

Komplexierte natürliche Substanzen als Substitut für synthetische Biozide im Bereich der Topfkonservierung

Complexed natural substances as substitutes for synthetic biocides in the field of in-can preservation

Projektleiterin

Project leader:

Katharina Plaschkies

Projektbearbeiter

Person in charge:

Dr. Florian Kettner,
Janine Schneider,
Jens Uhlemann

Fördermittelgeber

Co-funded by:

BMWK (ZIM)

AUSGANGSSITUATION UND ZIELSTELLUNG

Wasserbasierte Farben, Beschichtungsstoffe und Holzbehandlungsmittel, die anfällig für einen mikrobiellen Verderb sind, bedürfen im Gebinde eines antimikrobiellen Schutzes. Vor dem Hintergrund der zunehmenden Reglementierung zum Einsatz von Biozidprodukten aufgrund ihrer umwelt- und gesundheitsschädlichen Wirkungen besteht auch im Bereich der Topfkonservierung ein sehr großes Interesse an alternativen nachhaltigen Ersatzstoffen. Im Projekt sollte das Potential alternativer Substanzen auf natürlicher Basis zum Einsatz als Topfkonservierer für wasserbasierte Lasuren evaluiert werden.

VORGEHENSWEISE

Zunächst wurde die Anfälligkeit verschiedener wasserbasierter Lasuren bestimmt, die relevanten Mikroorganismen isoliert und mikroskopisch sowie molekularbiologisch analysiert.

Anschließend wurde das antimikrobielle Wirkspektrum ausgewählter Naturstoffe mittels Agardiffusions- und Suspensionsverfahren untersucht. Bei der Topfkonservierung ist zum Schutz des Kopfraumes auch die Wirkung über die Gasphase wichtig. Da es dafür keine Normverfahren gibt, wurde eine hausgene Methode weiterentwickelt. Dabei wurden Filterpapiere mit den Test-

INITIAL SITUATION AND OBJECTIVE

Water-based paints, coating materials and wood treatment products that are susceptible to microbial degradation require antimicrobial protection in the container. Against the background of increasing regulation on the use of biocidal products due to their harmful effects on the environment and health, very great interest also exists in alternative sustainable substitutes in the field of in-can preservation. The project aimed at evaluating the potential of alternative substances on a natural basis for use as in-can preservatives for water-based stains.

APPROACH

At first, the susceptibility of various water-based stains was determined, and the relevant microorganisms were isolated and analysed microscopically and molecularly.

Subsequently, the antimicrobial activity spectrum of selected natural substances was investigated using agar diffusion and suspension methods. In in-can preservation, the effect via the gas phase is also important for protecting the ullage. As there are no standard procedures for that, an in-house method was developed further. Thereby, filter papers with the test substances were attached to the lids of inoculated petri dishes or cell culture dishes in such a way that there was no direct contact with the test organism (Fig. 1).

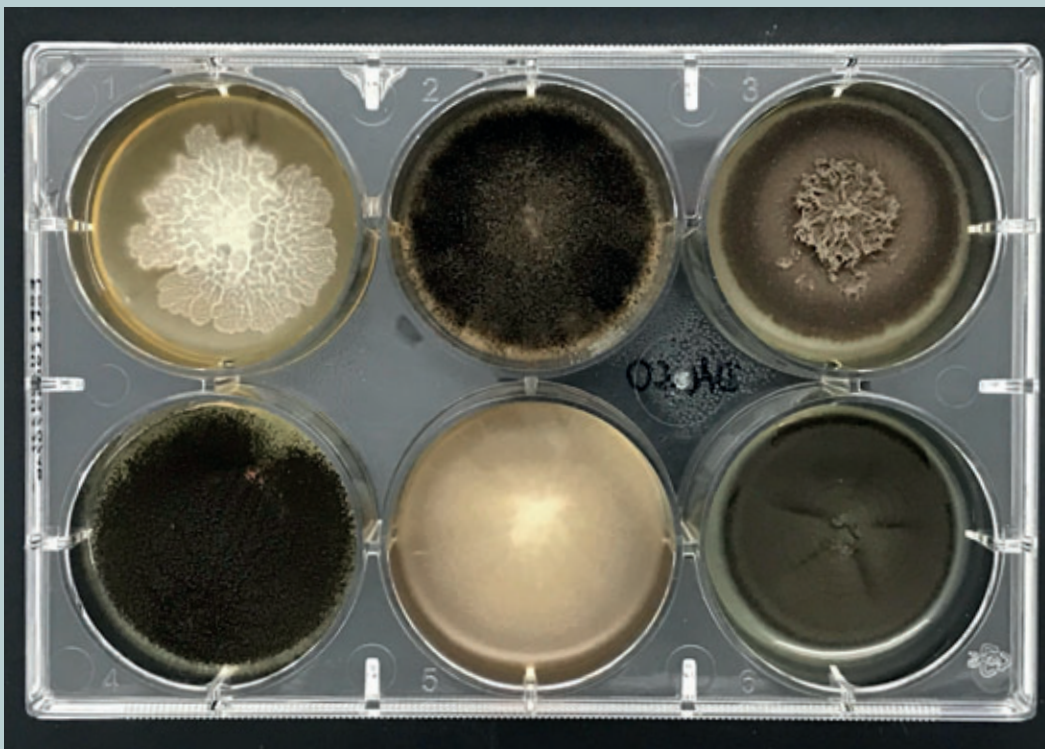


Abb. 1: Kontrollansatz ohne Testsubstanz für den Nachweis der Wirksamkeit über die Gasphase in einer Zellkulturschale mit sechs Schimmelpilzarten

Fig. 1: Test preparation without a testing substance for proving the effectiveness via the gas phase in a cell culture dish, holding six mould species

substanzen so im Deckel von beimpften Petri- oder Zellkulturschalen befestigt, dass kein direkter Kontakt zum Prüforganismus bestand (Abb. 1).

Die Anwendung von natürlichen Substanzen ist unter anderem durch deren oftmals geringe Stabilität und die schlechte Verteilung der lipophilen Substanzen in wasserbasierten Systemen limitiert. Daher wurde im Projekt der Ansatz der Komplexierung mit cyc-

The application of natural substances is limited by their often-times low stability and the poor distribution of lipophilic substances in water-based systems. Therefore, the project pursued the approach of complexation with cyclic oligosaccharides in order to achieve improved stability and distribution in the system. For that purpose, inclusion compounds were produced and active ingredient contents were analysed by UV-Vis spectro-

lischen Oligosacchariden verfolgt, um eine verbesserte Stabilität und Verteilung im System zu erreichen. Dazu wurden Einschlussverbindungen hergestellt und Wirkstoffgehalte mittels UV-Vis-Spektroskopie nach der Herstellung und nach Lagerung analysiert sowie Verkeimungen und Verfärbungen dokumentiert. Beim Industriepartner wurden Grenzkonzentrationen für die Komplexe ermittelt, bei denen die Eigenschaften der Beschichtungsstoffe nicht beeinträchtigt werden.

Die aussichtsreichsten Komplexe wurden in Konzentrationsreihen in anfällige wasserbasierte End- und Zwischenprodukte einformuliert und mikrobiologische Belastungstests durchgeführt. Diese basierten auf der Vergabegrundlage DE-ZU 12a für das Umweltzeichen „Blauer Engel“, in deren Anhang C Gebrauchstauglichkeitstests mit Bakterien, Hefen und Schimmelpilzen beschrieben sind. Zusätzlich wurden mittels Flec-Messzelle an den mit Einschlusskomplexen ausgerüsteten, auf Substrat applizierten und getrockneten Lasuren Emissionen gemessen, um die Einhaltung der VOC-Anforderungen des AgBB-Schemas zu überprüfen. Abschließend erfolgte ein Geruchstest mit Probanden zur Überprüfung der Kundenakzeptanz.

ERGEBNISSE

Es ist gelungen, die Stabilität und Verarbeitbarkeit ausgewählter Naturstoffe durch Komplexierung mit cyclischen Oligosacchariden zu verbessern und damit neue Anwendungsmöglichkeiten zu eröffnen. Für die Komplexierung wurde ein Synthese- und Analyseverfahren weiterentwickelt. Für die

copy after production and after storage, as well as germination and discolouration were documented. At the industrial partner, limit concentrations for the complexes were determined at which the properties of the coating materials are not impaired.

The most prospective complexes were formulated in concentration series into susceptible water-based final and intermediate products, and microbiological stress tests were carried out. These were based on the award specification DE-ZU 12a for the “Blue Angel” eco-label, Annex C of which describes usability tests with bacteria, yeasts and moulds.

In addition, emissions were measured by means of a Flec measuring cell on the stains equipped with inclusion complexes, applied to substrates and dried, in order to verify compliance with the VOC requirements of the AgBB scheme. Finally, an odour test was carried out with test persons to check customer acceptance.

RESULTS

It was possible to improve the stability and processability of selected natural substances by complexing them with cyclic oligosaccharides, thus opening up new application possibilities. A synthesis and analysis method was further developed for complexation. Customised formulation methods were derived for the in-can preservation of water-based stains.

Topfkonservierung von wasserbasierten Lösungen wurden maßgeschneiderte Formulierungsverfahren abgeleitet.

Im Bereich der mikrobiologischen Testung wurden die Nachweisverfahren zur Wirksamkeit über die Gasphase sowie der Belastungstest etabliert und optimiert. Da nur speziell angepasste Organismen Ergebnisse für eine realitätsnahe Bewertung erwarten lassen, wurden geeignete Testkeime selektiert und Bakterien aus Praxisproben analysiert. Außerdem erwies sich die Ausrüstung von Zwischenprodukten, z. B. dem Bindemittel, manchmal als zielführender als die Ausrüstung von Endprodukten. Es wurden jeweils neun feste und flüssige Komplexe im optimierten Syntheseverfahren hergestellt. Die Komplexierung führte in einem bestimmten Konzentrationsbereich zu einer Löslichkeitserhöhung und damit zur verbesserten Formulierbarkeit. Die Emissionswerte für die Substanzen wurden durch die Verkapselung deutlich gesenkt.

In den Belastungstests mit mehrfachen Beimpfungen zeigten einige Einschlusskomplexe deutliche Wirkungen, erwiesen sich jedoch weniger wirksam als synthetische Konservierungsmittel. Da die Prüfbedingungen sehr intensiv sind, könnte die Wirkung in der Praxis für Rohstoffe und Produkte, die aufgrund ihrer Zusammensetzung keine besonders hohe Anfälligkeit für einen mikrobiellen Verderb haben, trotzdem ausreichen, um die Lagerstabilität zu gewährleisten bzw. zu verbessern.

Es zeigte sich, dass die Wirkung der getesteten Einschlusskomplexe produktabhängig ist und daher immer an das jeweilige System angepasst werden muss.

In the field of microbiological testing, the detection methods for effectiveness via the gas phase and the stress test were established and optimised. As only specially adapted organisms can be expected to produce results for a realistic evaluation, suitable test germs were selected and bacteria from practical samples were analysed. Besides, the equipment of intermediate products, e.g., the binder, sometimes proved to be more target-oriented than that of final products. Nine solid and nine liquid complexes each were prepared using the optimised synthesis procedure. Complexation led to an increase in solubility in a certain concentration range and thus to improved formulability. The emission values for the substances were significantly reduced by encapsulation.

In the stress tests with multiple inoculations, some inclusion complexes showed clear effects, but proved less effective than synthetic preservatives. As the test conditions are very intensive, the real-life effect for raw materials and products that do not have a particularly high susceptibility to microbial degradation due to their composition could nevertheless be sufficient to ensure or improve storage stability.

It appeared that the effect of the tested inclusion complexes is product-dependent and must hence always be adapted to the respective system.