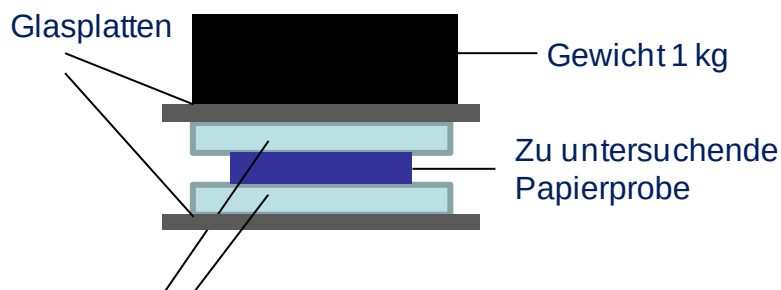


Problemstellung:

Für Papier und Karton im Lebensmittelkontakt ist die Untersuchung des Übergangs optischer Aufheller in Lebensmittelsimulanzien in der BfR-Empfehlung XXXVI und weiteren nationalen und internationalen Regularien vorgeschrieben. Diese Vorgabe gilt in jedem Fall, wenn der Lebensmittelbedarfsgegenstand für den Kontakt mit feuchten und/oder fettenden Lebensmitteln vorgesehen ist. Aber auch für andere Lebensmittelverpackungen und Papier- und Kartonprodukte wird diese Untersuchung häufig herangezogen, um das mögliche Ausbluten optischer Aufheller zu bewerten.

Die vorgegebene Analysenmethode für diesen Parameter ist in der DIN EN 648:2006 beschrieben. Der Übergang wird untersucht, in dem mit unterschiedlichen Prüfflüssigkeiten getränkte Glasfaserpapiere unter definierten Bedingungen mit dem zu untersuchenden Papiermuster in Kontakt gebracht und beschwert werden. In **Abb. 1** ist die entsprechende Versuchsanordnung dargestellt.



Glasfaserpapier, getränkt mit Prüfflüssigkeit

Abb. 1: Versuchsaufbau zur Prüfung des Übergangs von optischen Aufhellern aus einer Papierprobe

Nach einer vorgegebenen Kontaktzeit werden die getränkten Glasfaserpapiere anschließend unter UV-Licht auf die Anwesenheit fluoreszierender Stoffe untersucht. Detektor ist dabei das menschliche Auge, die Bewertung erfolgt anhand der Eingruppierung des Beobachtungsergebnisses in einer Skala von 1 (geringste Farbechtheit) bis 5 (gute Farbechtheit). Das oben beschriebene Messverfahren ist aus folgenden Gründen problematisch:

- Die Bestimmung erfolgt nicht direkt in den Prüfflüssigkeiten bzw. in den getränkten Glasfaserpapieren, sondern durch visuellen Vergleich mit eigens dafür hergestellten Prüfpapieren, die mit einer definierten Menge an optischen Aufhellern beaufschlagt wurden. Die subjektive Beurteilung des Ergebnisses durch das jeweilige Laborpersonal führt zu einer schlechten Reproduzierbarkeit und einer unzureichenden Vergleichbarkeit des Ergebnisses mit anderen Laboratorien. Dies betrifft insbesondere die Unterscheidung zwischen der Bewertungsstufe 4, die für die lebensmittelrechtliche Unbedenklichkeit der Papiere nicht ausreichend ist, und der Stufe 5 (gute Farbechtheit, kein Ausbluten). Für diese entscheidende Beurteilung des Testergebnisses findet sich bereits in der DIN EN 648:2006 der Hinweis, dass kleine aufgehellte Stellen nicht zwangsläufig auf einen Übergang von optischen Aufhellern zurückzuführen sind, sondern auch durch "andere Bestandteile des Papiers, Kanten der Probestücke oder Staubteilchen aus der Luft" hervorgerufen werden können. Daher sollen diese Proben mit der optimalen Bewertungsstufe 5, statt mit der möglicherweise passenderen Stufe 4 bewertet werden.
- Der Einsatz der Glasfaserpapiere für die Beurteilung der Ausblutechtheit von optischen Aufhellern ist kritisch zu bewerten. Obwohl für die zum Einsatz kommenden Glasfaserpapiere bereits Spezifikationen vorgegeben wurden, unterscheiden sich die Ergebnisse für unterschiedliche Glasfaserpapiere von Hersteller zu Hersteller und von Charge zu Charge. Über dieses Problem wird bei der Qualitätskontrolle in den Papierfabriken, aber auch in den zuständigen Gremien im Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) und in den amtlichen Überwachungsbehörden seit längerem ausführlich diskutiert. Im März 2017 wurde ein Normentwurf für die Überarbeitung der DIN EN 648 vorgelegt, der unter anderem die Anforderungen an die Beschaffenheit der für die Untersuchung zum Einsatz kommenden Glasfaserpapiere in einem

Punkt ändert. Statt der bisher vorgegebenen Saughöhe nach Klemm ist in dem aktuellen Entwurf der DIN EN 648:2017 der pH-Wert im Heißwasserextrakt des Glasfaserpapiers definiert. An der grundsätzlichen Bestimmungsmethode für den Übergang optischer Aufheller ändert sich dadurch nichts. Inwieweit durch die Festlegung des pH-Wertes im Heißwasserextrakt eine Vereinheitlichung der Qualität der Glasfaserpapiere erfolgt, ist ungewiss.

Aus den o. g. Gründen liefert die Untersuchungsmethode für die Ausblutechtheit von optischen Aufhellern keine exakten Ergebnisse. Der VDP-Ausschuss für Lebensmittelverpackung und sonstige Bedarfsgegenstände hat das PMV daher beauftragt, alternative Bestimmungsmethoden für den möglichen Übergang von optischen Aufhellern in verschiedene Lebensmittelsimulanzien zu entwickeln und zu testen.

Forschungsziel:

Ziel des vorliegenden Forschungsvorhabens ist es, eine Untersuchungsmethode für den Übergang von optischen Aufhellern in die Prüfflüssigkeiten zu entwickeln, die ohne Glasfaserpapiere auskommt, aber mit vertretbarem Zeitaufwand und angemessener Laborausstattung durchgeführt werden kann.

Lösungsweg:

Im aktuellen Entwurf der DIN EN 648:2017 sind vier verschiedene Prüfflüssigkeiten als Lebensmittelsimulanzien genannt, für die der Übergang der optischen Aufheller untersucht werden soll:

- destilliertes/deionisiertes Wasser,
- 3 %ige Essigsäure,
- definierte Alkalisalzlösung mit pH-Wert $8,6 \pm 0,1$,
- Pflanzenöl.

Dabei ist es ausreichend, nur die Lebensmittelsimulanzien und Kontaktszenarien zu untersuchen, die für die vorhersehbare Anwendung realistisch sind. Sind keine Angaben zur geplanten Applikation bekannt, sollten alle vier Prüfflüssigkeiten untersucht werden. Darüber hinaus sieht der Entwurf der DIN EN 648:2017 im Punkt 10 Tabelle 2 je nach vorgesehener Anwendung des Papiers verschiedene Kontaktzeiten zwischen 10 min (Kurzzeitkontakt) und 24 Stunden (Langzeitkontakt) vor, zusätzlich noch erhöhte Temperaturen für den Heißkontakt.

Für die Untersuchung direkt in der Prüfflüssigkeit bieten sich optische Methoden an, die die Fluoreszenz der Prüfflüssigkeiten auswerten. Dies kann z. B. geschehen durch

- visuellen Vergleich der zu untersuchenden flüssigen Lebensmittelsimulanzien nach Kontakt mit dem zu untersuchenden Papier mit optisch aufgehellten Prüfflüssigkeiten,
- spektralphotometrische Messungen der zu untersuchenden Lebensmittelsimulanzien nach Kontakt mit dem zu untersuchenden Papier,
- definierte Zugabe von Stoffen, die zur Löschung der Fluoreszenz führen.

Alle diese Methoden sollen auf ihre Eignung für die Untersuchung des Übergangs optischer Aufheller in Lebensmittel untersucht werden. Dafür sollen sowohl alle vier Prüfflüssigkeiten getestet werden als auch die verschiedenen Kontaktzeiten und -temperaturen. Darüber hinaus ist ein Vergleich der jeweiligen Untersuchungsergebnisse mit der derzeit standardisierten Methode des Übergangs in getränkte Glasfaserpapiere erforderlich. Bei Differenzen zwischen den Untersuchungsergebnissen kann in Einzelfällen auch die Analyse von optischen Aufhellern im Lebensmittel unter vergleichbaren Kontaktszenarien sinnvoll sein, die im Zweifelsfall ausschlaggebend für die Bewertung der Migration von optischen Aufhellern ist.

Für die Untersuchung in den jeweiligen Arbeitspaketen sind sowohl Recyclingpapiere und -karton vorgesehen, die nur Spuren von optischen Aufhellern aus dem Altpapier enthalten, als auch Papiere und Karton, die durch Zusatz von optischen Aufhellern hergestellt wurden und dadurch höhere Konzentrationen aufweisen. In Absprache mit den Projektbegleitern ist die Untersuchung von zwei graphischen Papieren, zwei Verpackungspapieren und einem Hygienepapier vorgesehen.

Arbeitspaket 1: Visueller Vergleich der zu untersuchenden Lebensmittelsimulanzien nach Kontakt mit dem zu untersuchenden Papier mit optisch aufgehellten Prüfflüssigkeiten

Diese Methode wäre apparativ anspruchslos und würde, wie in der bestehenden DIN EN 648:2006 auf einem visuellen Eindruck des Betrachters beruhen. In dem hier vorliegenden Fall würde man auf die Untersuchung getränkter Glasfaserpapiere verzichten und die Untersuchung direkt im flüssigen Lebensmittelsimulanz durchführen (vgl. **Abb. 2**). Für einen Bewertungsmaßstab sind analog der Vorgaben der DIN EN 648:2006 verschiedene Konzentrationen eines optischen Aufhellers, z. B. eines disulfonierten Stilbenderivates mit der CAS-Nr. 4193-55-9, in den verschiedenen Prüfflüssigkeiten anzusetzen. In Abhängigkeit von den Ergebnissen können auch tetra- oder hexa-sulfonierte Stilbenderivate zum Einsatz kommen.



Abb. 2: Fluoreszenz unterschiedlicher Konzentrationen eines optischen Aufhellers in wässriger Lösung
(Quelle: www.illumina-chemie.de)

Es ist zu untersuchen, ob diese einfache halbquantitative Möglichkeit der Bewertung der Anwesenheit optischer Aufheller für alle Prüfflüssigkeiten anwendbar ist.

Arbeitspaket 2: Spektralphotometrische Messung der Strahlungsabsorption bzw. -emission der flüssigen Lebensmittelsimulanzien nach Kontakt mit dem zu untersuchenden Papier

Die Wirkung von optischen Aufhellern wird durch Fluoreszenz ausgelöst. Fluoreszierende Verbindungen sind in der Lage, Strahlung aus dem unsichtbaren energiereichen UV-Licht aufzunehmen (Wellenlänge ca. 290 – 400 nm). Dadurch gehen die Moleküle in einen elektronisch angeregten Zustand über. Die überschüssige Energie wird größtenteils durch kurzzeitige, spontane Emission von Licht abgegeben. Das dabei emittierte Licht ist energieärmer, die Wellenlängen der emittierten

Strahlung liegen im sichtbaren blauen Bereich bei ca. 400 – 450 nm. In **Abb. 3** sind diese Zusammenhänge anhand eines Energieschemas ("Jablonski-Diagramm") dargestellt.

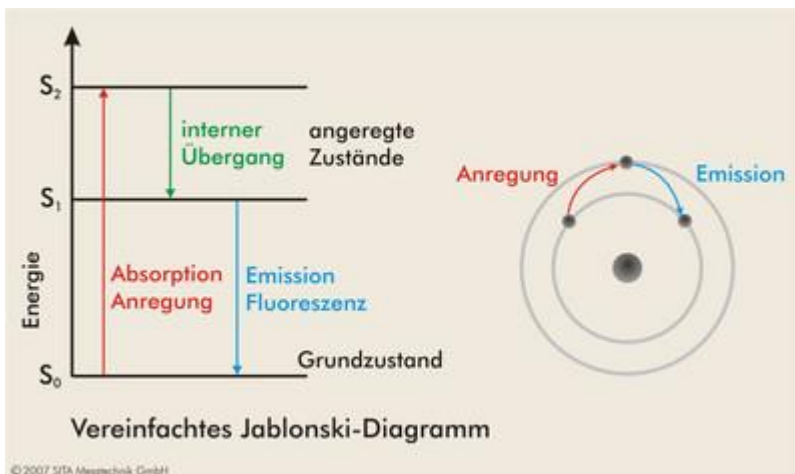


Abb. 3: Strahlungsvorgänge bei der Fluoreszenz (Quelle: SITA Messtechnik GmbH)

Diese Strahlungsvorgänge können mittels Spektralphotometer messtechnisch erfasst werden. Nach dem erweiterten Lambert-Beerschen-Gesetz ist die Intensität der Fluoreszenz-Strahlung annähernd proportional zur Konzentration des in der Probe enthaltenen fluoreszierenden Stoffes. Spektralphotometer sind für verschiedene chemische Analysen (CSB, Tenside, Wasserhärte, organische Säuren, Eisen etc.) in vielen Labors vorhanden und sind nach der Methodenentwicklung problemlos vom Laborpersonal zu bedienen.

Schwerpunkte der Untersuchungen zur Eignung der spektralphotometrischen Bestimmungsmethode sind:

- Wahl geeigneter Messwellenlängen, bei denen möglichst wenig Überlagerungen zwischen Strahlungsabsorption und -emission stattfindet,
- Untersuchung des Einflusses von verschiedenen substituierten optischen Aufhellern (di-, tetra-, hexasulfoniert) auf das Messergebnis,
- Untersuchungen zu möglichen Störungen durch andere Stoffe im Extrakt der Papiere, die UV-Licht absorbieren oder farbig sind,
- Untersuchungen zum Einfluss der verschiedenen Prüfflüssigkeiten auf das Messergebnis.

Arbeitspaket 3: Fluoreszenzlöschung (Quenching)

Eine indirekte Methode, um fluoreszierende Stoffe (hier: optische Aufheller) in wässrigen Lösungen und anderen flüssigen Proben zu bestimmen, könnte die definierte Zugabe von Stoffen sein, die zur Fluoreszenzlöschung führen. Zu einer Fluoreszenzlöschung (Abnahme der Fluoreszenz) kommt es durch Vorgänge, die entweder den angeregten Zustand des fluoreszierenden Stoffes strahlungslos in den Grundzustand überführen oder aber verhindern, dass der Stoff überhaupt in den angeregten Zustand übergehen kann.

Dies kann z. B. durch

- Komplexbildung
- interne Konversion
- Energieübertragung auf andere Moleküle (Quencher)

erreicht werden. Bei Papieranwendungen von substituierten Stilbenderivaten können z. B. kationische Polymere zum Quenchen zum Einsatz kommen, die das Stilbenmolekül in einer planaren Stellung fixieren und damit die Strahlungsabsorption vermeiden.

Bei der Zugabe von Quenchern zu fluoreszierenden Stoffen in wässrigen Lösungen kann die Abnahme der Emission des blauen Lichtes sehr gut visuell oder aber mit Spektralphotometern beobachtet werden. Für eine quantitative Bewertung (Bewertungsskala) kann der Quencher z. B. nach und nach über eine Bürette zugegeben und die erforderliche Menge des Stoffes zur Auslöschung der Fluoreszenz als Messgröße angegeben werden.

Anwendungspotenzial und wirtschaftliche Bedeutung für die Papierindustrie:

Der Übergang optischer Aufheller aus Lebensmittelbedarfsgegenständen ist ein wichtiger, oft kritischer Parameter für die Bescheinigung der lebensmittelrechtlichen Unbedenklichkeit. Diese Untersuchungen sind sowohl für Lebensmittelverpackungspapier und -karton relevant, aber auch für Hygienepapiere und graphische Papiere aus Altpapier, die das Umweltzeichen "Blauer Engel" tragen. In der derzeit übliche Messmethode nach DIN EN 648:2006 wird mit Glasfaserpapieren gearbeitet, die mit Prüfflüssigkeiten (Lebensmittelsimulanzien) getränkt werden. Mit dieser Methode lässt sich oft keine eindeutige Unterscheidung treffen, ob aus dem Papier geringe Mengen an optischem Aufheller übergegangen sind, andere Stoffe mit Benzol-Ringen im Molekül oder auch Staub oder Kanteneffekte das Messergebnis beeinflussen oder unterschiedliche Qualitäten des Glasfaserpapiers für eine unzureichende Reproduzierbarkeit verantwortlich sind. Die Industrie benötigt ein zuverlässiges und reproduzierbares Messverfahren, um diesen Parameter untersuchen und die Qualität seiner Produkte bewerten zu können.

Wissenschaftliche Bearbeitung:

Name des Forschungsinstituts	Name des Leiters/Projektleiters	Adresse	Telefon	E-Mail
TU Darmstadt Fachgebiet PMV	Prof. Schabel Fr. Kersten	Alexanderstr. 8 64283 Darmstadt	06151-1622580	pmv@papier.tu-darmstadt.de