



Materialanalytik

## Typisch Klebstoff

Klebstoffe riechen nun mal! Dieser Sachverhalt wird allgemein als Tatsache hingenommen und nur selten hinterfragt. Zu Unrecht, wie sich zeigt. Auf die Suche nach den Ursachen für den oftmals als penetrant wahrgenommenen Klebstoffgeruch haben sich Wissenschaftler begeben und herausgefunden: Schuld tragen nicht allein die verarbeiteten Lösungsmittel.

Von Guido Deußing

**K**lebstoffe sind nicht nur ein wichtiges Utensil in Kitas und Grundschulen bei der Herstellung von Sankt-Martins-Laternen. Klebstoffe finden Anwendung in allen Lebensbereichen: Schuhsohlen, Teppichbodenbeläge, Verpackungen, Dichtungen, Pflasterverbände, Etiketten, Verpackungen, Werkstoffverbände – hier wie dort werden Klebstoffe ihrer buchstäblich verbindenden Eigenschaft wegen eingesetzt.

### Was riecht hier bloß so scharf?

Klebstoffe besitzen in der Regel einen mehr oder weniger intensiven Eigengeruch, dessen Art von sensorischen Panels mit Attributen von intensiv bis scharf, von akzeptabel bis unangenehm beschrieben wird. Manchem Kleber entströmt ein Geruch, der ihm eine charakteristische beziehungsweise spezifische Note verleiht. In Verdacht geraten und für den Klebergeruch ursächlich gehalten wurden bislang immer die verwendeten Lösungsmittel. Doch auch lösungsmittelfreie Kleber neigen dazu, streng und scharf zu riechen!

Ogleich weitläufig bekannt ist, dass olfaktorische Parameter nicht nur eine wichtige Rolle für die Akzeptanz eines Produkts aufseiten der Verbraucher spielen, sondern ein intensiver, scharfer Geruch auch auf ein gesundheitsschädliches Potenzial hindeuten kann, wurde bislang wenig in die Erforschung der Geruchswirkung von Klebstoffen investiert. Das zu ändern, haben sich Prof. Dr. Andrea Büttner und ihr Mitarbeiter Philipp Denk vom Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung (IVV) im bayerischen Freising auf die Fahne geschrieben. Im Rahmen einer Studie analysierten sie unterschiedliche Acryl-, Methacryl- und Benzylacryl-Klebstoffe und berichteten darüber im International Journal of Adhesion and Adhesives [1].

### Geruchsprofil im Fokus

Eines ihrer vorrangigen Ziele sei es gewesen, Aufschluss darüber zu erlangen, welche Komponenten

in den verschiedenen acrylbasierten Klebstoffen störende Gerüche zu verantworten haben. Unter anderem in Acrylklebstoffen hatten spanische Forscher vor einigen Jahren schon olfaktorisch relevante Komponenten identifiziert [2], darunter Methylmethacrylat (scharf, fruchtig), Butylpropionat (erdig, süß), 1-Butanol (medizinisch), Butylacrylat (scharf, fruchtig), ein nicht identifizierter pilzartiger Geruch, Styrol (Benzin, Balsamico), 2-Ethylhexylacetat (scharf), Essigsäure (sauer, essigartig), 2-Ethyl-1-hexanol (grün), Kampfer (kampferartig), 1-Octanol (moosartig, pilzartig), Butansäure (ranzig, käseartig) und Naphthalin (teerartig, Mottenkugeln). Mehr Informationen über die Analyse und Identifizierung von Geruchsbestandteilen in acrylbasierten Klebstoffen habe man allerdings in der Fachliteratur nicht finden können, schreiben die Geruchsforscher. Diese Lücke wollten sie schließen.

In der am Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung durchgeführten Studie ging es darum, die geruchsverursachenden Bestandteile in einer repräsentativen Auswahl handelsüblicher Acrylklebstoffe möglichst umfangreich chemisch zu identifizieren und sensorisch zu charakterisieren. Davon ausgehend, dass nicht alle in der Klebermatrix enthaltenen flüchtigen Verbindungen (VOCs) an der Geruchsbildung beteiligt sind, wählten Büttner und Denk ein Versuchsdesign, mit dem sich sowohl uninteressante Matrixkomponenten abtrennen lassen als auch klar zwischen geruchsverursachenden und nicht geruchsrelevanten Verbindungen unterschieden werden kann, schildern die Wissenschaftler.

### Sensorik und Technik gehen Hand in Hand

Zur Bewertung der Klebstoffe kombinierten Büttner und Denk die klassische panelbasierte sensorische Prüfung unter Einsatz sensorisch geschulter Personals mit instrumentell-chemisch-analytischen Methoden. Eine zentrale Rolle spielte hierbei die Gaschromatographie (GC) in Verbindung mit der olfaktorischen Detektion

(O), die geruchsrelevanten Substanzen zu erkennen. Im Anschluss an die GC/O-Analyse erfolgte eine weitere hochauflösende gaschromatographische Analyse (2D), an deren Ende die aufgetrennten flüchtigen Verbindungen simultan sowohl mittels Massenspektrometrie (MS) als auch olfaktorisch, sprich mit der Nase, bewertet und charakterisiert wurden, um geruchsaktive von geruchsinaktiven Substanzen zu unterscheiden. Büttner und Denk verwendeten hierzu einen parallel zum MSD geschalteten GERSTEL-OlfactoryDetektionPort (ODP).

Für die Extraktion der Kleberproben setzten die Wissenschaftler nicht auf klassische Headspace-Techniken oder adsorbensbasierte Ansätze, die dazu neigten, Substanzen nach ihrer Flüchtigkeit und Polarität zu unterscheiden, wie Büttner und Denk in ihrer Studie schreiben. Die Fraunhofer-Forscher isolierten und reinigten die Geruchsstoffe mittels Hochvakuumdestillation (Solvent Assisted Flavor Evaporation, SAFE), wie sie zwecks Aromaanalytik im Bereich der Lebensmittelanalytik häufig zum Einsatz kommt. Die SAFE-Extrakte wurden nach Aufkonzentrierung mittels Vigreux- und Mikrodestillation für die hochauflösenden GC-Verfahren eingesetzt.

Die Trennung der Analyten erfolgte auf Gaschromatographen unterschiedlicher Hersteller, die jeweils mit einem MultiPurposeSampler (GERSTEL-MPS) ausgestattet waren, der die Probenaufgabe in das KaltAufgabeSystem (GERSTEL-KAS) automatisiert durchführte. Der Transfer der Probe auf die Säule erfolgte temperaturprogrammiert. Ausgestattet waren die GC-Systeme mit zwei Säulen unterschiedlicher Polarität (2D/GC). Die Identifizierung der geruchsaktiven Verbindungen erfolgte letztlich durch Kombination verschiedener Ansätze: durch Vergleich der Geruchsqualität, der Retentionsindizes sowie mithilfe einer Massenspektrendatenbank unter Bezugnahme auf Referenzverbindungen.

## Geruchsverbindungen erstmals entdeckt

Bei ihren Analysen konnten die Wissenschaftler 27 Geruchsstoffe chemisch unterschiedlicher Natur identifizieren, die für die Geruchseindrücke ursächlich sind. Über 20 von ihnen habe man erstmals berichten können, schreiben Büttner und Denk. Die potenten, neu entdeckten Geruchsstoffe sind: 2-Bromphenol, 2-Ethyl-(E)-2-hexenal, 2,3,5-Trimethylpyrazin, 3-Ethylphenol, Acetophenon, Benzylmethacrylat, Borneol, Butylbenzoat, Cumarin, Cumol, Decanal, Ethylbenzoat, Guajakol, Isobornylmethacrylat, o-Kresol, Phenol, Phenyllessigsäure, Phenyllessigsäuremethylester, Propylbenzoat und Sotolon. Andere, bereits zuvor in Klebstoffen beschriebene geruchsaktive Verbindungen, namentlich n-Butanol, Nonanal, Essigsäure, p-Kresol, Vanillin, trans-4,5-Epoxy-(E)-2-decenal und Methylmethacrylat, wurden auch im Rahmen der Studie von Büttner und Denk identifiziert. Ebenso variantenreich wie die nachgewiesenen Geruchsstoffe seien die Geruchseindrücke gewesen, die von stechend, fruchtig, lederartig, rauchig bis schimmelig reichten. „Wenn Produkte besonders stark riechen, kann das

darauf hinweisen, dass bedenkliche Substanzen enthalten sind“, sagt Büttner: In einigen Proben wiesen die Wissenschaftler unter anderem phenolische Verbindungen nach, die im Verdacht stehen, erbgutverändernd zu sein.

Aus dem Resultat ihrer Arbeit leitet die Wissenschaftlerin einen deutlichen Handlungsbedarf ab, was die Verbesserung und Optimierung der Produktentwicklung von Klebstoffen betrifft: „Unsere Analysen zeigen, dass eine Reihe der gefundenen Substanzen eliminiert werden müsste – nicht nur im Hinblick auf die Geruchsbelästigung. Die starken Gerüche können durchaus Kopfschmerzen und Schwindel hervorrufen.“ Grundsätzlich sollte – auch von Verbraucherseite – stets hinterfragt werden, wenn ein Kleber riecht, vor allem wenn es sich um ein lösungsmittelfreies Produkt handelt. Insbesondere dann sei davon auszugehen, dass unerwünschte Kontaminationen oder Kreuzreaktionen im Produkt ursächlich



2D-GC-MS/O-System im Labor von Büttner und Denk

Foto: Fraunhofer IVV

sein können, über deren Gefährdungspotenzial Aufschluss zu erlangen versucht werden sollte. „Unsere Studie zeigt, dass weitere Untersuchungen erforderlich sind, um zu klären, ob diese Geruchsstoffe gemeinsame Bestandteile verschiedener Arten von Produkten sind und wie sie gebildet werden. Dies ermöglicht eine gezielte Entwicklung von Vermeidungsstrategien, um Geruchsprobleme in Klebstoffen zu beseitigen“, schlussfolgern die Wissenschaftler.

## Referenzen

- [1] Philipp Denk, Andrea Büttner, Sensory characterization and identification of odorous constituents in acrylic adhesives, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 78 (2017) 182-188, <https://doi.org/10.1016/j.jadhadh.2017.06.020>
- [2] Paula Vera, Blanca Uliaque, Elena Canellas, Ana Escudero, Cristina Nerín, Identification and quantification of odorous compounds from adhesives used in food packaging materials by headspace solid phase extraction and headspace solid phase microextraction coupled to gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 745 (2012) 53-63, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.07.045>