

G. Möller-Hergt, R. Schorn, H.-J. Waterkamp, K.-H. Hoppe und H.-J. Roderfeld

Untersuchungen über die Durchlässigkeit von Kronkorken und PET-Flaschen für organische Substanzen anhand eines Naphthalinmodells

Spätestens seitdem bekannt ist, dass Trichloranisol durch Dichtmaterialien von Verpackungen in Getränke, auch gegen einen Innendruck von Kohlendioxyd, gelangen kann, ist das Problem der Durchlässigkeit der Dichtmaterialien für flüchtige, organische Stoffe erkannt worden. Unsachgemäße Lagerung, kombiniert mit Dichtmaterialien, die eine schlechte Barrierewirkung auf flüchtige organische Substanzen zeigen, können eine Ursache für eine Migration unerwünschter Stoffe ins Getränk darstellen. Wir haben eine sowohl einfache wie präzise Methode entwickelt, um die Durchlässigkeit von Naphthalin durch die Compoundmassen bzw. Dichtungseinlagen von Kronkorken und Drehverschlüssen, sowie durch PET-Flaschen und deren Verschlüsse und auch durch die Dichtmassen für zweiteilige bzw. mehrteilige Dosen, stellvertretend für unpolare organische Substanzen, ermitteln zu können. Dabei zeigten sich zum Teil gravierende Unterschiede in den Barriereigenschaften der Compoundmassen von Kronkorken. Aber auch Bierflaschen aus Kunststoff besitzen große Unterschiede in der Durchlässigkeit für Naphthalin.

BC 64 Verpackungsmaterial

(Deskriptoren: Kronkorken, Durchlässigkeit, Aromaten, Naphthalin.

Descriptors: Crown cap, permeability, aromatic hydrocarbons, naphthalene).

1 Einleitung

Ziel dieser Arbeit war es, ein einfaches und schnelles Verfahren zur Prüfung der Durchlässigkeit der Dichtungseinlagen von Flaschenverschlüssen und PET-Flaschen für organische Kontaminanten zu entwickeln, als ein Werkzeug zur Beurteilung von Verpackungsmaterialien für Getränke.

Gerade alkoholische Getränke können durch ihren Ethanolgehalt große Mengen an flüchtigen organischen Substanzen aufnehmen, die durch ungenügende Barrierewirkung des Dichtmaterials ins Getränk gelangen können. Normierte Prüfverfahren zur Prüfung der Durchlässigkeit von Verpackungsmaterial sind z.Z. noch nicht vorhanden. Daher haben wir zur Prüfung der Durchlässigkeit von Dichtungseinlagen der Flaschenverschlüsse und der Durchlässigkeit von PET- bzw. PEN-Flaschen ein Verfahren entwickelt, das auf der Aufnahme von Naphthalin einer Bier-Modelllösung beruht. Die Wahl des Naphthalins als Probesubstanz zur Beurteilung der Durchlässigkeit für organische Substanzen wurde aufgrund seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften getroffen. Es sublimiert leicht, so dass in einem geschlossenen Behälter schnell eine reproduzierbare Naphthalinkonzentration eingestellt werden kann. Chemisch gesehen ist es unpolar, so dass eine gute Vergleichbarkeit mit wichtigen flüchtigen Substanzen und Aromen gewährleistet ist. Seine niedrige Geruchsschwelle lässt auch eine sensorische Beurteilung zu. Ein weiterer Vorteil von Naphthalin ist seine exzellente Detektierbarkeit bei MS-Detektion, da Naphthalin im EI-Spektrum einen sehr intensiven Molekülpeak bei m/z 128 gibt. Zudem kann

als interner Isotopenstandard das 8-fach deuterierte Naphthalin verwendet werden, was sehr genaue Quantifizierungen zulässt.

2 Material und Methoden

Die zu testenden Verpackungen werden mit einer Bier-Simulationslösung befüllt. Diese Simulationslösung besteht aus einer 5 % v/v ethanolischen, wässrigen Lösung, versetzt mit 3% Saccharose, die auf 5,0 g/l CO_2 aufcarbonisiert wurde. Naphthalin p.a. und D_8 -Naphthalin (perdeutert, 99 Atom% D), als interner Isotopenstandard, wurden von der Fa. Sigma-Aldrich bezogen. Das D_8 -Naphthalin (Molekülion m/z 136) wurde per GC-MS auf Reinheit untersucht (siehe Abb. 1) Es konnte im internen Isotopenstandard kein normales Naphthalin (m/z 128) nachgewiesen werden. Daher steht der Verwendung des D_8 -Naphthalins als internem Standard nichts im Wege.

Bier-Simulationslösung wurde in Standardflaschen (0,331 Vichy) eingefüllt und mittels eines Laborverschließers (MABA, Fa. Crown-Bender) unter genau definierten Bedingungen (5 bar Verschließdruck, Konusdurchmesser 28,2 mm, bei Drehkronenkork-

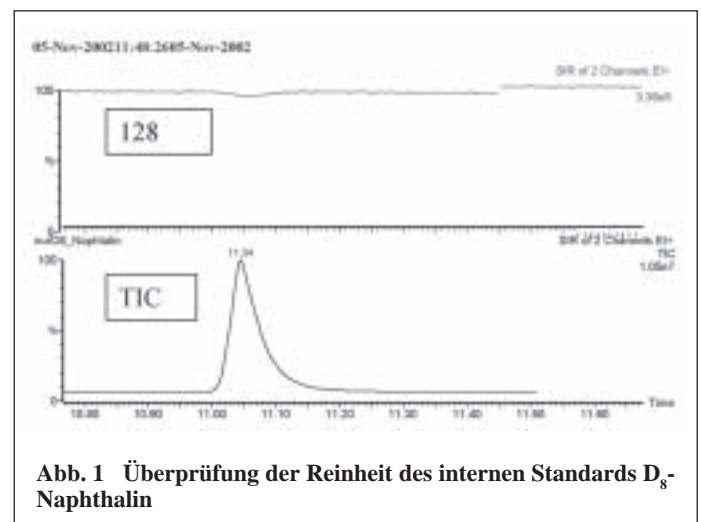


Abb. 1 Überprüfung der Reinheit des internen Standards D_8 -Naphthalin

Autoren: Dr.-Ing. Gustavo Möller-Hergt, Dipl. Braumeister Rolf Schorn, Dipl.-Ing. Hermann-Josef Waterkamp, Braumeister Karl-Heinz Hoppe, Dr. rer. nat. Hans-Joachim Roderfeld, Warsteiner Brauerei, 59564 Warstein

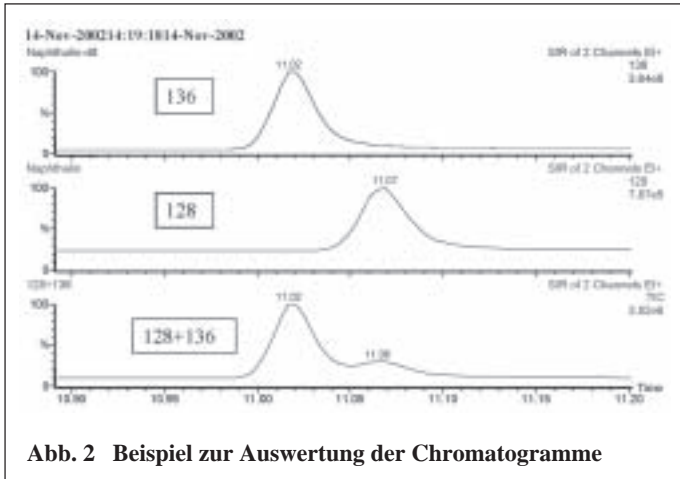


Abb. 2 Beispiel zur Auswertung der Chromatogramme

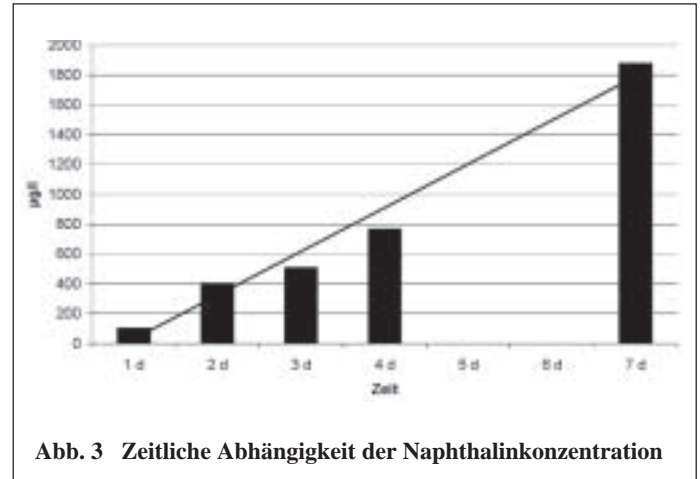


Abb. 3 Zeitliche Abhängigkeit der Naphthalinkonzentration

ken 28,3 mm) mit den zu untersuchenden Kronkorken oder Drehverschlüssen verschlossen. Die Flaschen wurden vor dem Befüllen auf etwaige Beschädigungen oder Produktionsfehler an der Mündung untersucht, damit ein definierter Verschluss jeder Flasche vorliegt. Jeweils zwei Flaschen, die mit dem gleichen Verschluss versehen wurden (Doppelprobe), wurden zusammen mit den anderen Proben in einen hermetisch verschließbaren Metallbehälter (10 l Volumen) gegeben, der 1 g Naphthalin enthält. Der Behälter wurde verschlossen und in einem exakt temperierbaren Raum bei 40 °C derart gelagert, dass die Flaschen waagrecht im Behälter lagen. Bei liegender Lagerung stellte sich heraus, dass etwa doppelt so viel Naphthalin aufgenommen wurde als bei stehender Lagerung, da die Diffusion durch den Gasraum im Flaschenhals bei liegender Lagerung entfällt. Kurze Zeit nach Verschließen der Metallbox stellt sich das Gleichgewicht zwischen fester und gasförmiger Phase des Naphthalins ein, so dass bei gegebener Temperatur immer die gleiche Naphthalinkonzentration im Gasraum des Metallbehälters vorliegt. Nach genau sieben Tagen werden die Flaschen aus der Naphthalinatmosphäre genommen. Bei Verschlüssen oder Kunststoffflaschen mit sehr guten Barriereigenschaften können auch längere Einwirkzeiten gewählt werden, um Unterschiede im Bereich der Bestimmungsgrenze erkennen zu können.

Nach Entnahme der Flaschen aus der Naphthalinatmosphäre wurden diese über Kopf geschüttelt (5 min, 40 U/min). 80 ml wurden dann aus der Flasche in ein verschraubbares 100 ml Zentrifugenglas pipettiert und mit 300 µg/l D_8 -Naphthalin versetzt. Zur Herstellung der Stammlösung löst man 10 mg D_8 -Naphthalin in 100 ml Methanol. Zur Extraktion des Naphthalins wurden 2,5 ml Dichlormethan zugegeben, das Zentrifugenglas verschlossen und 15 min kräftig geschüttelt. Durch Zentrifugieren bei 300 g wurde das Dichlormethan am Boden des Zentrifugengläschens abgesetzt. Mit einer Einwegglaspipette wird die Dichlormethanperle in ein GC-Vial pipettiert. 1 µl dieser Lösung wurden am GC-MS injiziert.

GC-MS Parameter:

- Perkin-Elmer TurboMass;
- Fluß 1 ml/min He;
- Säule MN Optima 1 MS, 0,2 µm, 50 m · 0,2 mm;
- Injektor 250 °C, Split 1/25;
- 80 °C 2 min, auf 300 °C mit 10 °C/min, 2 min halten;
- SIM-Aufnahme auf m/z 128 und m/z 136.

Analog kann auch die Durchlässigkeit des Dichtmaterials von Dosen untersucht werden. Auch Kunststoffflaschen (z.B. PET) können vergleichend untersucht werden, indem der Naphthalin-

eintrag des Verschlusses subtrahiert wird, der durch Parallelmessung auf einer Glasflasche bestimmt wurde.

Zur Auswertung der Chromatogramme wird die integrierte Fläche des Peaks mit m/z 128 durch die Fläche des internen Standards (m/z 136) dividiert und mit der Konzentration des internen Standards multipliziert (Abb. 2).

Die Bestimmungsgrenze mit dieser Methode liegt bei 0,1 ppb. Zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Methode wurde die Konzentration von 8 Flaschen, die alle mit dem gleichen Kronkorken verschlossen wurden, gemessen. Die relative Standardabweichung eines Kronkorkens hoher Durchlässigkeit beträgt $\pm 2\%$, die eines Kronkorkens mittlerer Durchlässigkeit $\pm 6\%$ und steigt bei Kronkorken mit sehr guten Barriereigenschaften, wenn die Werte im Bereich der Bestimmungsgrenze liegen, erwartungsgemäß stark an.

Messungen bei verschiedenen Inkubationszeiten in der Naphthalin-Atmosphäre zeigten bei Kronkorken mittlerer Durchlässigkeit auch nach 7 Tagen keine Sättigung, die zeitliche Konzentrationsänderung erfolgt gemäß einer Funktion ersten Grades (siehe Abb. 3). Daher könnte auch eine volumenunabhängige Durchlässigkeit mit der Dimension [Menge/Zeiteinheit] angegeben werden. Da aber nicht alle Kronkorken und PET-Flaschen auf die zeitliche Konzentrationsänderung hin untersucht wurden, und dort eventuell Abhängigkeiten höherer Ordnung bestehen, wird die Naphthalinkonzentration (bezogen auf 0,33 l Vichyflaschen, 1 Woche in Naphthalinatmosphäre bei 40 °C) angegeben.

3 Ergebnisse

3.1 Kronkorken

Verschiedene Kronkorkenmuster des Typs A und B1 mit ungeschäumten, PVC-freien Dichtungseinlagen, so wie PVC-haltige Drehkronkorken wurden untersucht. Der Druck des Laborverschlusses (MABA, Crown-Bender) wurde auf 5 bar eingestellt, um für alle Kronkorken reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Die carbonisierte (5 g CO₂/kg) Testlösung wurde hierzu in 0,33 l Vichyflaschen eingefüllt. Die Naphthalinkonzentrationen der Testlösungen und damit auch die Naphthalindurchlässigkeiten der Compoundmassen variieren um fünf Zehnerpotenzen (Siehe Abb. 4). Während die Typ B1 Kronkorken eine geringe Aufnahme zeigen, ist die Durchlässigkeit der Typ A Kronkorken (PVC-frei) über eine große Spannweite (70 – 2700 µg/l) meist erheblich größer. PVC-haltige Drehkronkorken zeigten Werte zwischen 500 und 4500 µg/l.

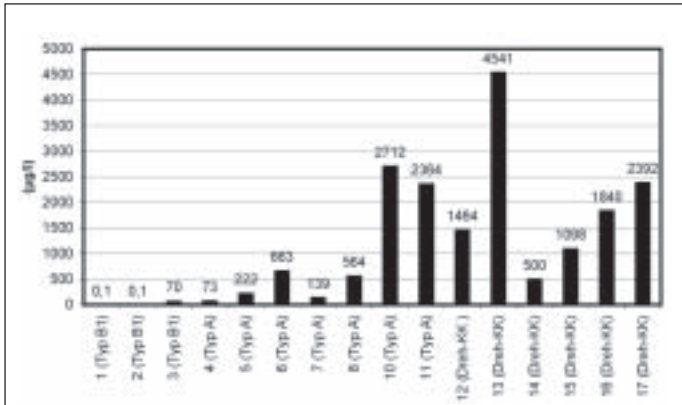


Abb. 4 Ergebnisse der Untersuchung verschiedener Kronenkorkentypen bei definiertem Verschlussen der Flaschen — Vichyflaschen (0,33 l), 1 Woche Naphthalinatmosphäre, 40 °C

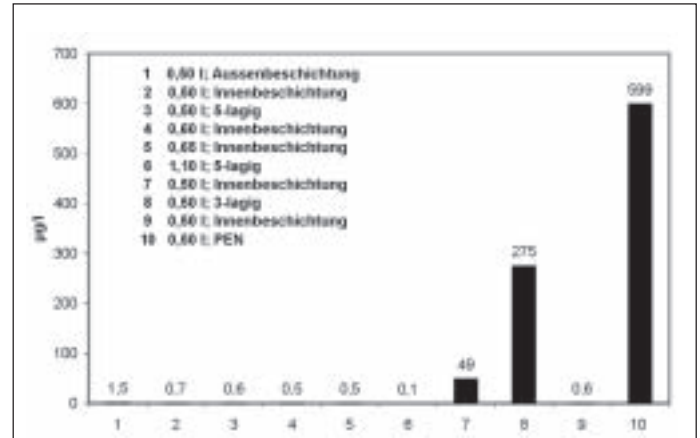


Abb. 5 Ergebnisse der Untersuchung von PET-Flaschen (0,33 l) — 1 Woche Naphthalinatmosphäre, 40 °C

3.2 Untersuchung von Dosen

Einweg-Dosen besitzen eine Kunststoffdichtung unter ihrem Bördelrand, die theoretisch organische Stoffe durchlassen kann. Zur Bestimmung der Barriereeigenschaften der Dosen wurde Biersimulationslösung in 0,33 l Dosen eingefüllt. Diese wurden dann definiert verschlossen und wie die Vichyflaschen waagrecht eine Woche der beschriebenen Naphthalinatmosphäre ausgesetzt. Zur Entnahme der Probe wurde vor dem Öffnen der Dosen der Dosendeckel gründlich mit Methanol abgewaschen, damit kein, auf der Öffnungslasche vorhandenes Naphthalin, in die Probe gelangt und das Ergebnis verfälschen konnte. Bei der untersuchten Dose konnte eine Aufnahme von 1,5 ppb Naphthalin gemessen werden.

3.3 PET

Verschiedene PET-Flaschen (0,33 l) für Bier (einlagig, mehrlagig, mit Außen- und Innenbeschichtung) wurden ebenfalls untersucht. Bei diesen Analysen wurden die Flaschen nach Einfüllen der Simulationslösung mit einem Kronenkorken oder Schraubverschluss sehr geringer Durchlässigkeit unter den gleichen Bedingungen verschlossen. Die Naphthalinkonzentration, die von diesem Kronenkorken oder Schraubverschlüssen auf einer Glasflasche durchgelassen wird, wurde vom Ergebnis subtrahiert, so dass so nur der Beitrag der PET-Flasche ermittelt wurde. Abb. 5 zeigt die Ergebnisse der Untersuchung von PET-Flaschen.

Auch bei PET-Flaschen konnten Unterschiede ermittelt werden. Die meisten Flaschen zeigten jedoch Ergebnisse, die vergleichbar mit der Durchlässigkeit der Kronenkorken niedriger Naphthalindurchlässigkeit waren. Die untersuchte PEN-Flasche zeigte mit Abstand den höchsten Wert.

4 Schlussfolgerung

Anhand dieser neuen Methode zur Bestimmung der Durchlässigkeit für Naphthalin von Kronenkorken, PET-Flaschen und Dosen haben die Verantwortlichen ein weiteres, wichtiges Beurteilungskriterium für die Auswahl künftiger Verpackungsmaterialien zur Hand. Die Ergebnisse zeigen, dass es besonders bei Kronenkorken des Typs A (ungeschäumt, PVC-frei) und bei PVC-haltigen Drehkronenkorken eine weite Spannweite für die Naphthalindurchlässigkeit gibt. Bei Kronenkorken dieses Typs mit schlechter Naphthalinbarriere können daher je nach Exposition (Dauer, Luftkonzentration) wahrscheinlich auch größere Mengen unerwünschter flüchtiger organischer Stoffe aufgenommen werden.

Je nach Einsatzgebiet dieser Kronenkorken ist daher eine Prüfung auf Naphthalindurchlässigkeit, als Maß für die Durchlässigkeit anderer flüchtiger organischer Stoffe, anzuraten.

5 Summary / Résumé

Möller-Hergt, G., Schorn, R., Waterkamp, H.-J., Hoppe, K.-H. and Roderfeld, H.-J.: Study about the permeability of crown corks and PET bottles in terms of organic matter based on a naphthalene model — Brauwissenschaft 56, No. 5/6, 90 – 92, 2003

BC 64 Packaging material

Ever since it was known that Trichloroanisole can diffuse through plastic sealing of beverage packaging material, the problem of beverage contamination by volatile organic substances became obvious. Inadequate storage, combined with poor permeability of sealing material can cause the migration of undesirable substances into beverages. We developed a simple and precise method to determine the permeability of sealing material of crown corks, screw closures as well as PET bottles and their closures and of two-piece or multi-part can sealing of Naphthalene, as a substitute for other non-polar, organic substances. Serious differences concerning permeability were observed when testing several crown corks with different sealing. Plastic beer bottles also showed major differences in the permeability of Naphthalene.

Möller-Hergt, G., Schorn, R., Waterkamp, H.-J., Hoppe, K.-H. et Roderfeld, H.-J.: Evaluations de la perméabilité de substances organiques sur les bouchons couronnés et les bouteilles PET à l'aide d'un modèle à la naphthaline — Brauwissenschaft 56, No. 5/6, 90 – 92, 2003

BC 64 Matériaux d'emballages

Il a été reconnu que le trichloranisole peut traverser les matériaux d'étanchéité de contenants de boissons, également contre des pressions intérieures d'anhydride carbonique. Ce fait pose le problème du passage de substances organiques volatiles à travers des matériaux d'étanchéité. Des stockages non conformes en combinaison avec des matériaux d'étanchéité qui possèdent une mauvaise capacité barrière pour des substances organiques volatiles peuvent être à l'origine de migration de substances indésirables dans les boissons. Nous avons développé une méthode simple et précise pour évaluer le passage de naphthaline à travers des masses de compound, c'est-à-dire des capsules d'étanchéité pour les bouchons couronnés, capsules à vis ainsi que des bouteilles de PET et leur fermetures, des masses d'étanchéité de boîtes à deux pièces ou plusieurs pièces pour des substances organiques non polaires. On a montré des différences importantes dans les qualités barrières des composés de compound des bouchons couronnés. Des bouteilles de bière en matière plastique présentaient des grosses différences dans la perméabilité pour la naphthaline.

(Manuskripteingang 10. März 2003)