrsg.). John Wiley & Sons, 4th edition, S. VI 543ff.
- Rentrop G.-H. (2004): Papier 2004 - VDP Leistungsbericht. Bonn.
- Reynier, A.; Dole, P.; Feigenbaum, A. (1999): Prediction of worst case migration: presentation of a rigorous methodology. Food Additives and Contaminants, 16. Jg., H. 4, S. 137-152.
- Reynier, A.; Dole, P.; Feigenbaum, A. (2002): Integrated approach of migration prediction using numerical modelling associated to experimental determination of key parameters. Food Additives and Contaminants, 19. Jg., H. Supplement, S. 42-55.
- Richtlinie 2002/72/EC (2002): Commission Directive 2002/72/EC of 6 August 2002, relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. Official Journal of the European Communities L 220/18-21.
- Richtlinie 85/572/EWG (19 Dezember 1985). Richtlinie des Rates über die Liste der Simulanzlösemittel von Materialien und Gegenständen aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Kontakt zu kommen.. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften.
- Richtlinie 97/48/EG (29. Juli 1997). Richtlinie des Rates zur zweiten Änderung der Richtlinie 82/711/EWG des Rates über die Grundregeln für die Ermittlung der Migration von Materialien und Gegenständen aus Kunststoff die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Kontakt zu kommen. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften.
- Riechmann, N. (2001): Untersuchungen zu Wechselwirkungen zwischen Lebensmittelverpackungen auf Kartonbasis mit deren Füllgütern - Bestimmung von Stoffkonstanten mit der Permeationszellenmethode. Fachhochschule Fulda, Diplomarbeit, als Manuskript gedruckt.
- Sangl, R.; Klein, M. (1999): Differenzierte Betrachtung der Mikro-/Makro-Rauhigkeit und -Porosität von Papieren mit elektronenoptischen bildanalytischen Methoden, Papiertechnische Stiftung, München, S. 1-13.
- Santl, H.; Gruber, L.; Stöhrer, E. (1994): Investigation on the input, formation and fate of polychlorinated dibenzodioxins (PCDDs) and Dibenzofurans (PCDFs) in the pulp and paper industry. Chemosphere, 29. Jg. 9-11, S. 1987-1994.

- Simoneau, C.; Raffael, B.; Franz, R. (2003): Assessing the safety and quality of reused packaging materials. Aus: Mattsson, B.; Sonesson, U. (Hrsg.): Environmentally-friendly food processing. Woodhead Publishing Ltd., Cambridge. S. 241-265.
- Sipiläinen-Malm, T.; Latva-Kala, K.; Tikkanen, L.; Suihko, M.-L.; Skyttä, E. (1997): Purity of recycled fibre-based materials. *Food Additives and Contaminants*, 14. Jg., H. 6-7, S. 695-703.
- Sitholé, B.B. (1995): Pulp and Paper. *Analytical Chemistry*, 67. Jg., H. 12, S. 87R-95R.
- Söderhjelm, L.; Sipiläinen-Malm, T. (1996): Paper and board. Aus: Katan, L.L. (Hrsg.): Migration from Food Contact Materials London New York Tokyo Melbourne Madras (Blackie Academic & Professional). S. 159-180.
- Souci-Fachmann-Kraut (1991): Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie (Hrsg.): *Lebensmitteltabelle für die Praxis*. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart.
- Stoffers, N.H.; Bransch, E.L.; Cooper, I.; Störmer, A.; Franz, R. (2005): Feasibility study for the development of certified reference materials for specific migration testing. Part 2: Estimation of diffusion parameters and comparison of experimental and predicted data. *Food Additive and Contaminants*, 22. Jg., H. 2, S. 173-184.
- Strobl, M. (1997): Untersuchungen zur Migration organischer Inhaltsstoffe aus Zellulose-basierten Verpackungsmaterialien. Technische Universität Graz, Dissertation, als Manuskript gedruckt.
- Sturaro, A.; Parvoli, G.; Rella, R.; Doretti, L. (1995): Hydrogenated terphenyl contaminants in recycled paper. *Chemosphere*, 30. Jg., H. 4, S. 687-694.
- Synoptic Document (2003): European Commission: Synoptic Document Provisional List of Monomers and Additives Notified to European Commission as Substances which may be used in the Manufacture of Plastics intended to come into contact with foodstuffs. 25 July 2003. [http://europa.eu.int/comm/food/fs/sfp/food\\_contact/synoptic\\_doc\\_en.pdf](http://europa.eu.int/comm/food/fs/sfp/food_contact/synoptic_doc_en.pdf).
- Tehrany, E.A.; Desobry, S. (2004): Partition Coefficients in food/packaging systems: a review. *Food Additives and Contaminants*, 21. Jg., H. 12, S. 1186-1202.
- Tice, P. (1993): Packaging material as a source of taints Aus: Saxby, M.J. (Hrsg.): Food taints and off-flavours. Blackie Academic & Professional, London Glasgow New York Tokyo Melbourne Madras. S. 63-88.
- Tresch, E. (2005): Chemie der Papierhilfsmittel und -farbstoffe im Hinblick auf lebensmittelrechtliche Regelungen Aus: Grenz, R.; Lorenz, H. (Hrsg.): Auswirkungen des Lebensmittel- und Verpackungsrechts in Deutschland und Europa. Seminarmanuskript München. S. 7-1 bis 7-13.
- Triantafyllou, V.I.; Akrida-Demertzi, K.; Demertzis, P.G. (2002): Migration studies from recycled paper packaging materials: development of analytical method for rapid testing. *Analytica chimica acta*, 467. Jg., S. 253-260.
- Triantafyllou, V.I.; Akrida-Demertzi, K.; Demertzis, P.G. (Article in Press, 2005): Determination of Partition behavior of organic surrogates between paperboard packaging materials and air. *Journal of Chromatography A*.
- VDP, Verband Deutscher Papierfabriken (März 2006): <http://www.vdp-online.de>.
- Verordnung (EG) Nr. 1935/2004 (2004) des Europäischen Parlaments und Rates vom 27. Oktober 2004 über Materialien und Gegenstände, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen. *Amtsblatt der Europäischen Union*, L 338/4-17.
- Wedler, G. (2004): *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, S. 428ff.
- Wenzl, T.; Lankmayr, E.P. (2000): Reduction of adsorption phenomena of volatile aldehydes and aromatic compounds for static headspace analysis of cellulose based packaging materials. *Journal of Chromatography A*, 897. Jg. (2000), H. 1-2, S. 269-277.
- Wikipedia (März 2006). <http://www.wikipedia.de/>Papier. Freie Enzyklopädie im Internet. 2006.

## 7 Anhang

### 7.1 Modellsubstanzen und Lösemittel

#### 7.1.1 Lösungsmittel

Als Lösemittel wurden Aceton von Fluka und Diethylether und Ethanol von Merck in p.A. Qualität eingesetzt. Zur Zerstörung der Cellulosebasis bei beschichteten Materialien wurde konz. Schwefelsäure in p.A. Qualität eingesetzt.

#### 7.1.2 Modellsubstanzen

Als Leitsubstanzen wurden folgende Stoffe in eine Vorauswahl für Modellmischung A aufgenommen:

1-Butanol, Butylacrylat, Butylmethylketon, Capronsäure, Caprylaldehyd, 2-Dodecanon, Ethylisopropylketon, Furfural, Hexanal, 2-Hexanon, Hexansäure, Methylethylketon, Nonan, Nonanal, Octan, Oktanal, Propylacetat, Toluol, Diphenyloxid. Die Chemikalien wurden von Fluka bezogen und lagen in p.A. Qualität vor. Toluol und Hexansäure waren von Merck in p.A. Qualität.

Für Modellmischung B wurden die Chemikalien von Fluka in p.A. Qualität bezogen:

Acetophenon, Antrachinon, Benzoesäure, Benzophenon, Dibutylphthalat, Diisoproylnaphthalin (DIPN), Dimethyldisulfid, Dodekan, Methylstearat, Naphthalin, o-Xylol, Stearinsäure, , Vanillin

Diisoproylnaphthalin (DIPN) wurde aus der Verpackungsindustrie zur Verfügung gestellt und 2,3,4-Trichloranilin von der Dr. Ehrendorfer GmbH bezogen.

#### 7.1.3 Referenzsubstanzen

Diphenyloxid wurde Fluka in p.A. Qualität bezogen.

#### 7.1.4 Entwicklung gaschromatographischer Trennmethode

Eine Auswahl von Substanzen der oben vorgeschlagenen Modellmischungen ließ sich auf einer DB-1 Säule gut trennen, es wurde jedoch für die flüchtigen Substanzen ein anderes Temperaturprogramm eingesetzt als für die Modellmischungen B. Die Trennung der entsprechenden Substanzen ist in den beigefügten Chromatogrammen (Abbildungen Abb. 7-1 und 7-2) dargestellt. Bei Modellmischung A wurde Furfural wegen der schlechten Trennung von Octan,

bei Modellmischung B Stearinsäure und Dimethyldisulfid wegen „schlechter“ Chromatographie aus den Mischungen genommen.

**Gaschromatographie-Bedingungen:**

Detektor:	FID
Säule:	DB-1 Säule, 20 m, 0,18 mm ID, 0,18 µm Schichtdicke
Ofenprogramm 1:	50 °C/2min - 5 °C/min - 240 °C/15 min
Ofenprogramm 2:	40 °C/4min - 5 °C/min - 240 °C/15 min
Injektionsart:	Flüssiginjektion
Injektionsmenge:	5 µl, Split 1:10
Trägergas:	H <sub>2</sub>

*Tabelle 7-1: GC Methode zur Trennung der Modellmischungen A und B mittels Flüssiginjektion*

Die Trennmethode und Zusammensetzung der Modellmischungen variierte leicht, je nachdem ob die Leitsubstanz-Mischungen für Verteilungskoeffizienten, Extraktions- oder Migrationsversuche eingesetzt wurden. Die verwendeten Modellkomponenten und Gaschromatographie-Parameter werden im Detail nochmals im jeweiligen Abschnitt beschrieben.

## 7.2 Methoden

### 7.2.1 Extraktion der Prüfmaterien

Grund-Konzentration in  $\mu\text{g}/\text{m}^2$  von Interferenzpeaks bei entspr. Retentionszeit von Substanzen der Modellmischung 2

Material +Extraktions- lösemittel	Probenbe- zeichnung	größter Peak	1-Butanol 0,92min	Toluol 1,21min	2-Hexanon 1,29min	Hexanal 1,32min	Oktan 1,42min	Furfural 1,49min	Oktanal 12,72min	Diphenyl- oxid 13min
XIII EtOH	GC2	218,1	64666,9	0,0	0,0	174679,6	0,0	0,0	0,0	9,3
XIII iOkt	GC2	153,7	0,0	0,0	0,0	0,0	628660,7	0,0	0,0	0,0
XVII EtOH	GZ / GP	280,4	80129,2	0,0	283870,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
XVII iOkt	GZ / GP	54,5	0,0	0,0	981034,8	234136,9	0,0	0,0	0,0	0,0
XIX EtOH	GC2	241,7	283501,3	47153,1	0,0	0,0	35,5	0,0	4,8	0,0
XIX iOkt	GC2	205,1	0,0	0,0	0,0	1063735,3	98670,9	224331,0	0,0	0,0
XXI EtOH	Papier	103,5	20524,9	64035,1	41204,2	15408,5	2,9	0,0	0,0	2,1
XXI iOkt	Papier	60,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
III EtOH	GC2 (altpapierhaltig)	425,4	116408,6	123207,0	214298,1	0,0	22,5	0,0	10,9	0,0
III iOkt	GC2 (altpapierhaltig)	313,7	0,0	0,0	0,0	0,0	62651,7	0,0	0,0	0,0
V EtOH	GD2 (altpapierhaltig)	127,0	0,0	93464,7	0,0	193832,6	181,9	6,0	0,0	9,9
V iOkt	GD2 (altpapierhaltig)	100,5	0,0	822628,9	0,0	0,0	152775,4	0,0	0,0	0,0

Tabelle 7-2: Extraktion der unbeschichteten Materialien – Vergleich mit Modellsubstanzen des leichtflüchtigen Bereichs

## 7.2.2 Modellmischungen - Sorptionsexperiment mit der HS-GC-Methode

### 7.2.2.1 Entwicklung gaschromatographischer Trennmethode

Zur Messung des Verteilungskoeffizienten und des Sorptionsverhaltens organischer Substanzen wurde für die Substanzen aus der Modellmischung A eine Headspace-GC Methode mit FID Detektion entwickelt.

Die Trennung erfolgte auf einer gekoppelten DB-624 / DB-VRX Säule, einer unpolaren Allzwecksäule. Für die Gleichgewichtseinstellung wurden Zeiten im Bereich von 15 bis 120 Minuten und Temperaturen von 40 bis 120 °C gewählt.

#### Gaschromatographie-Bedingungen:

Detektor:	FID
Säule A:	gekoppelte DB-624 und DB-VRX Säule, je 30 m, 0,32 mm ID, 1,8 µm Schichtdicke
Ofenprogramm A:	40 °C/4 min - 5 °C/min - 240 °C/15 min
Injektionsart:	Headspace-Injektion
Injektionsparameter:	3,0 min Druckaufbauzeit, 0,05 s Injektionszeit
Trärgas:	He

Tabelle 7-3: GC Methode zur Trennung der Modellmischungen A mittels HS-GC

Für die 10 Substanzen der Modellmischung A konnte auch mit der Headspace-Technik eine gute Trennung erreicht werden. (vgl. Chromatogramm Abb. 7-1). Nahezu alle Substanzen eluierten in der Rangfolge ihren Molekulargewichts und ihrer Siedepunkte (vgl. Kapitel 3.4.2).

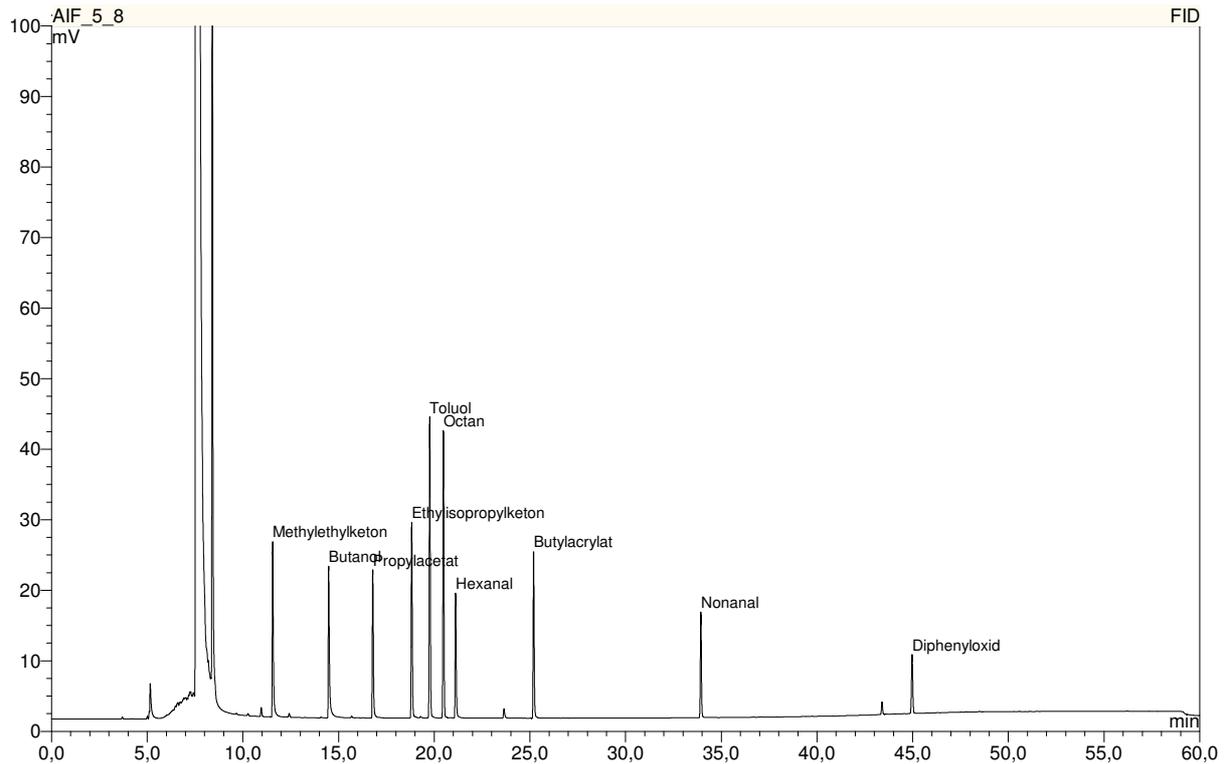


Tabelle 7-4: Trennung des Modellsubstanzencocktails A mittels HS-GC-Methode

Für Modellmischung B wurde ebenfalls eine Headspace-GC Methode mit FID Detektion entwickelt.

**Gaschromatographie-Bedingungen:**

Detektor:	FID
Säule B:	DB-1 Säule, 20 m, 0,18 mm ID, 0,18 µm Schichtdicke
Ofenprogramm B:	50 °C/2min - 5 °C/min - 240 °C/15 min
Injektionsart:	Headspace-Injektion
Injektionsparameter:	3,0 min Druckaufbauzeit, 0,05 s Injektionszeit
Trägergas:	He

Tabelle 7-5: GC Methode zur Trennung der Modellmischungen B mittels HS-GC

Auch die Substanzen der Modellmischung B konnten mit der Headspace-Technik gut getrennt werden. (vgl. Chromatogramm Abb. 7-2).

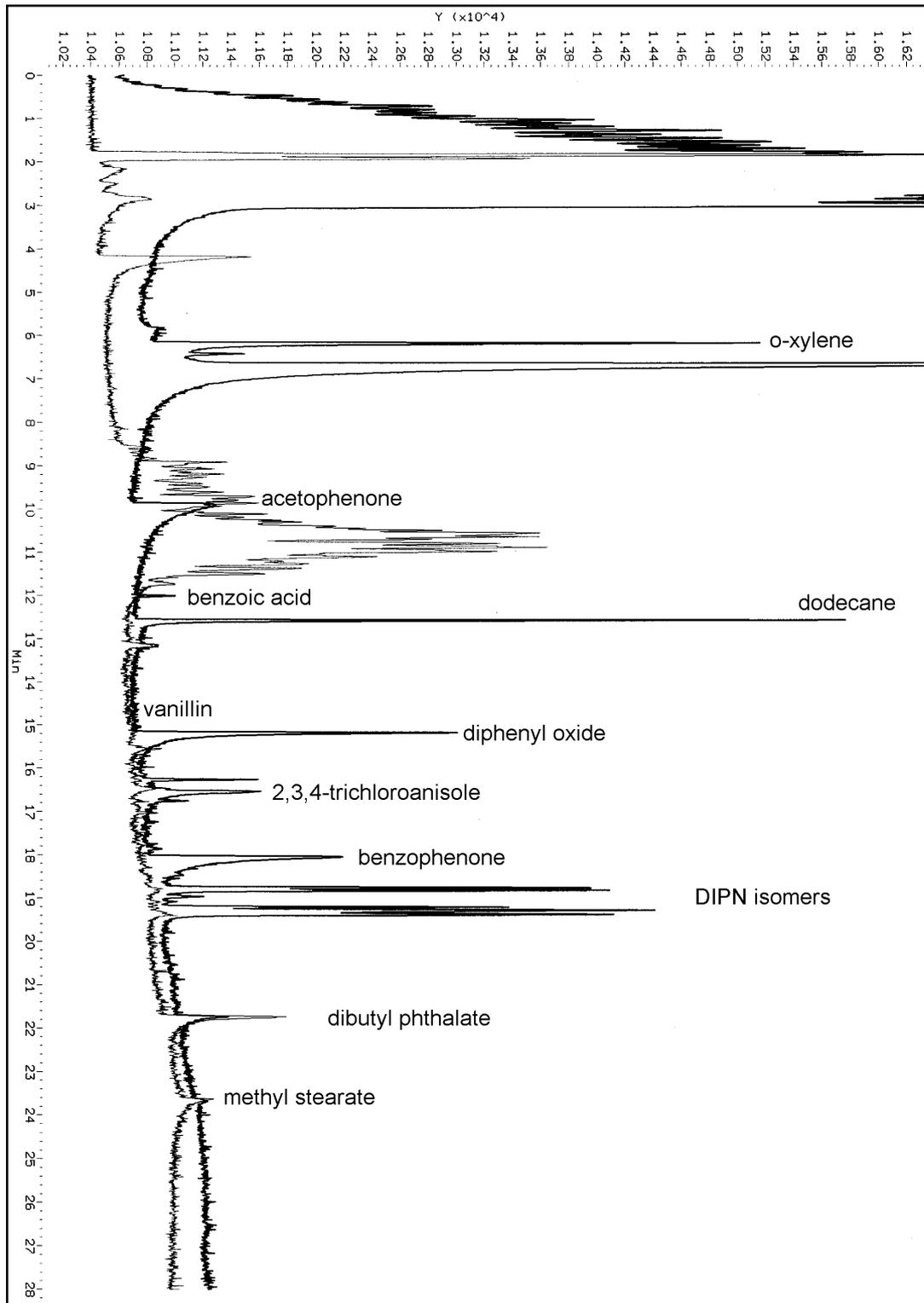


Tabelle 7-6: Trennung des Modellsubstanzencocktails B mittels HS-GC-Methode im Vergleich mit GC2 Karton

### 7.2.2.2 Stabilität der Modellmischungen

Bei Modellmischung A sind die Flächen („Response“ am GC) von Methylethylketon und Butanol nach 10 Monaten um das 1,6 bis 1,7-fache größer, wurden also im Verhältnis zum internen Standard aufkonzentriert. Dies wird wahrscheinlich durch Undichtigkeiten der Septen der Vials über den Lagerzeitraum verursacht. Die sehr niedrigen Werte für Octan und Furfural nach 8 Monaten sind wahrscheinlich auf eine schlechte Trennung oder Abbau zurückzuführen. Hexansäure konnte aufgrund der schlechten gaschromatographischen Trennung bei der Chromatographie mit dieser Methode nur bedingt quantifiziert werden, so dass die gemessene Abnahme auf ca. 40 % nicht realistisch erscheint.

Bei Modellmischung B lässt sich Benzoessäure ebenfalls aufgrund des Säurecharakters mit dieser Methode nur ungenau bestimmen. Die Ursache für das geringe Verhältnis von eingesetztem und wiedergefundenem Vanillin könnte daran liegen, dass sich Vanillin in dieser Mischung abbaut. Der Methylstearat-Peak sitzt auf einem Bereich mit hohem Grundrauschen und lässt sich nicht zufriedenstellend auswerten.

Substanz	Retentionszeit in min	ppm	Response bez. auf DPO	Kommentar	Verhältnis area 12/98 zu 4/98	Verhältnis area 2/99 zu 4/98
MEK	0,83	20,5	0,61		0,98	1,61
1-Butanol	0,94	20,7	0,75		1,18	1,78
Toluol	1,31	28,4	1,25		1,11	0,98
2-Hexanon	1,39	26,5	0,82		1,12	1,00
Hexanal	1,44	23,7	0,77		0,99	0,95
Octan	1,60	27,4	1,17	li. Schulter	0,35	0,91
Furfural	1,61	35,3	0,47	re. Schulter	0,44	1,06
n-Butylactylat	2,45	19,1	0,68		1,07	0,90
Octanal	4,94	18,6	0,59		0,95	0,94
Hexansäure	5,39	21,6	0,11	schlechte Chro.	0,34	0,41
Diphenyloxid	16,48	41,9	1,00		0,73	1,19

Tabelle 7-7: Bestimmung des Peakflächen-Verhältnisses der Stammlösung nach Herstellung und nach 6 und 10 Monaten zur Stabilitätsbestimmung der Modellmischung A

Substanz	Retentionszeit in min	ppm	Response bez. auf DPO	Kommentar	Verhältnis area 12/98 zu 4/98	Verhältnis area 2/99 zu 4/98
o-Xylol	2,41	25	1,10		1,22	1,11
Acetophenon	5,28	18,2	0,90		0,96	0,94
Benzoessäure	8,67	23,9	0,17	schlechte Chro.	0,00	0,01
Dodecan	9,66	19,3	1,10		1,14	1,11
Vanillin	13,18	21,6	0,30	schlechte Chro.	0,00	0,29
<b>Diphenyloxid</b>	<b>13,62</b>	<b>41,04</b>	<b>1,00</b>		1,06	1,19
2,3,4-TCA	15,89	17,6	0,44		0,95	1,11
Benzophenon	18,45	18	0,99		0,72	1,18
DBP	25,44	29,1	0,72		0,77	0,83
Methylstearat	29,14	19,6	1,73	sitzt auf Dreck	0,10	0,23

Tabelle 7-8: Bestimmung des Peakflächen-Verhältnisses der Stammlösung nach Herstellung und nach 6 und 10 Monaten zur Stabilitätsbestimmung der Modellmischung B

Die Mischungen wurden wie in Kapitel 3.5 beschrieben angepasst.

### 7.2.3 Entwicklung einer Standard-Additions-Methode

Tabelle 7-7 gibt einen GC-Lauf für ein Sorptionsexperiment wieder. Im ersten Schritt werden Modellsubstanzen ohne, ab Injektion 16 mit adsorbierender Matrix untersucht.

Injektion 1	Blindprobe (leeres Vial)
Injektion 2	Modellsubstanzen der Konzentration 1 ohne Sorbens
Injektion 3	Modellsubstanzen der Konzentration 1 ohne Sorbens
Injektion 4	Modellsubstanzen der Konzentration 1 ohne Sorbens
Injektion 5	Modellsubstanzen der Konzentration 2 ohne Sorbens
Injektion 6	Modellsubstanzen der Konzentration 2 ohne Sorbens
Injektion 7	Modellsubstanzen der Konzentration 2 ohne Sorbens
Injektion 8	Modellsubstanzen der Konzentration 3 ohne Sorbens
Injektion 9	Modellsubstanzen der Konzentration 3 ohne Sorbens
Injektion 10	Modellsubstanzen der Konzentration 3 ohne Sorbens
Injektion 11	Blindprobe (leeres Vial)
Injektion 12	Blindprobe (leeres Vial)
Injektion 13	GZ Karton ohne Modellsubstanzen
Injektion 14	GZ Karton ohne Modellsubstanzen
Injektion 15	GZ Karton ohne Modellsubstanzen
Injektion 16	GZ Karton mit Modellsubstanzen Konzentration 1
Injektion 17	GZ Karton mit Modellsubstanzen Konzentration 1
Injektion 18	GZ Karton mit Modellsubstanzen Konzentration 1
Injektion 19	GZ Karton mit Modellsubstanzen Konzentration 2
Injektion 20	GZ Karton mit Modellsubstanzen Konzentration 2
Injektion 21	GZ Karton mit Modellsubstanzen Konzentration 2
Injektion 22	GZ Karton mit Modellsubstanzen Konzentration 3
Injektion 23	GZ Karton mit Modellsubstanzen Konzentration 3
Injektion 24	GZ Karton mit Modellsubstanzen Konzentration 3

Tabelle 7-9: Beispielhafter Ablauf der Messmethode

Chemserver Auswertung mit Custom report aif.rp							
File	Proben	Substanz	RT	Area	Einwaage	Area bei gemittelter Einwaage	Fläche (cm <sup>2</sup> )
aif3407.d	Blindprobe (leeres Vial)	Hexanal	0	0	0	0	0
aif3408.d	Konzentration 1	Hexanal	21,087	8824	0	8824	0
aif3409.d	Konzentration 1	Hexanal	21,087	7830	0	7830	0
aif3410.d	Konzentration 1	Hexanal	21,083	8680	0	8680	0
aif3411.d	Konzentration 2	Hexanal	21,079	21750	0	21750	0
aif3412.d	Konzentration 2	Hexanal	21,079	22022	0	22022	0
aif3413.d	Konzentration 2	Hexanal	21,075	20709	0	20709	0
aif3414.d	Konzentration 3	Hexanal	21,075	44585	0	44585	0
aif3415.d	Konzentration 3	Hexanal	21,075	43453	0	43453	0
aif3416.d	Konzentration 3	Hexanal	21,075	40952	0	40952	0
aif3417.d	Blindprobe (leeres Vial)	Hexanal	0	0	0	0	0
aif3418.d	Blindprobe (leeres Vial)	Hexanal	0	0	0	0	0
aif3419.d	GZ Karton ohne Modellsbstanzen	Hexanal	0	0	0,1652	0	6,803309406
aif3420.d	GZ Karton ohne Modellsbstanzen	Hexanal	0	0	0,1663	0	6,848609893
aif3421.d	GZ Karton ohne Modellsbstanzen	Hexanal	0	0	0,1629	0	6,708590208
aif3422.d	GZ Karton mit Modellsbstanzen Konzentration 1	Hexanal	21,083	7881	0,1653	7885	6,807427632
aif3423.d	GZ Karton mit Modellsbstanzen Konzentration 1	Hexanal	21,083	7530	0,1672	7449	6,885673927
aif3424.d	GZ Karton mit Modellsbstanzen Konzentration 1	Hexanal	21,087	7793	0,1644	7840	6,770363598
aif3425.d	GZ Karton mit Modellsbstanzen Konzentration 2	Hexanal	21,079	19266	0,1658	19219	6,828018763
aif3426.d	GZ Karton mit Modellsbstanzen Konzentration 2	Hexanal	21,079	19166	0,1666	19027	6,860964571
aif3427.d	GZ Karton mit Modellsbstanzen Konzentration 2	Hexanal	21,079	18831	0,1662	18739	6,844491667
aif3428.d	GZ Karton mit Modellsbstanzen Konzentration 3	Hexanal	21,075	39636	0,1686	38882	6,943329092
aif3429.d	GZ Karton mit Modellsbstanzen Konzentration 3	Hexanal	21,079	38028	0,1625	38705	6,692117304
aif3430.d	GZ Karton mit Modellsbstanzen Konzentration 3	Hexanal	21,075	37685	0,1637	38074	6,741536016
				<b>Mittel</b>		<b>0,1654</b>	<b>6,8112</b>
Karton XVII (Q): Streifen 1x7 cm <sup>2</sup>							
Aufstockung mit Cocktail 2				Flächengewicht: 2,42823 g/dm <sup>2</sup>			
je 10 µl 1:10, 1:4 und 1:2 verdünnter Stammlösung				HS: 100 °C/1h Equilibrierung			

Tabelle 7-10: Automatisierte Datenaufnahme über ein Datenaufnahmesystem (Chemserver) am Beispiel von GZ-Karton mit Hexanal

	C st absolut (nC vial (mg/mL))	Area1	Area2	Area3	Average	<b>y = mx + b</b>
<b>Hexanal</b>	0	0,000E+00	0	0	0	0
<b>Standard</b>	1,191	5,318E-02	8824	7830	8680	8445
<b>Q 100 °C 60 n</b>	2,979	1,330E-01	21750	22022	20709	21494
<b>Std in leeres V</b>	5,957	2,660E-01	44585	43453	40952	42997
						Area = m*(conc air, mg/mL) + b
						m                      b                      r
						161555,99                      -65,13                      1,0000
	C st absolut (nC vial (mg/mL))	Area1	Area2	Area3	Average	<b>y = mx + b</b>
<b>Hexanal</b>	0	0,000E+00	0	0	0	0
<b>Standard + Ki</b>	1,191	5,318E-02	7885	7449	7840	7725
<b>Q 100 °C 60 n</b>	2,979	1,330E-01	19219	19027	18739	18995
<b>Karton +Std ar</b>	5,957	2,660E-01	38882	38705	38074	38554
						Area = m*(conc air, mg/mL) + b
						m                      b                      r
						144545,97                      -48,33                      1,0000

Tabelle 7-11: Berechnung der Gradengleichungen mit Excel am Beispiel von GZ-Karton und Hexanal

Abbildung 7-3 und 7-4 zeigen Ausschnittsweise zwei Rechenblätter, die zur automatisierten Datenauswertung erstellt wurden. Abbildung 7-5 zeigt ein Rechenblatt zur Berechnung der Verteilungskoeffizienten.

GZ-Karton Q XVII 100 °C, 1 Stunde Standards							
Gemittelte Flächen	leer	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	Steigung m	b	r
Methylethylketon	0	12010	29192	58335	231820	150,02	1,0000
Butanol	0	8971	23873	49008	214550	-468,26	0,9998
Propylacetat	0	7437	19109	38541	160307	-144,73	1,0000
Ethylisopropylketon	0	12047	30043	59696	249584	81,90	1,0000
Toluol	0	17342	42741	84260	330568	323,62	1,0000
Octan	0	15943	39284	77203	339660	338,46	0,9999
Hexanal	0	8445	21494	42997	161556	-65,13	1,0000
Butylacrylat	0	10188	25237	49622	203869	192,33	1,0000
Nonanal	0	7912	18764	35974	127415	451,10	0,9996
Diphenyloxid	0	9635	20797	38704	165193	1071,04	0,9984

Karton + Standard							
Blanko Karton	Karton Vial C <sub>1</sub>	Karton Vial C <sub>2</sub>	Karton Vial C <sub>3</sub>	Steigung m	b	r	
0	11164	26668	53458	212408	187,54	0,9999	
0	5162	13112	26927	118032	-160,72	0,9999	
0	6952	17737	36425	150934	-231,66	0,9999	
0	11808	29135	58919	245447	-53,71	1,0000	
0	17750	43216	86964	339728	97,98	1,0000	
0	16811	40721	82382	360274	44,63	1,0000	
0	7725	18995	38554	144546	-48,33	1,0000	
0	9291	22990	46346	189346	-26,95	1,0000	
0	7069	16088	32732	114524	165,07	0,9997	
0	5266	12899	25184	105815	154,11	0,9999	

Korrigierte Flächen Standard	C <sub>1</sub> -leer	C <sub>2</sub> -leer	C <sub>3</sub> -leer	
Methylethylketon	12010	29192	58335	
Butanol	8971	23873	49008	
Propylacetat	7437	19109	38541	
Ethylisopropylketon	12047	30043	59696	
Toluol	17342	42741	84260	
Octan	15943	39284	77203	
Hexanal	8445	21494	42997	
Butylacrylat	10188	25237	49622	
Nonanal	7912	18764	35974	
Diphenyloxid	9635	20797	38704	

Korrigierte Flächen Std + Karton	C <sub>1</sub> -Blanko Karton	C <sub>2</sub> -Blanko Karton	C <sub>3</sub> -Blanko Karton
Methylethylketon	11164	26668	53458
Butanol	5162	13112	26927
Propylacetat	6952	17737	36425
Ethylisopropylketon	11808	29135	58919
Toluol	17750	43216	86964
Octan	16811	40721	82382
Hexanal	7725	18995	38554
Butylacrylat	9291	22990	46346
Nonanal	7069	16088	32732
Diphenyloxid	5266	12899	25184

Area = m\*(conc air, mg/mL) + b

Karton Q XVII 100 °C, 1 Stunde

Luftkonzentration	C <sub>Luft,0</sub>						mittleres Vial-volumen [ml]
	C <sub>1Vial</sub> (µg/Vial)	C <sub>10</sub> (µg/mL)	C <sub>2Vial</sub> (µg/Vial)	C <sub>20</sub> (µg/mL)	C <sub>3Vial</sub> (µg/Vial)	C <sub>30</sub> (µg/mL)	
Methylethylketon	1,1280	0,0504	2,8210	0,1260	5,6420	0,2519	22,3968
Butanol	1,0154	0,0453	2,5385	0,1133	5,0770	0,2267	22,3968
Propylacetat	1,0740	0,0480	2,6850	0,1199	5,3700	0,2398	22,3968
Ethylisopropylketon	1,0730	0,0479	2,6825	0,1198	5,3650	0,2395	22,3968
Toluol	1,1460	0,0512	2,8650	0,1279	5,7300	0,2558	22,3968
Octan	1,0226	0,0457	2,5565	0,1141	5,1130	0,2283	22,3968
Hexanal	1,1914	0,0532	2,9785	0,1300	5,9570	0,2660	22,3968
Butylacrylat	1,0948	0,0489	2,7370	0,1222	5,4740	0,2444	22,3968
Nonanal	1,2792	0,0571	3,1980	0,1428	6,3960	0,2856	22,3968
Diphenyloxid	1,0726	0,0479	2,6815	0,1197	5,3630	0,2395	22,3968

Verteilungs-koeffizient	dimensionslos	K <sub>K</sub> /air		
		K <sub>K1/air</sub>	K <sub>K2/air</sub>	K <sub>K3/air</sub>
Methylethylketon		6,1	11,6	11,3
Butanol		99,6	96,3	90,9
Propylacetat		12,8	10,3	7,2
Ethylisopropylketon		2,4	3,9	2,6
Toluol		-4,2	-1,4	-2,1
Octan		-7,6	-4,3	-5,5
Hexanal		13,5	15,6	13,8
Butylacrylat		9,1	10,3	9,4
Nonanal		4,3	15,6	13,4
Diphenyloxid		57,0	60,4	64,6

C <sub>Karton</sub>	µg/ml	K <sub>K</sub> /air		
		K <sub>K1/air</sub>	K <sub>K2/air</sub>	K <sub>K3/air</sub>
Methyle	0,3		1,3	2,6
Butanol	2,4		5,9	11,4
Propylat	0,6		1,1	1,6
Ethyliso	0,1		0,5	0,6
Toluol	-0,2		-0,2	-0,5
Octan	-0,4		-0,5	-1,3
Hexanal	0,6		1,8	3,3
Butylacr	0,4		1,2	2,1
Nonana	0,2		2,0	3,5
Dipheny	1,8		4,7	9,8

C <sub>Luft,m</sub>	C <sub>Karton</sub> (µg/ml)		
	C <sub>1</sub> Karton	C <sub>2</sub> Karton	C <sub>3</sub> Karton
Methylethylketon	0,0482	0,1150	0,2306
Butanol	0,0241	0,0611	0,1255
Propylacetat	0,0434	0,1106	0,2272
Ethylisopropylketon	0,0473	0,1167	0,2361
Toluol	0,0537	0,1307	0,2631
Octan	0,0495	0,1199	0,2425
Hexanal	0,0478	0,1176	0,2386
Butylacrylat	0,0456	0,1128	0,2273
Nonanal	0,0555	0,1263	0,2569
Diphenyloxid	0,0319	0,0781	0,1525

teils handintegriert  
O bzw. Blanko-Wert  
unter NWG

gemittelte Fläche = 6,8112 cm<sup>2</sup>

Vialvolumen = 22,3968 mL

Dicke Orpbe "Q" XVII GZ-Karton = 295 µm, 0,0295 cm

C <sub>Karton</sub>	µg/g	K <sub>K</sub> /air		
		K <sub>K1/air</sub>	K <sub>K2/air</sub>	K <sub>K3/air</sub>
Methyle	0,4		1,6	3,2
Butanol	2,9		7,1	13,9
Propylat	0,7		1,4	2,0
Ethyliso	0,1		0,6	0,8
Toluol	-0,3		-0,2	-0,7
Octan	-0,5		-0,6	-1,6
Hexanal	0,8		2,2	4,0
Butylacr	0,5		1,4	2,6
Nonana	0,3		2,4	4,2
Dipheny	2,2		5,7	12,0

Tabelle 7-12: Beispielhaftes Rechenblatt für GZ Karton im Sorptionsexperiment mit Modellmischung A

## 7.2.4 Berechnung der Verteilungskoeffizienten zwischen Sorbens und Luft

### Rechenschritte zur Ermittlung der Verteilungskoeffizienten

- 1) Ermittlung der Einwaage der zu untersuchten Matrix, Berechnung der mittleren Einwaage
- 2) Messung von  $C_{\text{Luft},0}$  und  $C_{\text{Luft},\infty}$ , Ermittlung der absoluten Flächen (GC-Response)
- 3) Bezug der absoluten Flächen auf die gemittelte Einwaage, zur Vergleichbarkeit der absoluten Werte
- 4) Mittelung der Dreifachinjektion mit Ausreisserkontrolle
- 5) Ermittlung der Gradengleichung über die Injektion von Standards in unterschiedlichen Konzentrationen
- 6) Subtraktion eines eventuell vorhandenen Blindwerts von den Messwerten für  $C_{\text{Luft},0}$  über die untersuchte Matrix ohne Aufstockung
- 7) Ermittlung der Initialkonzentration  $C_{\text{Luft},0}$  in [ $\mu\text{g}/\text{Vial}$ ] und Umrechnung in [ $\mu\text{g}/\text{ml}$ ]
- 8) Division der Flächen nach Adsorption durch die Gradensteigung der Standardkalibrierreihe zur Ermittlung der Luftkonzentration  $C_{\text{Luft},\infty}$  in [ $\mu\text{g}/\text{ml}$ ]
- 9) Ermittlung der Endkonzentration  $C_{\text{Luft},\infty}$  in [ $\mu\text{g}/\text{ml}$ ]
- 10) Berechnung von  $K$ , dimensionslos
- 11) Berechnung von  $C_{\text{Luft},0}$  Bezug unter Berücksichtigung der Dichte des Flächengewichts für eine Konzentrationsangabe des  $C_{\text{Luft},\infty}$  in [ $\mu\text{g}/\text{g}$ ]
- 12) Erstellung von Adsorptionsisothermen

## 7.2.5 Überprüfung der Messmethodik

Im Folgenden sind einige Beispiele für Adsorptionen angegeben.

Zur Überprüfung der Messungen wurden wie unter 3.5.5 vorgestellt, die Adsorption ins Verhältnis zur Ausgangskonzentration gesetzt. Hier werden nun die Ausgangskonzentrationen mit den analytisch gefundenen Konzentrationen in der jeweiligen Matrix verglichen und als Aufnahme bei einer bestimmten Ausgangskonzentration in Prozent angegeben.

Beispielhaft wird die Sorption über den untersuchten Konzentrationsbereich für zwei Kartons in den beiden folgenden Tabellen vorgestellt. Die Werte schwanken zum Teil um den Faktor 2-3, bleiben aber innerhalb der Größenordnung.

GZ-Karton	Aufnahme im Sorbens [%]					
	1 µg/g	2 µg/g	2,5 µg/g	5,5 µg/g	13,5 µg/g	27µg/g
c <sub>0</sub>						
Butanol	36,98	20,07	23,13	57,33	56,31	54,58
Hexanal	43,84			13,21	14,97	13,40
Butylacrylat				9,20	10,34	9,46
Nonanal	34,69	13,71	18,38	4,52	14,96	13,12
Diphenyloxid	18,47	16,71	21,70	41,16	42,76	44,62

Tabelle 7-13: GZ-Karton: Adsorption in Prozent der Ausgangskonzentration für Modellmischung A

GZ-Karton + PE	Aufnahme im Sorbens [%]					
	1 µg/g	2 µg/g	2,5 µg/g	5,5 µg/g	13,5 µg/g	27µg/g
c <sub>0</sub>						
Butanol	46,75	39,08	44,60	60,23	56,48	54,04
Hexanal	51,17	10,24	23,72	20,59	22,40	22,53
Butylacrylat	44,25	16,86	19,74	15,95	16,16	14,75
Nonanal	16,58	26,80	31,97	25,33	28,97	30,50
Diphenyloxid	42,15	57,33	59,77	62,69	65,26	67,29

Tabelle 7-14: GZ-Karton + PE, Adsorption in Prozent der Ausgangskonzentration für Modellmischung A

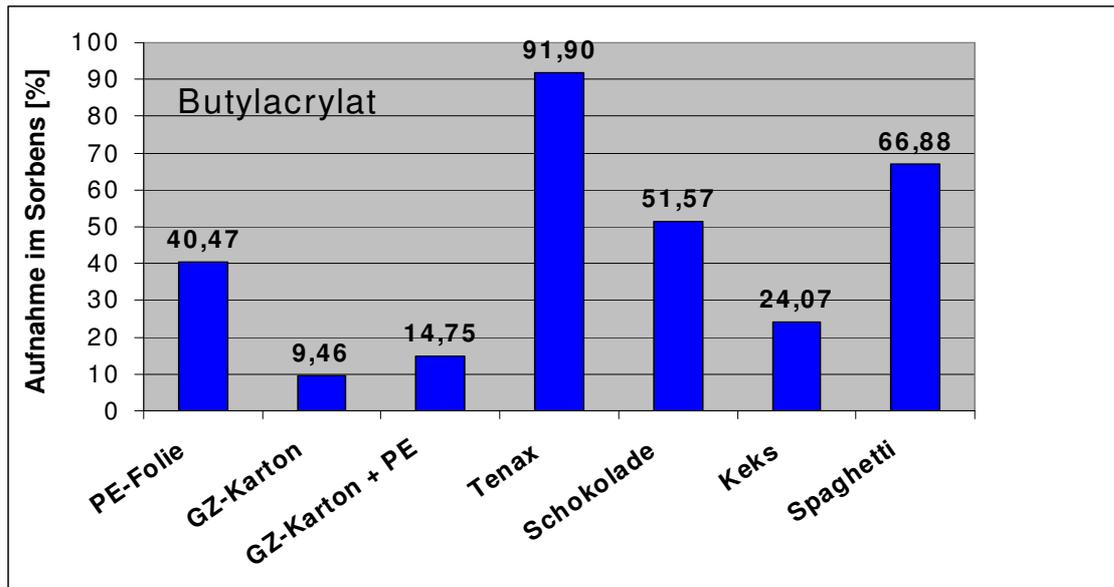


Tabelle 7-15: Prozentuale Aufnahmen von Butylacrylat in unterschiedlichen Sorbentien

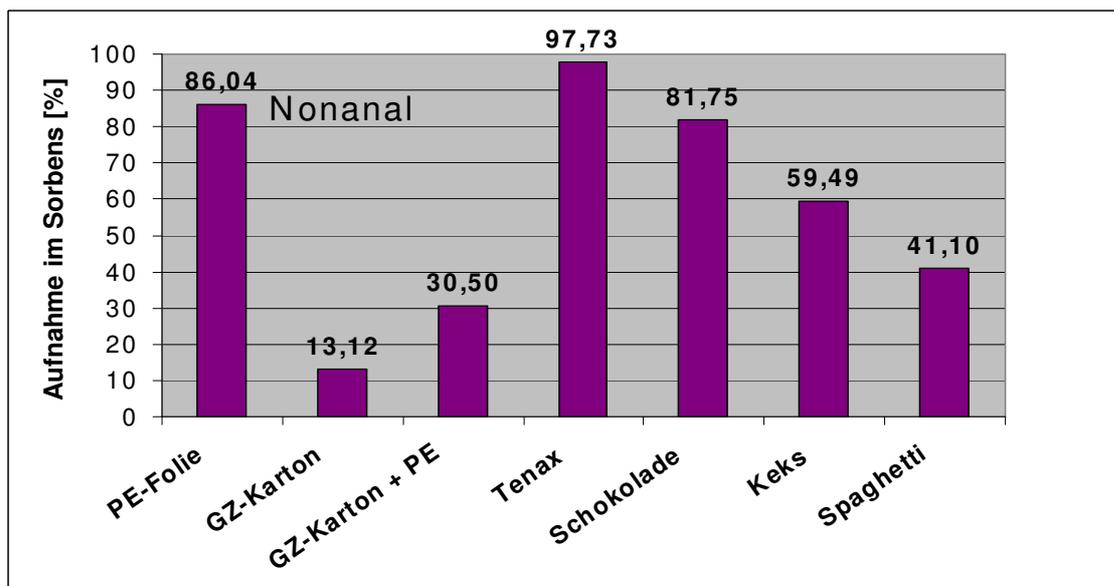


Tabelle 7-16: Prozentuale Aufnahme von Nonanal in unterschiedlichen Sorbentien

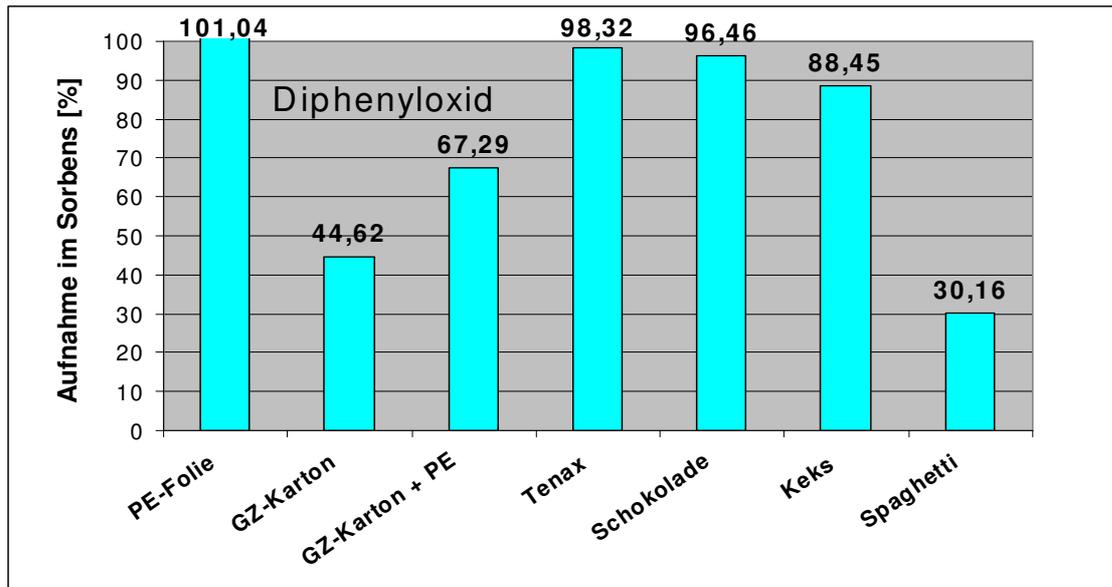


Tabelle 7-17: Prozentuale Aufnahme von Diphenyloxid in unterschiedlichen Sorbentien

## 7.2.6 Einfluss der Probenmenge im Meßsystem

Im Folgenden wird erläutert, warum bei zunehmender Steigung die Sorption nicht linear abnimmt, sondern gegen einen Grenzwert läuft.

Im Vial ergibt sich die Gesamtmasse aus der Masse der Luft und der Probe:

$$m_0 = m_{Luft} + m_{S,Probe} \quad \text{Gleichung 7-1}$$

Gemäß dem Henry'schen Gesetz ist die Konzentration einer Substanz gleich dem Produkt aus dem Löslichkeitskoeffizienten und dem Partialdruck:

$$c_{S,Probe} = S * p_{Luft} \quad \text{Gleichung 7-2}$$

Aus beiden Gleichungen kann wie folgt umgeformt werden:

$$m_{S,Probe} = c_{S,Probe} * m_{Probe} \quad \text{Gleichung 7-3}$$

$$m_{S,Probe} = S * p_{Luft} * m_{Probe} \quad \text{Gleichung 7-4}$$

$$m_{Luft} = m_0 - m_{S,Probe} \quad \text{Gleichung 7-5}$$

$$m_{Luft} = m_0 - S * p_{Luft} * m_{Probe} \quad \text{Gleichung 7-6}$$

Unter Einbeziehung der idealen Gasgleichung und Umformung nach  $p_{Luft}$  ergibt sich:

$$p_{Luft} * V_{Luft} = \frac{m_{Luft}}{m_{mol}} * RT \quad \text{Gleichung 7-7}$$

$$p_{Luft} = \frac{m_{Luft}}{m_{mol}} * \frac{RT}{V_{Luft}} \quad \text{Gleichung 7-8}$$

$$p_{Luft} = \frac{1}{m_{mol}} * \frac{RT}{V_{Luft}} * (m_0 - S * p_{Luft} * m_{Probe}) \quad \text{Gleichung 7-9}$$

Zur Vereinfachung kann mit einer Konstanten gerechnet werden:

$$\text{const. } A = \frac{1}{m_{mol}} * \frac{RT}{V_{Luft}} \quad \text{Gleichung 7-10}$$

$$p_{Luft} = A * (m_0 - S * p_{Luft} * m_{Probe}) \quad \text{Gleichung 7-11}$$

Aus Gleichung 7-12 wird ersichtlich, warum die Sorptionskurven bei größerer Masse gegen einen Grenzwert laufen:

$$p_{Luft} = \frac{A * m_0}{(1 + A * S * m_{Probe})} \quad \text{Gleichung 7-12}$$

Wie in Abb. 7-9 für beschichtetes Papier dargestellt wird, sinkt ab einer Einwaage von 0,06 g die Luftkonzentration kontinuierlich. Die scheinbar gleiche Luftkonzentration trotz steigender Einwaage im unteren Einwaagebereich wird durch Schwankungen in der Methode bei Zellstoff-basierenden Materialien und der ohnehin viel geringeren Adsorption an diese Materialien als an reine PE-Folie verstärkt. Dieser Effekt kann über die Belegung der Adsorptionsplätze im Karton erklärt werden. Prinzipiell gilt, je geringer die Einwaage an Papier oder Karton, desto größer der Fehler, da sich bei kleineren Einwägen auch die Streuung der Messmethode stärker auswirkt als bei größerer Einwaage.

Bei 0,03 g Einwaage kam es zu Messfehlern und eine zu hohe Einwaage ab 0,5 g ist messtechnisch von Nachteil, da die Nadel des Headspace-Probengebers bei der GC-Injektion nur im Luftraum ohne Berührung des Prüfguts stehen sollte.

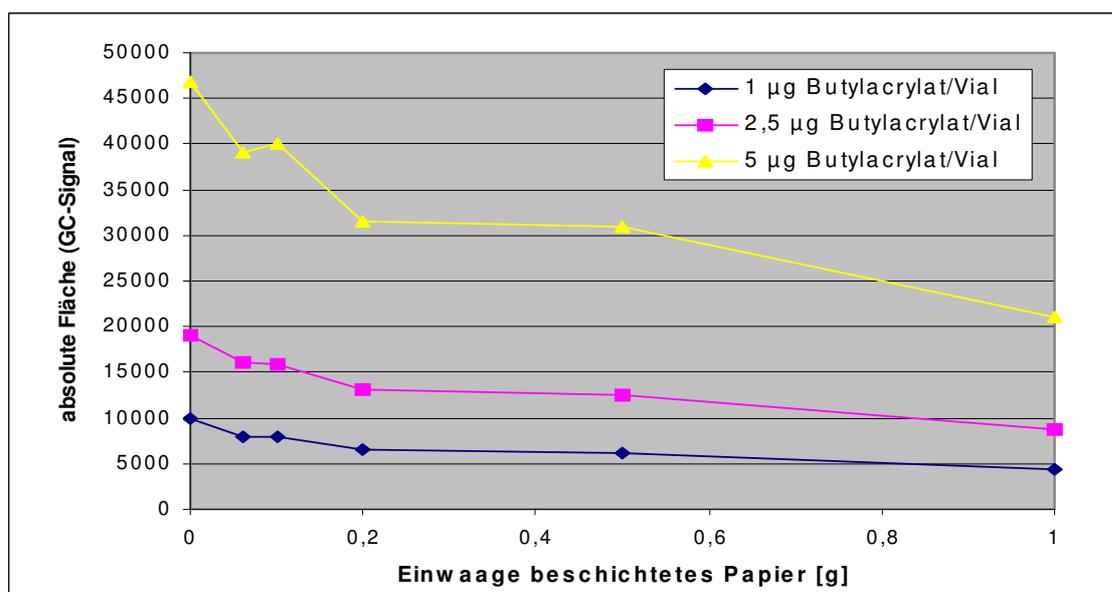


Tabelle 7-18: Butylacrylatkonzentration bei steigender Einwaage nach Adsorption an beschichtetes Papier

## 7.2.7 Ermittlung der Gleichgewichtsparameter zur Messung der Verteilungskoeffizienten

In den folgenden Grafiken wird die GC-Response von Substanzen im Sorptionsexperiment mit verschiedenen Matrices vorgestellt, um die minimale Zeit zu ermitteln, bei der eine Gleichgewichtseinstellung stattfindet. Hexanal nach mehr als 60 min vermutlich aus der Matrix Keks gebildet und im Luftraum in höherer Konzentration nachgewiesen. Die Kurven der anderen Substanzen weisen kaum Schwankungen der GC-Response auf, sonder steigen kontinuierlich, bis nahezu konstante Werte vorliegen.

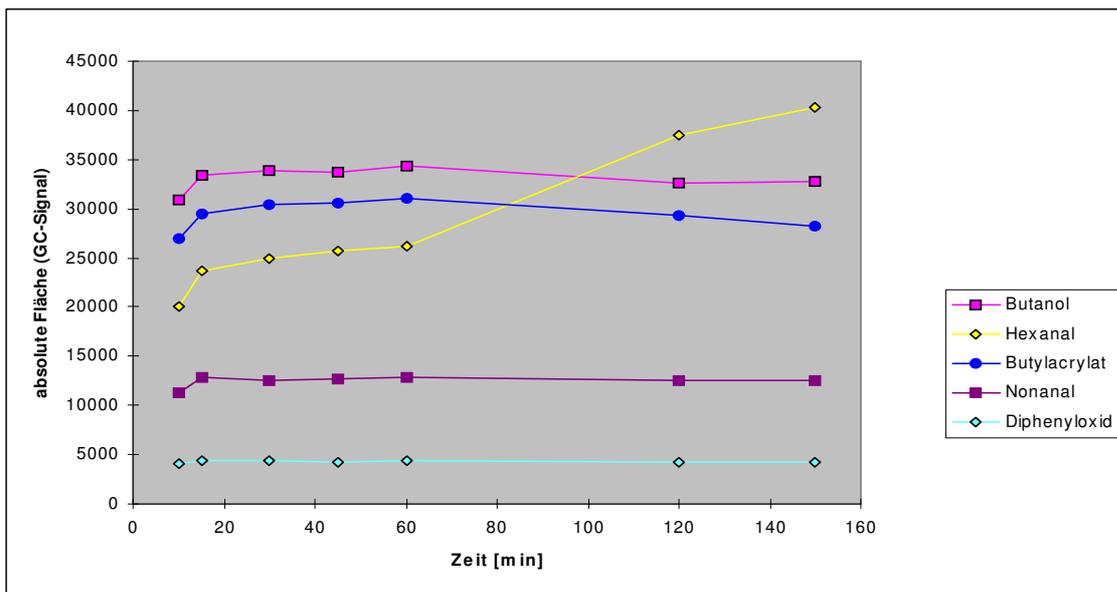


Tabelle 7-19: Modellmischung A – Adsorption an Keks bei unterschiedlichen Equilibrierungszeiten

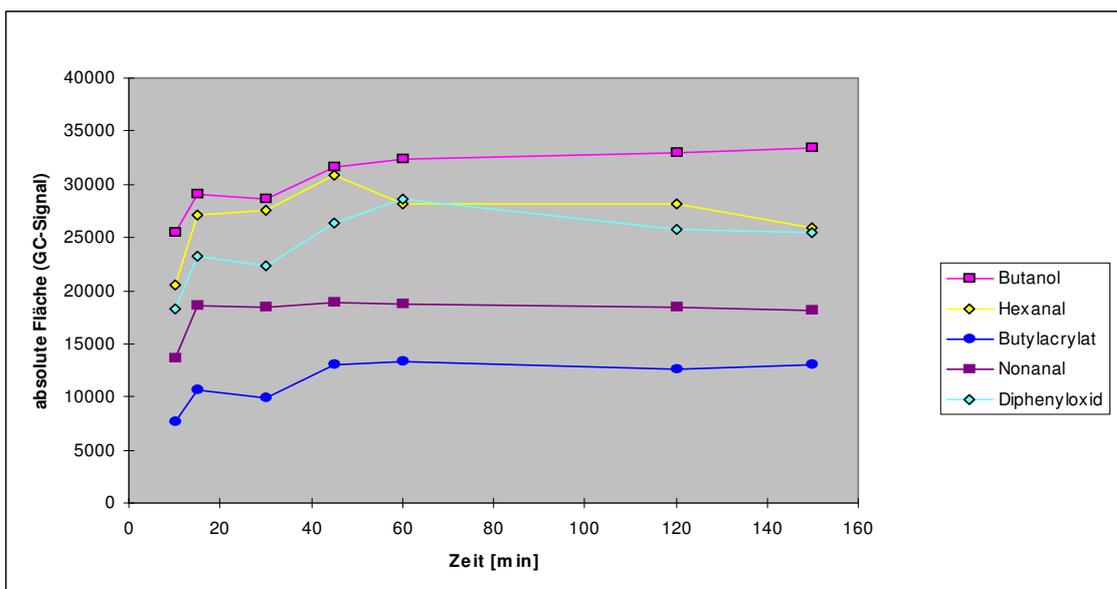


Tabelle 7-20: Modellmischung A – Adsorption an Spaghetti bei unterschiedlichen Equilibrierungszeiten

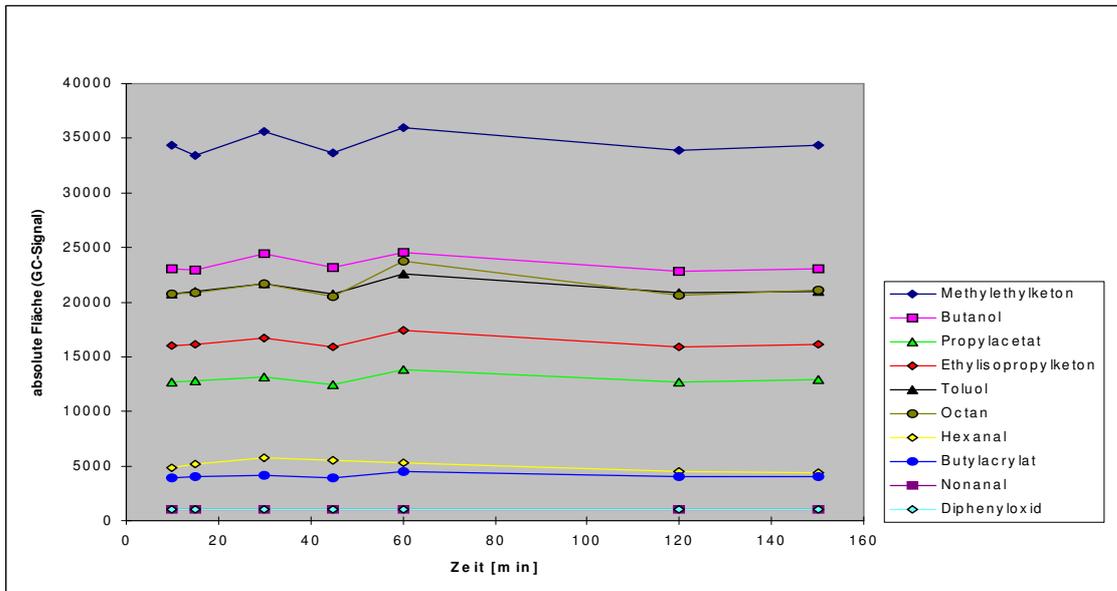


Tabelle 7-21: Tenax mit Standard unterschiedliche Equilibrierungszeiten

### 7.3 Adsorptionsisothermen und Verteilungskoeffizienten

#### 7.3.1 Adsorptionsisothermen für unterschiedliche Temperaturen

Luftkonzentration [µg/ml]	Kelvin				
Butanol	313,15	333,15	353,15	373,15	393,15
0	0				
0,0041	0,30				
0,0138	0,56				
0,0179	0,62				
0,2900	20,00				
0		0			
0,0038		0,2			
0,0128		0,69			
0,0165		0,79			
0,3704		10,1			
0			0		
0,0064			0,34		
0,0163			0,25		
0,0209			0,24		
0,3748			9,57		
0				0	
0,0057				0,43	
0,0152				0,38	
0,0214				0,19	
0,0392				0,82	
0,1004				1,75	
0,2147				2,80	
0					0
0,0042					0,17
0,0169					0,17
0,0379					0,61
0,2085					2,48
0,4098					5,24

Tabelle 7-22: Daten zur Verteilung von Butanol zwischen PE-Folie und Luft bei unterschiedlichen Temperaturen – Auftrag vom Luftkonzentration gegen Konzentration in PE-Folie

**Partialdruck [Pa]**

Butanol	40 °C	60 °C	80 °C	100 °C	120 °C
0	0				
0,1457	0,30				
0,4853	0,56				
0,6279	0,62				
10,1884	20,00				
0		0			
0,1435		0,2			
0,4772		0,67			
0,6182		0,77			
13,8418		9,9			
0			0		
0,2546			0,34		
0,6473			0,25		
0,8294			0,24		
14,8494			9,57		
0				0	
0,2392				0,43	
0,6381				0,38	
0,8945				0,19	
1,6397				0,82	
4,2005				1,75	
8,9869				2,80	
0					0
0,1870					0,17
0,7466					0,17
1,6705					0,61
9,1939					2,48
18,0733					5,24

Tabelle 7-23: Daten zur Verteilung von Butanol zwischen PE-Folie und Luft bei unterschiedlichen Temperaturen – Auftrag vom Partialdruck gegen Konzentration in PE-Folie

### 7.3.2 Darstellung von Adsorptionsisothermen für verschiedene Matrices

Butanol Luftkonzentration [µg/ml]	PE-Folie	GZ Karton	GZ Karton + PE	Schokolade	Keks	Spaghetti	Öl	Wasser	Tenax
0,0000	0,00								
0,0057	0,43								
0,0152	0,38								
0,0392	0,82								
0,1004	1,75								
0,2147	1,78								
0,0000		0							
0,0064		0,38							
0,0153		1,41							
0,0241		2,92							
0,0613		7,17							
0,1258		13,89							
0,0000			0,00						
0,0054			0,48						
0,0217			3,07						
0,0579			7,19						
0,1208			13,75						
0,0000				0,00					
0,0032				0,66					
0,0147				0,92					
0,0668				5,30					
0,1330				10,61					
0,0000					0				
0,0032					0,66				
0,0139					0,51				
0,0311					1,66				
0,0785					4,06				
0,1656					7,17				
0,0000						0,00			
0,0079						0,14			
0,0300						1,74			
0,0723						4,67			
0,1559						8,04			
0,0000							0		
0,0333							4,49		
0,0851							10,79		
0,1739							20,68		
0,0000								0	
0,0444								1,68	
0,1151								3,30	
0,2424								3,97	
0,0000									0
0,0183									3,12
0,0531									7,00
0,1136									13,22

Tabelle 7-24: Butanol – Adsorptionsisothermen – Werte

Hexanal Luftkonzentration [µg/ml]	Konzentration [µg/g]								
	PE-Folie	GZ Karton	GZ Karton + PE	Schokolade	Keks	Spaghetti	Öl	Wasser	Tenax
0,0000	0,00								
0,0060	0,55								
0,0132	1,62								
0,0276	3,07								
0,0674	7,87								
0,1400	15,11								
0,0000		0,00							
0,0067		0,51							
0,0468		0,77							
0,1151		2,18							
0,2335		3,91							
0,0000			0,00						
0,0058			0,60						
0,0199			0,81						
0,0208			0,69						
0,0431			1,20						
0,1056			3,26						
0,2110			6,57						
0,0000				0					
0,0044				0,67					
0,0117				1,62					
0,0239				3,18					
0,0547				8,49					
0,1161				16,14					
0,0000					0				
0,0138					0,19				
0,0239					0,84				
0,0403					3,71				
0,0846					7,31				
0,1742					9,90				
0,0000						0			
0,0086						0,21			
0,0198						0,71			
0,0399						1,39			
0,0924						4,29			
0,1874						8,24			
0,0000							0,00		
0,0233							6,18		
0,0446							18,68		
0,0784							39,96		
0,0000								0	
0,0475								0,36	
0,1129								2,18	
0,0000									0
0,0063									5,15
0,0129									13,18
0,0287									26,05

Tabelle 7-25: Hexanal – Adsorptionsisothermen - Werte

Butylacrylat Luftkonzentration [µg/ml]	Konzentration [µg/g]								
	PE-Folie	GZ Karton	GZ Karton + PE	Schokolade	Keks	Spaghetti	Öl	Wasser	Tenax
0	0								
0,0060	0,4544								
0,0115	0,9584								
0,0145	1,1831								
0,0302	2,2129								
0,0740	5,7270								
0,1531	10,8267								
0,0000		0,00							
0,0104		0,08							
0,0209		0,27							
0,0445		0,49							
0,1102		1,38							
0,1798		1,80							
0,2222		2,53							
0,0000			0,00						
0,0059			0,47						
0,0164			0,36						
0,0199			0,53						
0,0415			0,85						
0,2100			2,16						
0,0000				0,00					
0,0035				0,68					
0,0075				1,31					
0,0128				1,25					
0,0280				2,24					
0,0647				6,19					
0,1158				13,79					
0,0000					0,00				
0,0071					0,29				
0,0107					0,96				
0,0176					0,73				
0,0407					0,87				
0,0977					2,61				
0,1842					6,44				
0,0000						0,00			
0,0079						1,79			
0,0163						3,53			
0,0372						9,22			
0,0785						17,89			
0,0000							0,00		
0,0050							1,16		
0,0300							12,94		
0,0500							31,87		
0,0000								0	
0,0772								21,85	
0,1500								33,20	
0,0000									0
0,0055									4,75
0,0073									12,58
0,0235									24,21

Tabelle 7-26: Butylacrylat – Adsorptionsisothermen – Werte

Nonanal Luftkonzentration [µg/ml]	Konzentration [µg/g]								
	PE-Folie	GZ Karton	GZ Karton + PE	Schokolade	Keks	Spaghetti	Öl	Wasser	Tenax
0	0								
0,0061	0,4581								
0,0061	1,6757								
0,0061	2,2834								
0,0148	4,2438								
0,0292	11,5531								
0,0554	23,4877								
0,0000		0,00							
0,0070		0,38							
0,0174		0,30							
0,0209		0,50							
0,0474		0,25							
0,1078		2,04							
0,2193		3,58							
0,0000			0,00						
0,0084			0,18						
0,0150			0,59						
0,0177			0,87						
0,0383			1,38						
0,0918			3,95						
0,1804			8,33						
0,0000				0,00					
0,0030				0,76					
0,0031				1,83					
0,0038				2,31					
0,0084				4,52					
0,0225				11,14					
0,0435				22,32					
0,0000					0,00				
0,0037					0,68				
0,0056					1,55				
0,0090					1,73				
0,0250					2,69				
0,0552					7,50				
0,0989					16,24				
0,0000						0,00			
0,0084						0,16			
0,0145						0,57			
0,0170						0,84			
0,0316						1,94			
0,0788						4,9			
0,1438						11,2			
0,0000							0,00		
0,0054							10,23		
0,0067							27,21		
0,0134							54,39		
0,0000								0,00	
0,0133								12,95	
0,0241								26,36	
0,0430								48,50	
0,0000									0
0,0039									12,79
0,0039									26,43

Tabelle 7-27: Nonanal – Adsorptionsisothermen - Werte

Diphenyloxid Luftkonzentration [µg/ml]	Konzentration [µg/g]								
	PE-Folie	GZ Karton	GZ Karton + PE	Schokolade	Keks	Spaghetti	Öl	Wasser	Tenax
0	0								
0,0061	0,42								
0,0061	1,60								
0,0061	2,18								
0,0041	5,37								
0,0041	14,18								
0,0215	26,73								
0,0000		0,00							
0,0081		0,20							
0,0164		0,35							
0,0196		0,57							
0,0314		2,18							
0,0770		5,66							
0,1504		11,80							
0,0000			0,00						
0,0060			0,45						
0,0094			1,21						
0,0113			1,58						
0,0215			3,32						
0,0510			8,63						
0,0978			17,80						
0,0000				0,00					
0,0023				0,79					
0,0025				1,84					
0,0039				2,21					
0,0037				4,88					
0,0038				12,78					
0,0068				25,51					
0,0000					0,00				
0,0023					0,79				
0,0025					1,83				
0,0039					2,20				
0,0050					4,70				
0,0131					11,65				
0,0252					23,40				
0,0000						0,00			
0,0081						1,21			
0,0129						1,20			
0,0323						1,69			
0,0873						3,50			
0,1655						8,0			
0,0000							0,00		
0,0049							6,59		
0,0051							28,90		
0,0075							91,83		
0,0000								0,00	
0,0334								8,74	
0,0710								17,03	
0,1318								31,25	
0,0000									0,00
0,0039									3,91
0,0039									11,84
0,0039									25,06

Tabelle 7-28: Diphenyloxid – Adsorptionsisothermen - Werte

o-Xylol Luftkonzentration [µg/ml]	Konzentration [µg/g]				
	Testliner	Liner	Schokolade	Keks	Spaghetti
0	0				
0,0047	0,50				
0,0401	0,64				
0,4212	4,25				
0,0000		0,00			
0,0046		0,49			
0,0356		0,98			
0,0887		0,32			
0,1791		0,47			
0,4389		2,12			
0,6395		5,20			
0,0000			0,00		
0,0155			3,35		
0,0403			5,67		
0,0606			13,54		
0,1501			34,02		
0,0000				0,00	
0,0073				0,21	
0,0681				2,66	
0,1259				6,39	
0,2883				19,08	
0,4757				23,62	
0,0000					0,00
0,0129					3,62
0,0262					7,21
0,0424					15,52
0,1308					36,09

Tabelle 7-29: o-Xylol – Adsorptionsisothermen – Werte

Dodekan Luftkonzentration [µg/ml]	Konzentration [µg/g]				
	Testliner	Liner	Schokolade	Keks	Spaghetti
0	0				
0,0465	0,07				
0,0465	0,31				
0,0000		0,00			
0,0080		0,11			
0,0406		0,46			
0,0000			0,00		
0,0165			18,12		
0,0478			44,60		
0,1077			63,02		
0,0000				0,00	
0,0456				4,95	
0,0735				11,76	
0,1842				29,73	
0,3159				39,92	
0,0000					0,00
0,0055					4,37
0,0117					8,68
0,0238					17,29
0,0968					39,25

Tabelle 7-30: Dodekan – Adsorptionsisothermen – Werte

Diphenyloxid Luftkonzentration [µg/ml]	Konzentration [µg/g]				
	Testliner	Liner	Schokolade	Keks	Spaghetti
0	0				
0,0025	4,75				
0,0096	8,98				
0,0252	17,59				
0,0747	42,65				
0,1340	61,49				
0,0000		0,00			
0,0017		4,13			
0,0064		9,04			
0,0159		17,74			
0,0697		41,11			
0,1032		61,81			
0,0000			0,00		
0,0060			51,58		
0,0081			75,72		
0,0000				0,00	
0,0078				19,10	
0,0157				48,76	
0,0208				73,76	
0,0000					0,00
0,0334					6,43
0,0612					13,40

Tabelle 7-31: Diphenyloxid – Adsorptionsisothermen – Werte: Modellmischung B

Adsorptionsisothermen bei 100 °C für 60 min					
DIPN Luft- konzentration [µg/ml]	Konzentration [µg/g]				
	Testliner	Liner	Schokolade	Keks	Spaghetti
0	0				
0,0038	6,48				
0,0133	14,46				
0,0329	29,35				
0,0608	56,82				
0,0936	78,64				
0,0000		0,00			
0,0033		8,17			
0,0068		10,31			
0,0142		15,75			
0,0430		27,38			
0,0830		52,22			
0,1134		73,23			
0,0000			0,00		
0,0091			0,01		
0,0116			19,45		
0,0101			49,63		
0,0119			76,96		
0,0000				0,00	
0,0091				0,02	
0,0116				19,05	
0,0101				52,52	
0,0000					0,00
0,0091					0,01
0,0754					1,93
0,4296					3,18
0,6517					3,95

Tabelle 7-32: DIPN – Adsorptionsisothermen – Werte: Modellmischung B

### 7.3.3 Verteilungskoeffizienten bei unterschiedlichen Temperaturen

Im Folgenden werden tabellarisch die Verteilungskoeffizienten zwischen Packstoffen und Luft

$K_{\text{Karton, Luft}}$ ,  $K_{\text{Tenax, Luft}}$  und  $K_{\text{Folie, Luft}}$  vorgestellt.

	PE-Folie/Luft		GZ-Karton/Luft		GZ-Karton + PE/Luft		Tenax/Luft	
	m	K	m	K	m	K	m	K
<b>40 °C</b>	68,8	67,5	442,3	364,1	469,7	377,2	1412,0	324,8
<b>60 °C</b>	27,3	26,8	244,0	200,8	246,4	197,9	565,0	130,0
<b>80 °C</b>	25,5	25,0	133,6	110,0	130,2	104,5	244,0	56,1
<b>100 °C</b>	14,1	13,8	105,3	86,7	111,7	89,7	121,0	27,8
<b>120 °C</b>	12,6	12,4	105,6	86,9	117,2	94,1	68,0	15,6

Tabelle 7-33: Steigung der Adsorptionsisothermen  $m$  und Verteilungskoeffizienten  $K$  bei unterschiedlichen Temperaturen für Butanol

	PE-Folie/Luft		GZ-Karton/Luft		GZ-Karton + PE/Luft		Tenax/Luft	
	m	K	m	K	m	K	m	K
<b>40 °C</b>	239,5	235,2	43,7	36,0	101,5	81,5	3316,0	762,7
<b>60 °C</b>	118,8	116,6	27,2	22,4	37,0	29,7	6323,0	1454,3
<b>80 °C</b>	92,3	90,7	8,2	6,8	31,8	25,5	1653,2	380,2
<b>100 °C</b>	110,0	108,0	17,2	14,1	30,9	24,8	823,5	189,4
<b>120 °C</b>	97,6	95,8	9,6	7,9	18,8	15,1	752,8	173,1

Tabelle 7-34: Steigung der Adsorptionsisothermen  $m$  und Verteilungskoeffizienten  $K$  bei unterschiedlichen Temperaturen für Hexanal

	PE-Folie/Luft		GZ-Karton/Luft		GZ-Karton + PE/Luft		Tenax/Luft	
	m	K	m	K	m	K	m	K
<b>40 °C</b>	510,9	501,7	84,3	69,4	84,3	67,7		
<b>60 °C</b>	220,3	216,4	34,9	28,7	35,1	28,1		
<b>80 °C</b>	136,8	134,3	20,9	17,2	20,6	16,5	2981,6	685,8
<b>100 °C</b>	105,4	103,5	8,6	7,1	10,9	8,8	1231,7	283,3
<b>120 °C</b>	66,3	65,1	8,4	6,9	28,6	23,0	563,5	129,6

Tabelle 7-35: Steigung der Adsorptionsisothermen  $m$  und Verteilungskoeffizienten  $K$  bei unterschiedlichen Temperaturen für Butylacrylat

	PE-Folie/Luft		GZ-Karton/Luft		GZ-Karton + PE/Luft		Tenax/Luft	
	m	K	m	K	m	K	m	K
<b>40 °C</b>	4698,7	4614,7	277,9	228,7	478,2	384,0	8664	1993
<b>60 °C</b>	1210,4	1188,8	55,3	45,5	220,3	176,9	4413	1015
<b>80 °C</b>	670,2	658,2	27,3	22,5	61,1	49,1	7421	1707
<b>100 °C</b>	458,3	450,1	17,6	14,5	46,1	37,0	8286	1906
<b>120 °C</b>	354,8	348,4	13,9	11,5	18,0	14,4	10051	2312

Tabelle 7-36: Steigung der Adsorptionsisothermen  $m$  und Verteilungskoeffizienten  $K$  bei unterschiedlichen Temperaturen für Nonanal

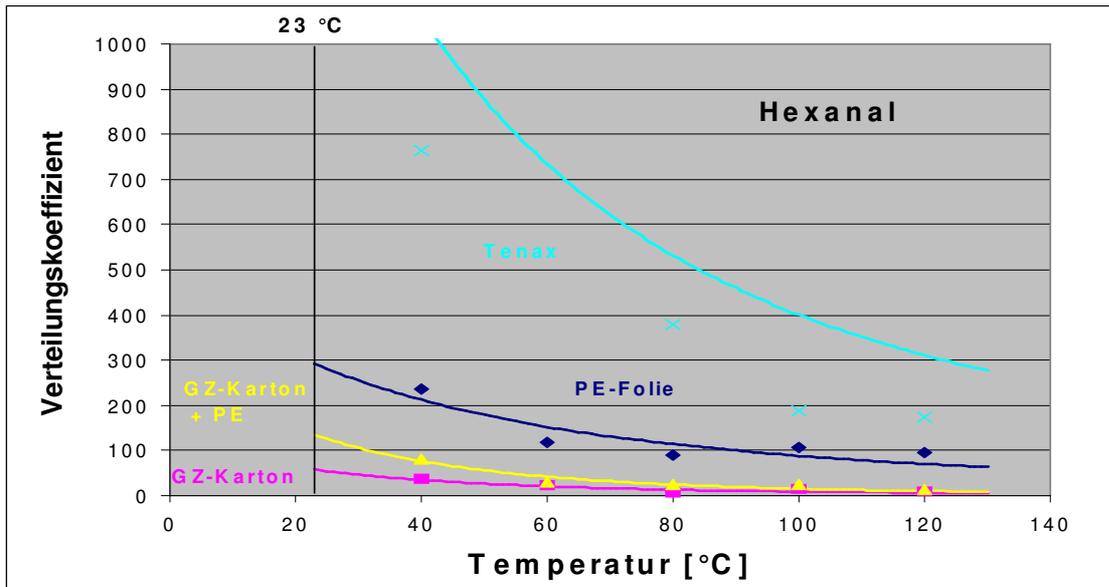


Tabelle 7-37: Verteilungskoeffizienten für Hexanal für unterschiedliche Temperaturen - exponentielle Fitfunktionen

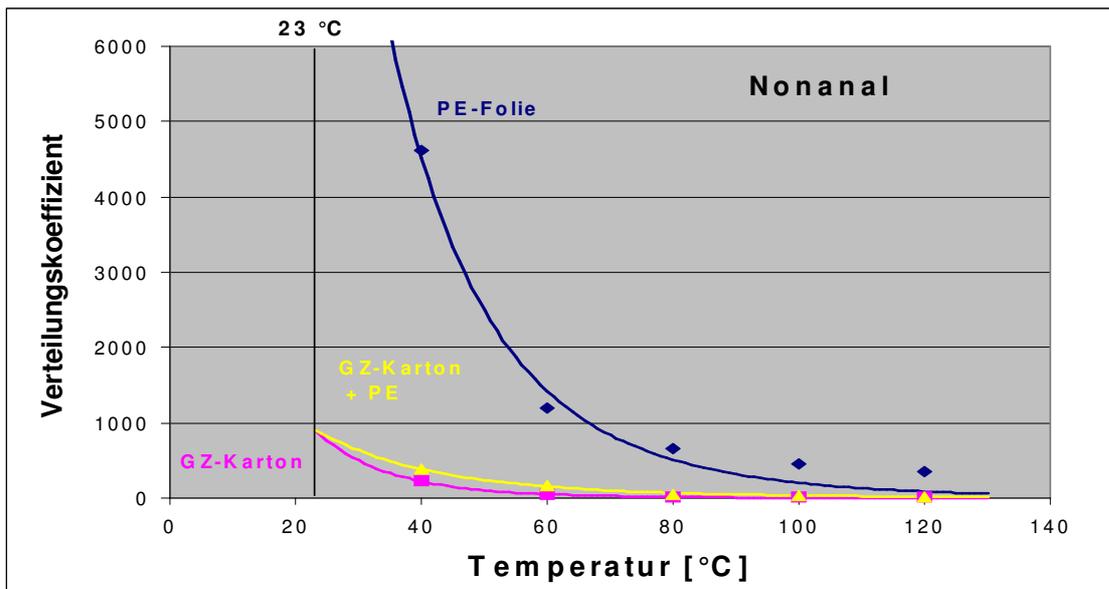


Tabelle 7-38: Verteilungskoeffizienten für Nonanal für unterschiedliche Temperaturen: exponentielle Fitfunktionen und Schnittpunkt bei 23 °C

	PE-Folie/Luft		GZ-Karton/Luft		GZ-Karton + PE/Luft		Tenax/Luft	
	m	K	m	K	m	K	m	K
<b>40 °C</b>	1050,5	1031,7	1135,9	935,0	790,8	635,0		
<b>60 °C</b>	2493,1	2448,5	447,3	368,2	1102,7	885,4		
<b>80 °C</b>	3869,0	3799,8	258,6	212,8	441,0	354,1	8051,5	1851,8
<b>100 °C</b>	1957,1	1922,1	108,9	89,6	245,1	196,8	11263,0	2590,5
<b>120 °C</b>	1491,2	1464,5	4,2	3,4	96,4	77,4	12737,0	2929,5

Tabelle 7-39: Steigung der Adsorptionsisothermen m und Verteilungskoeffizienten K bei unterschiedlichen Temperaturen für Diphenyloxid

### Berechnung der Verteilungskoeffizienten für 23 °C Raumtemperaturbedingung aus den Adsorptionswärmern $\Delta H$ [J/mol]

$$K = \text{const.} \cdot T \cdot \exp(-\Delta H / RT)$$

**Fitparameter**                    => Fitparameter für Regressionskurven mit Gnuplot berechnet

**Delta H in J/mol**

<b>Butanol</b>	<b>const.</b>	<b><math>\Delta H</math> [J/mol]</b>	<b><math>K</math> (23 °C)</b>	K (40 °C)	K (60 °C)	K (80 °C)	K (100 °C)	K (120 °C)
PE-Folie	3,16E-06	-28860,2	<b>1,15E+02</b>	6,45E+01	3,53E+01	2,07E+01	1,29E+01	8,49E+00
GZ-Karton	4,86E-05	-26198,5	<b>6,01E+02</b>	3,57E+02	2,07E+02	1,29E+02	8,43E+01	5,78E+01
GZ-Karton+PE	3,82E-05	-26897,9	<b>6,28E+02</b>	3,67E+02	2,10E+02	1,28E+02	8,30E+01	5,63E+01
Tenax	8,09E-08	-42595,1	<b>7,80E+02</b>	3,23E+02	1,28E+02	5,70E+01	2,77E+01	1,45E+01
<b>Butylacrylat</b>	<b>Const.</b>	<b><math>\Delta H</math> [J/mol]</b>	<b><math>K</math> (23 °C)</b>	K (40 °C)	K (60 °C)	K (80 °C)	K (100 °C)	K (120 °C)
PE-Folie	6,11E-06	-32419,5	<b>9,45E+02</b>	4,89E+02	2,46E+02	1,35E+02	7,86E+01	4,87E+01
GZ-Karton	1,27E-07	-37377,3	<b>1,48E+02</b>	6,84E+01	3,07E+01	1,52E+01	8,11E+00	4,63E+00
GZ-Karton+PE	1,72E-06	-30430,3	<b>1,18E+02</b>	6,40E+01	3,38E+01	1,92E+01	1,17E+01	7,46E+00
Tenax	5,00E-08	-51287,5	<b>1,65E+04</b>	5,62E+03	1,83E+03	6,81E+02	2,82E+02	1,28E+02
<b>Hexanal</b>	<b>Const.</b>	<b><math>\Delta H</math> [J/mol]</b>	<b><math>K</math> (23 °C)</b>	K (40 °C)	K (60 °C)	K (80 °C)	K (100 °C)	K (120 °C)
PE-Folie	0,000978002	-17031,9	<b>2,92E+02</b>	2,12E+02	1,53E+02	1,14E+02	8,84E+01	7,04E+01
GZ-Karton	8,33E-06	-24777,8	<b>5,78E+01</b>	3,54E+01	2,13E+01	1,36E+01	9,13E+00	6,41E+00
GZ-Karton+PE	4,69E-06	-28276,2	<b>1,35E+02</b>	7,65E+01	4,24E+01	2,52E+01	1,59E+01	1,05E+01
Tenax	0,00268049	-18591,8	<b>1,51E+03</b>	1,06E+03	7,34E+02	5,32E+02	4,00E+02	3,11E+02
<b>Nonanal</b>	<b>Const.</b>	<b><math>\Delta H</math> [J/mol]</b>	<b><math>K</math> (23 °C)</b>	K (40 °C)	K (60 °C)	K (80 °C)	K (100 °C)	K (120 °C)
PE-Folie	2,20E-08	-52859	<b>1,37E+04</b>	4,53E+03	1,42E+03	5,12E+02	2,06E+02	9,13E+01
GZ-Karton	7,99E-12	-65672,9	<b>9,05E+02</b>	2,25E+02	5,27E+01	1,46E+01	4,65E+00	1,67E+00
GZ-Karton+PE	1,36E-07	-41707,1	<b>9,13E+02</b>	3,85E+02	1,57E+02	7,07E+01	3,49E+01	1,86E+01
Tenax	9,14994	1743,51	<b>1,33E+03</b>	1,47E+03	1,62E+03	1,78E+03	1,95E+03	2,11E+03
<b>Diphenyloxid</b>	<b>Const.</b>	<b><math>\Delta H</math> [J/mol]</b>	<b><math>K</math> (23 °C)</b>	K (40 °C)	K (60 °C)	K (80 °C)	K (100 °C)	K (120 °C)
PE-Folie	0,000100662	-33944,4	<b>2,89E+04</b>	1,45E+04	7,04E+03	3,73E+03	2,12E+03	1,28E+03
GZ-Karton	3,98E-07	-41213,6	<b>2,19E+03</b>	9,34E+02	3,84E+02	1,75E+02	8,73E+01	4,68E+01
GZ-Karton+PE	2,13E-07	-45256,2	<b>6,04E+03</b>	2,35E+03	8,82E+02	3,71E+02	1,72E+02	8,60E+01
<b>o-Xylol</b>	<b>Const.</b>	<b><math>\Delta H</math> [J/mol]</b>	<b><math>K</math> (23 °C)</b>	K (40 °C)	K (60 °C)	K (80 °C)	K (100 °C)	K (120 °C)
Testliner	7,07E-06	-27948	<b>1,78E+02</b>	1,02E+02	5,67E+01	3,39E+01	2,15E+01	1,43E+01
Liner	7,04E-09	-46911,2	<b>3,92E+02</b>	1,47E+02	5,32E+01	2,16E+01	9,69E+00	4,73E+00

### 7.3.4 Verteilungskoeffizienten für Verpackungen, Tenax und Lebensmittel

Im Folgenden werden die Steigungen der Adsorptionisothermen und Verteilungskoeffizienten für  $K_{\text{Karton, Luft}}$ ,  $K_{\text{Tenax, Luft}}$  und  $K_{\text{Lebensmittel, Luft}}$  tabellarisch vorgestellt.

	PE-Folie/Luft		GZ-Karton/Luft		GZ-Karton + PE/Luft	
	m	K	m	K	m	K
<b>Butanol</b>	10,2	10,0	111,6	91,8	116,4	93,5
<b>Hexanal</b>	109,7	107,8	17,2	14,1	31,1	25,0
<b>Butylacrylat</b>	72,2	70,9	11,1	9,1	10,9	8,8
<b>Nonanal</b>	410,7	403,4	16,5	13,6	45,2	36,3
<b>Diphenyloxid</b>	1118,6	1098,6	76,0	62,5	177,3	142,3

Tabelle 7-40: Steigung  $m$  der Adsorptionisothermen von Verpackungen und Verteilungskoeffizienten  $K$  bei 100 °C

	Schokolade/Luft		Keks/Luft		Spaghetti/Luft	
	m	K	m	K	m	K
<b>Butanol</b>	77,9	82,4	45,1	21,4	54,0	81,6
<b>Hexanal</b>	141,6	116,6	63,1	29,9	44,0	66,5
<b>Butylacrylat</b>	112,0	92,2	32,8	15,6	231,0	349,0
<b>Nonanal</b>	509,9	419,7	155,7	73,9	73,2	110,5
<b>Diphenyloxid</b>	2518,0	2072,6	910,3	431,9	46,8	70,7

Tabelle 7-41: Steigung  $m$  der Adsorptionisothermen von Lebensmitteln und Verteilungskoeffizienten  $K$  bei 100 °C

	Öl/Luft		Wasser/Luft		Tenax/Luft	
	m	K	m	K	m	K
<b>Butanol</b>	120,9	110,0	19,2	19,1	120,3	27,7
<b>Hexanal</b>	473,7	431,0	17,6	17,5	924,0	212,5
<b>Butylacrylat</b>	610,76	555,79	225,8	225,4	1078,7	248,1
<b>Nonanal</b>	3814,2	3470,9	1110,3	1108,3	3745,0	861,4
<b>Diphenyloxid</b>	8208,2	7469,5	238,8	238,4	3489,1	802,5

Tabelle 7-42: Steigung  $m$  der Adsorptionisothermen von Öl, Wasser und Tenax und Verteilungskoeffizienten  $K$  bei 100 °C

	GC2 (2) /Luft		GC2 (2) + 12g PE/Luft	
	m	K	m	K
<b>Butanol</b>	112,9	67,8	95,3	60,3
<b>Hexanal</b>	41,4	24,8	36,5	23,1
<b>Butylacrylat</b>	25,7	15,5	25,4	16,1
<b>Nonanal</b>	124,5	74,7	140,8	89,0
<b>Diphenyloxid</b>	1002,6	601,9	1155,9	730,7

Tabelle 7-43: Steigung  $m$  der Adsorptionisothermen von Verpackungen und Verteilungskoeffizienten  $K$  bei 100 °C

	GC2/Luft		GC2 + PE/Luft	
	m	K	m	K
<b>Butanol</b>	66,0	41,3	40,6	25,9
<b>Hexanal</b>	28,2	17,7	37,5	23,9
<b>Butylacrylat</b>	15,6	9,8	25,1	16,0
<b>Nonanal</b>	59,6	37,3	95,5	60,9
<b>Diphenyloxid</b>	409,4	256,3	566,3	361,0

Tabelle 7-44: Steigung  $m$  der Adsorptionsisothermen von Verpackungen und Verteilungskoeffizienten  $K$  bei 100 °C

	Papier/Luft		Papier/Luft	
	m	K	m	K
<b>Butanol</b>	81,4	104,9	97,0	118,1
<b>Hexanal</b>	34,0	43,9	53,1	64,6
<b>Butylacrylat</b>	23,0	29,6	46,5	56,6
<b>Nonanal</b>	44,8	57,7	173,8	211,4
<b>Diphenyloxid</b>	257,7	332,4	816,7	993,6

Tabelle 7-45: Steigung  $m$  der Adsorptionsisothermen von Verpackungen und Verteilungskoeffizienten  $K$  bei 100 °C

	o-Xylol/Luft		Dodekan/Luft		Diphenyloxid/Luft		DIPN/Luft	
	m	K	m	K	m	K	m	K
<b>Testliner</b>	10,2	7,4	4,1	3,0	439,2	321,2	873,6	639,0
<b>Liner</b>	6,9	5,5	11,3	9,1	607,0	487,8	646,8	519,8
<b>Schokolade</b>	221,2	233,8	651,0	688,0	9054,6	9569,8	3556,2	3758,5
<b>Keks</b>	53,7	25,5	135,8	64,4	3313,5	1571,9	2347,9	1113,8
<b>Spaghetti</b>	284,2	429,2	429,1	648,1	212,9	321,5	6,7	10,0

Tabelle 7-46: Steigung  $m$  der Adsorptionsisothermen von für Modellmischung B und Verteilungskoeffizienten  $K$  bei 100 °C

### 7.3.5 Worst Case Abschätzungen

#### Modellmischung A

$K_{\text{Folie/Schokolade}}$	Verteilungskoeffizienten							
	Worst-case Abschätzung nach Gleichung 5-2						nach Gleichung 5-1	
$c_0$	1 µg/g	2 µg/g	2,5 µg/g	5,5 µg/g	13,5 µg/g	27µg/g	$K_{\text{Folie/Schok.}}$	$K_{\text{Folie/Tenax}}$
Butanol	0,65	0,21	0,07	0,17	0,14	0,07	0,12	0,36
Hexanal	0,81	5,77	1,12	1,00	1,05	0,96	0,92	0,51
Butylacrylat	0,66	0,73	0,71	0,63	0,67	0,61	0,77	0,29
Nonanal	0,65	2,96	4,60	3,14	4,95	5,50	0,96	0,47
Diphenyloxid	0,59	2,75	4,27				0,53	1,37

Tabelle 7-47: Worst case Berechnung und Verteilungskoeffizienten  $K_{VL}$  für PE-Folie – Schokolade – Modellmischung A

Für den Verteilungskoeffizienten  $K_{VL}$  für GZ-Karton – Schokolade und Modellmischung A konnten ähnliche Verteilungskoeffizienten über die worst-case Methode für die höheren Konzentrationsbereiche von 5,5 bis 27 µg/g mit den Verteilungskoeffizienten, die über die Headspace-Methode bestimmt wurden, ermittelt werden.

<b>K<sub>GZ-Karton/Schokolade</sub></b> Verteilungskoeffizienten								
Worst-case Abschätzung nach Gleichung 5-2							nach Gleichung 5-1	
C <sub>0</sub>	1 µg/g	2 µg/g	2,5 µg/g	5,5 µg/g	13,5 µg/g	27µg/g	GZ-Karton/ Schokolade	GZ-Karton/ Tenax
Butanol	0,48	0,21	0,25	1,11	1,06	0,99	1,12	3,32
Hexanal	0,64			0,13	0,15	0,13	0,12	0,07
Butylacrylat				0,08	0,10	0,09	0,10	0,04
Nonanal	0,44	0,13	0,19	0,04	0,15	0,12	0,03	0,02
Diphenyloxid	0,19	0,17	0,23	0,58	0,62	0,66	0,03	0,08

Tabelle 7-48: Worst-case Berechnung und Verteilungskoeffizienten  $K_{VL}$  für GZ-Karton – Schokolade – Modellmischung A

<b>K<sub>GZ-Karton+PE/Schokolade</sub></b> Verteilungskoeffizienten								
Worst-case Abschätzung nach Gleichung 5-2							nach Gleichung 5-1	
C <sub>0</sub>	1 µg/g	2 µg/g	2,5 µg/g	5,5 µg/g	13,5 µg/g	27µg/g	GZ-Karton+PE/ Schokolade	GZ-Karton+PE/ Tenax
Butanol	0,77	0,57	0,71	1,33	1,14	1,02	1,13	3,38
Hexanal	0,92	0,11	0,27	0,23	0,25	0,25	0,21	0,12
Butylacrylat	0,70	0,18	0,22	0,17	0,17	0,15	0,10	0,04
Nonanal		0,32	0,41	0,30	0,36	0,38	0,09	0,04
Diphenyloxid	0,64	1,18	1,31	1,47	1,64	1,79	0,07	0,18

Tabelle 7-49: Worst-case Berechnung und Verteilungskoeffizienten  $K_{VL}$  für GZ-Karton +PE – Schokolade – Modellmischung A

<b>K<sub>Folie/Keks</sub></b> Verteilungskoeffizienten								
Worst-case Abschätzung nach Gleichung 5-2							nach Gleichung 5-1	
C <sub>0</sub>	1 µg/g	2 µg/g	2,5 µg/g	5,5 µg/g	13,5 µg/g	27µg/g	Folie/ Keks	Folie/Tenax
Butanol	0,65	0,21	0,07	0,17	0,14	0,07	0,47	0,36
Hexanal	0,81	5,78	1,12	1,00	1,05	0,96	3,60	0,51
Butylacrylat	0,66	0,73	0,71	0,63	0,67	0,61	4,56	0,29
Nonanal	0,65	2,97	4,61	3,14	4,94	5,52	5,46	0,47
Diphenyloxid	0,59	2,76	4,27				2,54	1,37

Tabelle 7-50: Worst case Berechnung und Verteilungskoeffizienten  $K_{VL}$  für PE-Folie – Keks – Modellmischung A

<b>K<sub>GZ-Karton/Keks</sub></b> Verteilungskoeffizienten								
Worst-case Abschätzung nach Gleichung 5-2							nach Gleichung 5-1	
C <sub>0</sub>	1 µg/g	2 µg/g	2,5 µg/g	5,5 µg/g	13,5 µg/g	27µg/g	GZ-Karton/ Keks	GZ-Karton/ Tenax
Butanol	0,48	0,21	0,25	1,11	1,06	0,99	4,29	3,32
Hexanal	0,65			0,13	0,15	0,13	0,47	0,07
Butylacrylat				0,08	0,10	0,09	0,59	0,04
Nonanal	0,44	0,13	0,19	0,04	0,15	0,12	0,18	0,02
Diphenyloxid	0,19	0,17	0,23	0,58	0,62	0,66	0,14	0,08

Tabelle 7-51: Worst-case Berechnung und Verteilungskoeffizienten  $K_{VL}$  für GZ-Karton – Keks – Modellmischung A

<b>K<sub>GZ-Karton+PE/Keks</sub></b> Verteilungskoeffizienten								
Worst-case Abschätzung nach Gleichung 5-2							nach Gleichung 5-1	
C <sub>0</sub>	1 µg/g	2 µg/g	2,5 µg/g	5,5 µg/g	13,5 µg/g	27µg/g	GZ-Karton+PE/ Keks	GZ-Karton+PE/ Tenax
Butanol	0,77	0,57	0,71	1,33	1,13	1,03	4,37	3,38
Hexanal	0,93	0,11	0,27	0,23	0,25	0,25	0,84	0,12
Butylacrylat	0,70	0,18	0,22	0,17	0,17	0,15	0,56	0,04
Nonanal	0,18	0,32	0,41	0,30	0,36	0,38	0,49	0,04
Diphenyloxid	0,64	1,18	1,31	1,47	1,64	1,80	0,33	0,18

Tabelle 7-52: Worst-case Berechnung und Verteilungskoeffizienten  $K_{VL}$  für GZ-Karton +PE –Keks – Modellmischung A

<b>K<sub>Folie/Spaghetti</sub></b> Verteilungskoeffizienten								
Worst-case Abschätzung nach Gleichung 5-2							nach Gleichung 5-1	
C <sub>0</sub>	1 µg/g	2 µg/g	2,5 µg/g	5,5 µg/g	13,5 µg/g	27µg/g	Folie/ Spaghetti	Folie/Tenax
Butanol	0,65	0,21	0,07	0,17	0,14	0,07	0,12	0,36
Hexanal	0,81	5,78	1,12	0,99	1,05	0,96	1,62	0,51
Butylacrylat	0,66	0,73	0,71	0,63	0,67	0,61	0,20	0,29
Nonanal	0,65	2,96	4,59	3,13	4,94	5,50	3,65	0,47
Diphenyloxid	0,59	2,76	4,26				15,53	1,37

Tabelle 7-53: Worst case Berechnung und Verteilungskoeffizienten  $K_{VL}$  für PE-Folie – Spaghetti – Modellmischung A

<b>K<sub>GZ-Karton/Spaghetti</sub></b> Verteilungskoeffizienten								
Worst-case Abschätzung nach Gleichung 5-2							nach Gleichung 5-1	
C <sub>0</sub>	1 µg/g	2 µg/g	2,5 µg/g	5,5 µg/g	13,5 µg/g	27µg/g	GZ-Karton/ Spaghetti	GZ-Karton/ Tenax
Butanol	0,48	0,21	0,25	1,11	1,06	0,99	1,12	3,32
Hexanal	0,65			0,13	0,15	0,13	0,21	0,07
Butylacrylat				0,08	0,10	0,09	0,03	0,04
Nonanal	0,44	0,13	0,19	0,04	0,15	0,12	0,12	0,02
Diphenyloxid	0,19	0,17	0,23	0,58	0,62	0,66	0,88	0,08

Tabelle 7-54: Worst-case Berechnung und Verteilungskoeffizienten  $K_{VL}$  für GZ-Karton – Spaghetti – Modellmischung A

<b>K<sub>GZ</sub>-</b> Verteilungskoeffizienten								
<b>Karton+PE/Spaghetti</b>								
Worst-case Abschätzung nach Gleichung 5-2							nach Gleichung 5-1	
C <sub>0</sub>	1 µg/g	2 µg/g	2,5 µg/g	5,5 µg/g	13,5 µg/g	27µg/g	GZ-Karton+PE/ Spaghetti	GZ-Karton+PE/ Tenax
Butanol	0,77	0,57	0,71	1,32	1,14	1,02	1,14	3,38
Hexanal	0,92	0,11	0,27	0,23	0,25	0,25	0,38	0,12
Butylacrylat	0,70	0,18	0,22	0,17	0,17	0,15	0,03	0,04
Nonanal	0,18	0,32	0,41	0,30	0,36	0,38	0,33	0,04
Diphenyloxid	0,64	1,18	1,31	1,47	1,64	1,79	2,01	0,18

Tabelle 7-55: Worst-case Berechnung und Verteilungskoeffizienten  $K_{VL}$  für GZ-Karton +PE – Spaghetti – Modellmischung A

### Modellmischung B

<b>K<sub>Testliner/Schokolade</sub></b> Verteilungskoeffizienten							
Worst-case Abschätzung nach Gleichung 5-2							nach Gleichung 5-1
C <sub>0</sub>	1 µg/g	5 µg/g	10 µg/g	20 µg/g	50 µg/g	75 µg/g	Testliner/ Schokolade
O-Xylol	0,96	0,14		0,001	0,09	0,01	0,03
Dodekan	0,06	0,06			0,002		0,004
Diphenyloxid		18,28	8,66	7,05	5,63	4,43	0,03
DIPN	16,00	22,38	10,12	9,41	9,94	8,77	0,17

Tabelle 7-56: Worst case Berechnung aus der Berechnung des Verteilungskoeffizienten  $K_{VL}$  – Testliner – Schokolade – Modellmischung B

<b>K<sub>Liner/Schokolade</sub></b> Verteilungskoeffizienten							
Worst-case Abschätzung nach Gleichung 5-2							nach Gleichung 5-1
C <sub>0</sub>	1 µg/g	5 µg/g	10 µg/g	20 µg/g	50 µg/g	75 µg/g	Liner/ Schokolade
O-Xylol	0,96	0,24	0,03	0,024	0,04	0,08	0,02
Dodekan	0,13	0,10			0,09		0,013
Diphenyloxid		4,84	9,53	7,96	4,71	4,79	0,05
DIPN	13,83	4,29	7,95	5,03	4,98	5,11	0,14

Tabelle 7-57: Worst case Berechnung aus der Berechnung des Verteilungskoeffizienten  $K_{VL}$  – Liner – Schokolade – Modellmischung B

<b>K<sub>Testliner/Keks</sub></b> Verteilungskoeffizienten							
Worst-case Abschätzung nach Gleichung 5-2							nach Gleichung 5-1
c <sub>0</sub>	1 µg/g	5 µg/g	10 µg/g	20 µg/g	50 µg/g	75 µg/g	Testliner/ Keks
O-Xylol	0,96	0,14		0,001	0,09	0,01	0,29
Dodekan	0,06	0,06			0,002		0,047
Diphenyloxid		18,34	8,66	7,03	5,67	4,42	0,20
DIPN	15,99	22,45	10,12	9,38	10,03	8,75	0,57

Tabelle 7-58: Worst case Berechnung aus der Berechnung des Verteilungskoeffizienten  $K_{VL}$  – Testliner – Keks – Modellmischung B

<b>K<sub>Liner/Keks</sub></b> Verteilungskoeffizienten							
Worst-case Abschätzung nach Gleichung 5-2							nach Gleichung 5-1
c <sub>0</sub>	1 µg/g	5 µg/g	10 µg/g	20 µg/g	50 µg/g	75 µg/g	Liner/ Keks
O-Xylol	0,96	0,24	0,03	0,024	0,05	0,08	0,22
Dodekan	0,13	0,10			0,09		0,141
Diphenyloxid		4,85	9,53	7,93	4,75	4,78	0,31
DIPN	13,83	4,30	7,95	5,01	5,02	5,09	0,47

Tabelle 7-59: Worst case Berechnung aus der Berechnung des Verteilungskoeffizienten  $K_{VL}$  – Liner – Keks – Modellmischung B

<b>K<sub>Testliner/Spaghetti</sub></b> Verteilungskoeffizienten							
Worst-case Abschätzung nach Gleichung 5-2							nach Gleichung 5-1
c <sub>0</sub>	1 µg/g	5 µg/g	10 µg/g	20 µg/g	50 µg/g	75 µg/g	Testliner/ Spaghetti
O-Xylol	0,95	0,14		0,001	0,09	0,01	0,02
Dodekan	0,06	0,06			0,002		0,005
Diphenyloxid		18,29	8,66	7,04	5,62	4,42	1,00
DIPN	15,96	22,39	10,12	9,40	9,94	8,76	63,59

Tabelle 7-60: Worst case Berechnung aus der Berechnung des Verteilungskoeffizienten  $K_{VL}$  – Testliner – Spaghetti – Modellmischung B

<b>K<sub>Liner/Spaghetti</sub></b> Verteilungskoeffizienten							
Worst-case Abschätzung nach Gleichung 5-2							nach Gleichung 5-1
c <sub>0</sub>	1 µg/g	5 µg/g	10 µg/g	20 µg/g	50 µg/g	75 µg/g	Liner/ Spaghetti
O-Xylol	0,96	0,24	0,03	0,024	0,04	0,08	0,01
Dodekan	0,13	0,10				0,09	0,014
Diphenyloxid		4,84	9,52	7,95	4,71	4,78	1,52
DIPN	13,7	4,29	7,94	5,03	4,98	5,10	51,73

Tabelle 7-61: Worst case Berechnung aus der Berechnung des Verteilungskoeffizienten  $K_{VL}$  – Liner – Spaghetti – Modellmischung B

# LEBENS LAUF GABRIELE HAACK

## PERSÖNLICHE DATEN

---

Geburtsdatum: 10. Mai 1968

Geburtsort: Bad Wildungen

Adresse: Daimlerstraße 7, D-80798 München

## AUSBILDUNG

---

1980 - 1987      Gustav-Stresemann Gymnasium      Bad Wildungen  
*Allgemeine Hochschulreife mit den Leistungskursen Englisch und Chemie*

1987 - 1990      J.W. Goethe Universität      Frankfurt/ M.  
*Vordiplom Chemie und Botanik Vorprüfung*

1990 - 1991      Strathclyde University      Glasgow, U.K.  
*Master of Science in Food Biotechnology*  
Master Thesis: AN INITIAL STUDY OF THE INFLUENCE OF HETEROCYCLIC NITROGEN  
COMPOUNDS ON WHISKY FLAVOUR

1991 - 1993      Technische Universität München      München  
*1. Staatsexamen in Lebensmittelchemie*

## BERUFSERFAHRUNG

---

1994      Kraft Foods R & D Inc.      München  
*Aushilfskraft*  
Abteilung Lebensmittelchemie und physikalisch-chemische Analytik

1994 - 2004      Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung      Freising  
*Wissenschaftlerin und Sensory Manager*  
Abteilung Produktsicherheit und Analytik

seit 2005      Sensory-Service      München  
*Freiberufliche Beraterin und Trainerin*  
Beratung und Schulungen für Sensorik, Qualitätssicherung und Lebensmittelverpackungen

seit 2006      Fachhochschule Weihenstephan      Freising  
*Lehrbeauftragte für Humanphysiologie für den Studiengang Lebensmitteltechnologie*

## MITGLIEDSCHAFTEN UND AUSSCHUSSARBEIT

---

- DIN Normenausschuss NAL Sensorik
- ISO Normenausschuss TC 34 / SC 12 „Sensory analysis“
- Mitarbeit im Normenausschuss CEN TC 172 WG 3 und DIN Normenausschuss NMP 421 zur Sensorik von papier-basierenden Lebensmittelverpackungen
- Mitarbeit in der Kunststoffkommission des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR) zur Beurteilung der sensorischen Eigenschaften von Lebensmittelbedarfsgegenständen