

Charakterisierung von Gerüchen in Klebstoffen

Es wird allgemein hingenommen, dass die Gerüche von Klebstoffen oftmals als unangenehm empfunden werden. Darüber, welche Substanzen für die Ausdünstungen verantwortlich sind und wie sie auf den menschlichen Organismus wirken, ist bislang wenig bekannt. In umfangreichen Analysen konnten Stoffe identifiziert werden, die für diese störenden Gerüche verantwortlich sind.

Phillip Denk, Eva Ortner, Andrea Büttner

Gerüche nehmen in unserem alltäglichen Leben eine bedeutende Rolle ein. Neben natürlichen Gerüchen, wie beispielsweise der Geruch von Wald, spielen zunehmend auch Gerüche nicht natürlichen Ursprungs eine wichtige Rolle. Diese können angenehm sein, werden jedoch auch oftmals als unangenehm empfunden, wie u. a. der Geruch von Klebstoff. Abgesehen von den Hauptbestandteilen und Lösungsmitteln ist über Geruchsstoffe in Klebstoffen bisher nur wenig bekannt. Auf der Suche nach den Ursachen dieser Gerüche werden im Rahmen der Forschung am Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV in Zusammenarbeit mit der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg Klebstoffe und deren Rohstoffe untersucht sowie die Quellen und Strukturen der verantwortlichen Geruchsstoffe aufgeklärt. Die Ergebnisse liefern die Voraussetzung, um Vermeidungsstrategien zu entwickeln und geruchsärmere Produkte herstellen zu können.

Unangenehm empfundene Gerüche können nicht nur die Kaufentscheidung von Konsumenten stark beeinflussen, sondern – bedingt durch den Einsatz in Innenräumen – auch die Raumluft durch Emissionen in erheblichem Maße beeinträchtigen. Außerdem können Geruchsstoffe während der Produktion freigesetzt werden und so zu einer starken Geruchsbelastung am Arbeitsplatz führen. In die-

sem Zusammenhang ist die Geruchs- und Reizwirkung ein noch wenig erforschtes Feld, insbesondere da Studien immer wieder zeigen, dass viele Geruchsstoffe nicht bekannt und damit ihre physiologischen Wirkungen nicht charakterisiert sind.

Die Herausforderungen der Analytik

Die Analytik von Geruchsstoffen stellt eine besondere Herausforderung dar. Zum einen muss eine Vielzahl von chemischen Verbindungen möglichst unselektiv aus dem Klebstoff erfasst werden, da Geruchsstoffe ein sehr breites Spektrum von Verbindungen mit unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften abdecken. Zum anderen müssen geruchsaktive von geruchsinaktiven Verbindungen getrennt und deren zugrundeliegenden chemischen Strukturen in Spuren Mengen entschlüsselt werden. Um diese Herausforderungen zu bewältigen, kommt eine Kombination aus human-sensorischen und analytisch-instrumentellen Untersuchungsmethoden zum Einsatz.

Zunächst wird der Gesamtgeruch der Klebstoffe durch ein geschultes Sensorik-Panel in geruchsneutralen Glasgefäßen bewertet. Hierbei werden im Konsens einzelne Geruchsattribute für die jeweiligen Klebstoffe festgelegt. Die Intensität der einzelnen Attribute wird in einer zweiten Sensorik im direkten Vergleich zu Referenzgeruchsstoffen bewertet. Zusätzlich

wird die Gesamtgeruchsintensität und die Hedonik, also das persönliche Gefallen oder Nichtgefallen der Klebstoffe, durch das Panel angegeben. Die Mittelwerte der Bewertungen werden anschließend zu einem Geruchsprofil zusammengefasst und graphisch mittels Spinnennetzdiagramm visualisiert. Auf diese Weise können einzelne Proben im direkten Vergleich zueinander bewertet werden.

Identifizierung und Quantifizierung störender Gerüche

Um die Geruchsstoffe in den Klebstoffen identifizieren zu können, müssen diese aus der Probenmatrix extrahiert werden. Dazu werden alle flüchtigen Verbindungen, welche Geruchsstoffe mit einschließen, aus der Probe mit Dichlormethan extrahiert und anschließend destilliert. Für die Destillation wird eine sogenannte Solvent Assisted Flavour Evaporation (SAFE)-Apparatur /1/ verwendet (*Bild 1*). Diese Methode ermöglicht durch die schonende Destillation die Abtrennung von nichtflüchtigen Bestandteilen. Durch den Betrieb dieser Apparatur im Hochvakuum bei niedrigen Temperaturen kann der Abbau von Geruchsstoffen bzw. die Artefaktbildung sowie die Neugenerierung von geruchsaktiven Substanzen vermieden werden. Das so erhaltene Destillat wird



Bild 1 > Die Trennung der flüchtigen Verbindungen von nicht-flüchtigen Bestandteilen erfolgt mittels Solvent Assisted Flavour Evaporation (SAFE)-Technik /1/.

anschließend durch schonende Vigreux-Destillation und Mikrodestillation /2/ auf ca. 100 µl eingeengt. Zur Aufklärung der Geruchsstoffe wird das so erhaltene Destillat einem gaschromatographisch-olfaktometrischen (GC-O) Screening unterzogen. Hierzu wird ein Aliquot des Probendestillates mittels schonender on-column Aufgabe-Technik bei niedrigen Temperaturen direkt auf die Kapillarsäule gegeben. Am Ende der Trenn-

säule wird der Gasstrom aufgeteilt und einem Flammenionisationsdetektor (FID) und einem Odour Detection Port (ODP) zugeführt. Am ODP wird der entweichende Gasstrom durch eine geschulte Person auf geruchsaktive Bereiche hinsichtlich ihrer Geruchsqualität und -intensität bewertet und im Chromatogramm markiert. Hierbei stellt der menschliche Geruchssinn eine unabdingbare Detektionsmethode dar, da dieser im Gegensatz zu

einem analytischen Detektor eine um das Vielfache geringere Nachweisgrenze für Geruchsstoffe besitzt und wesentlich selektiver reagiert. Deshalb sind maschinelle Detektionssysteme zurzeit noch nicht in der Lage die menschliche Nase zu ersetzen. Um die Geruchsstoffe, die für den Gesamteindruck des Klebstoffes den höchsten Beitrag leisten, ermitteln zu können, wird eine sogenannte Geruchsextraktverdünnungsanalyse (GEVA) angewandt /3/. Hierbei wird das Probendestillat schrittweise mit Dichlormethan verdünnt und jeweils ein Aliquot jedes Verdünnungsfaktors mittels GC-O analysiert. Je höher der Verdünnungsfaktor, in dem ein Geruchsstoff noch wahrnehmbar ist, desto wahrscheinlicher ist sein Beitrag zum Gesamtgeruch. Zur Identifizierung der Geruchsstoffe werden deren Retentionsindices und die Geruchsqualität mit denen von Referenzverbindungen verglichen. Der Retentionsindex ermöglicht eine geräteunabhängige Normierung der Retentionszeiten, indem die Retentionszeit jedes Geruchsstoffes im Verhältnis zu einer homologen Reihe n-Alkane bestimmt wird. Um die Ergebnisse der GC-O-Analyse abzusichern, erfolgt zusätzlich ein Vergleich des Massenspektrums mit dem der Referenzverbindung. Da in den Destillaten von Klebstoffen häufig eine Vielzahl von flüchtigen Verbindungen enthalten sind, welche oftmals die meist in niedrigeren Konzentrationen enthaltenen Geruchsstoffe überlagern, ist eine Anwendung eines Gaschromatographie-Massenspektrometrie/Olfaktometrie (GC-MS/O)-Systems in vielen Fällen nicht möglich. Um dennoch das Massenspektrum dieser Geruchsstoffe aufzuklären, wird eine Analyse mittels zweidimensionaler GC-MS/O angewendet. Dieses System erlaubt es geruchsaktive Bereiche während einer gaschromatographischen Trennung auf eine zweite Kapillarsäule anderer Polarität zu transferieren, indem der Gasstrom mit der enthaltenen Zielkomponente für kurze Zeit auf eine Kühlfalle umgeleitet wird. Auf der zweiten Kapillarsäule wird diese Fraktion zunächst ausgefroren, anschließend erneut aufgetrennt und der gesuchte Geruchsstoff von überlagernden flüchtigen Komponenten weiter abgetrennt (Bild 2). Nach erfolgreicher Identifizierung der geruchspotentesten Verbindungen der Klebstoffe erfolgt die Quantifizierung dieser Geruchsstoffe mittels Stabilisotopenverdünnungsanalyse (SIVA). Hierbei werden

© Fraunhofer IVV

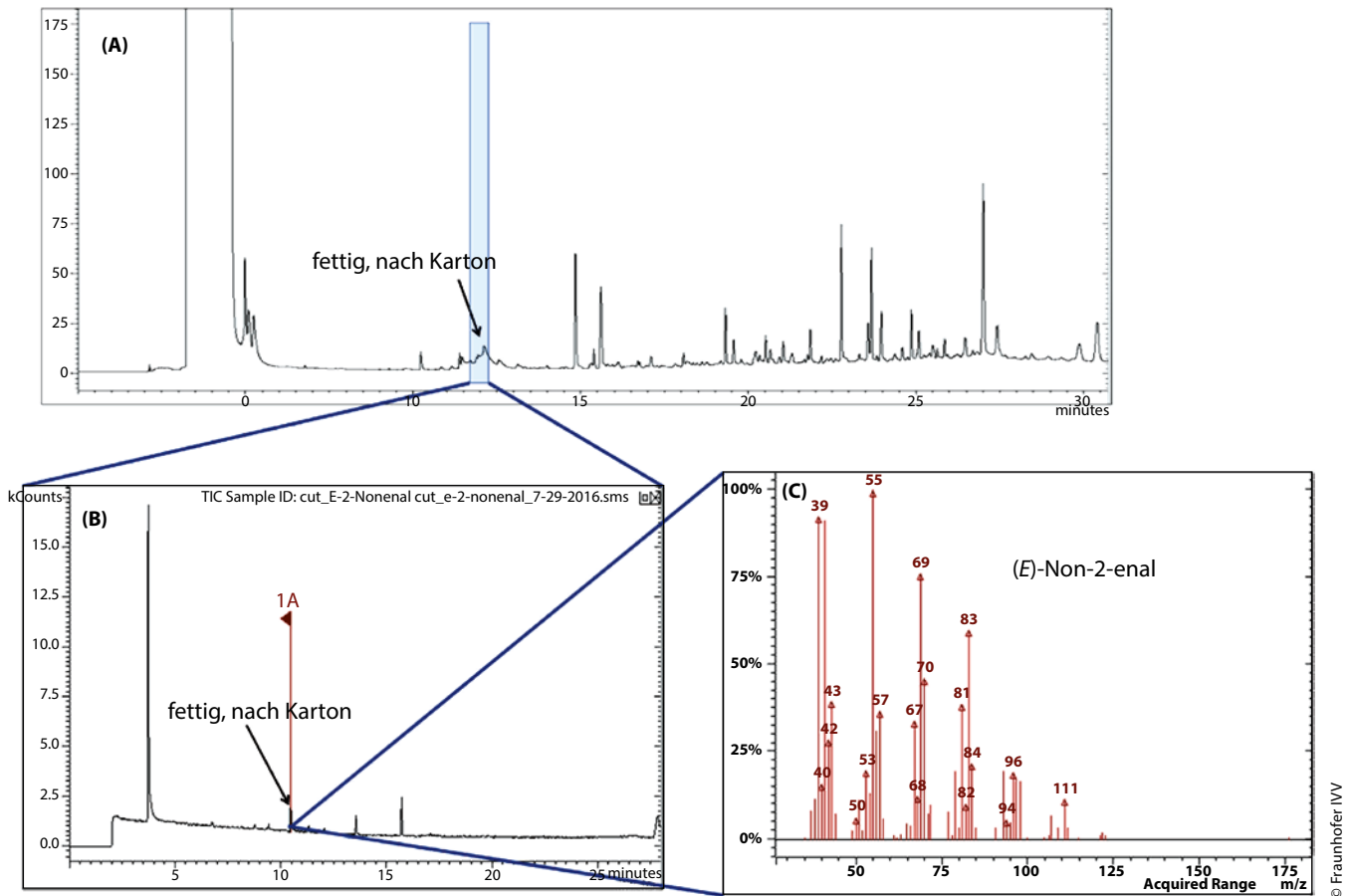


Bild 2 > Zweidimensionale gaschromatographische Trennung von Geruchsextrakten am Beispiel von (*E*)-Non-2-enal. (A) FID-Chromatogramm, erstes chromatographisches System: Der markierte Bereich zeigt den wahrgenommenen Geruch sowie das dazugehörige Transferfenster. (B) MS-TIC-Chromatogramm nach chromatographischer Trennung im zweiten System: Der Pfeil markiert den transferierten Bereich mit dazugehöriger wahrgenommener Geruchsqualität. (C) Massenspektrum (EI, 70 eV) von (*E*)-Non-2-enal.

dem Probenmaterial während der Extraktion isotopenmarkierte deuterierte bzw. ¹³C-markierte Strukturanaloga der Geruchsstoffe als interner Standard zugesetzt. Diese besitzen identische chemische und annähernd physikalische Eigenschaften wie die Geruchsstoffe, wodurch Verluste während der Extraktion und Aufarbeitung kompensiert werden.

Ergebnisse von Acrylat-basierten Klebstoffen

Zur Aufklärung des Geruches von Acrylat-basierten Klebstoffen konnten bereits erste Ergebnisse erzielt werden [4]. Hierbei wurden verschiedene Acrylat-, Methacrylat- und Benzylmethacrylat-Klebstoffe sensorisch bewertet und anschließend instrumentell analysiert. Insgesamt konnten 27 Geruchsstoffe mit verschiedenen Geruchseindrücken und

chemischen Strukturen erfolgreich identifiziert werden, wodurch mögliche Quellen und Bildungswege aufgedeckt wurden.

Es wurden diverse geruchsaktive Monomere, wie das nach Klebstoff und fruchtig riechende Benzylmethacrylat oder das an Feuerzeuggas erinnernde Methylmethacrylat identifiziert. Zusätzlich konnten Restlösungsmittel der Herstellung wie n-Butanol (malzig) nachgewiesen werden. Eine weitere große chemische Gruppe der identifizierten Verbindungen stellte Phenol und dessen Derivate, wie p-Kresol (nach Pferdestall), 2-Bromphenol (medizinisch) und Guajacol (nach Vanille, rauchig) dar. Diese Verbindungen entstehen vermutlich als Abbauprodukte oder Nebenprodukte von phenolischen Verbindungen, die als Additive eingesetzt werden. Des Weiteren konnten verschiedene Esterverbindungen, wie Butylbenzoat (fruchtig)

und Phenylelessigsäuremethylester (nach Honig) detektiert werden, welche als Nebenprodukte einer der untersuchten Kleberkomponenten anfallen.

Die mit diesen Analysemethoden erhaltenen Ergebnisse können Auskunft über eine mögliche Herkunft und die Bildungswege der Geruchsstoffe liefern. Diese Kenntnis schafft die Basis, zielführende Vermeidungsstrategien zu entwickeln und so geruchsärmere Produkte herzustellen. Da Klebstoffe, wenn auch in sehr vielen Produkten enthalten, nur einen kleinen Teil der Geruchswelt im Non-Food-Bereich abdecken, arbeitet die Abteilung Analytische Sensorik des Fraunhofer IVV außerdem an der Entschlüsselung von Gerüchen im Bereich Kinderspielzeug, Holz, Kunststoff, Farben und Pigmenten, um so einen wichtigen Beitrag zur Aufklärung und insbesondere zur Lösung und Vermeidung der Geruchsproblematik sowie

der daraus resultierenden toxikologischen Fragestellungen beizutragen. //

Literaturhinweise

- / 1 / Engel W., Bahr W., Schieberle P.: Solvent assisted flavor evaporation – a new and versatile technique for the careful and direct isolation of aroma compounds from complex food matrices. Eur Food Res Technol. 1999, 209, (3/4), 237–41, <https://doi.org/10.1007/s002170050486>
- / 2 / Bemelmans J.M.H.: Review of isolation and concentration techniques. In: Progress in flavour research. Land D.G., Nursten H.E editor. Applied Science Publishers: London 1979, pp. 79-98
- / 3 / Grosch W.: Evaluation of the key odorants of foods by dilution experiments, aroma models and omission. Chem. Senses. 2001, 26, (5), 533-45, <https://doi.org/10.1093/chemse/26.5.533>
- / 4 / Denk P., Buettner A.: Sensory characterization and identification of odorous constituents in acrylic adhesives. Int. J. Adhes. Adhes. 2017, 78, 182-188, <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2017.06.020>

Die Autoren

Philipp Denk

(philipp.denk@ivv.fraunhofer.de) ist wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung Analytische Sensorik am Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV in Freising

und promoviert derzeit an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), Department Chemie und Pharmazie, Erlangen.

Dr. Eva Ortner

(eva.ortner@ivv.fraunhofer.de) ist als wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Abteilung Analytische Sensorik am Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV beschäftigt.

Prof. Dr. Andrea Büttner

(andrea.buettner@ivv.fraunhofer.de) ist stellvertretende Institutsleiterin am Fraunhofer IVV und leitet dort auch die Abteilung Analytische Sensorik. Gleichzeitig ist sie Professorin für Aroma- und Geruchsforschung an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), Erlangen.



SikaMelt® – SAFETY FIRST TECHNOLOGY

SICHERER | UMWELTFREUNDLICH | NACHHALTIG

PROZESS

GUTE AUTOMATISIERTE VERARBEITUNG

- Vakuum- und Presskaschierung
- Vielfältige Anwendungsbereiche im Interieur

PERFORMANCE

GROSSARTIGE KLEBEIGENSCHAFTEN

- Breites Haftungsspektrum
- hohe Anfangsfestigkeit
- Exzellente Hitze- und Alterungsbeständigkeit

ANWENDUNG

PROZESSSTABILITÄT

- Gängige PUR HM Applikation über Walzen- und sprühauftrag
- konstante Sprühbarkeit über Anwendungszeitraum

VALUE ADDED

ZERTIFIZIERUNG

- Patentiert
- Erfüllt aktuelle EHS- und OEM-Richtlinien