



Analyse der Inhaltsstoffe von Lebensmittelverpackungen

Dr. Frank Welle

Fraunhofer Institut für
Verfahrenstechnik und Verpackung

DAF Tagung Lebensmittelsicherheit:
Fakten aus der Wissenschaft
6. September 2018, Berlin

Agenda

- Lebensmittelrechtliche Anforderungen an Verpackungen
- Intentionally added substances (IAS)
- Non-intentionally added substances (NIAS)
- Beispiele
 - NIAS in PET-Flaschen
 - NIAS in HDPE Verschlüssen
 - Abbauprodukte von Antioxidanzien
- Zusammenfassung

Lebensmittelrechtliche Anforderungen

■ Regulation 1935/2004, Artikel 3:

Materialien und Gegenstände, einschließlich aktiver und intelligenter Materialien und Gegenstände, sind nach guter Herstellungspraxis so herzustellen, dass sie unter den normalen oder vorhersehbaren Verwendungsbedingungen keine Bestandteile auf Lebensmittel in Mengen abgeben, die geeignet sind,

- die menschliche Gesundheit zu gefährden
- eine unverträgliche Veränderung der Zusammensetzung der Lebensmittel herbeizuführen
- eine Beeinträchtigung der organoleptischen Eigenschaften der Lebensmittel herbeizuführen.

Lebensmittelrechtliche Anforderungen

- Spezifische Regelungen für Kunststoffe sind in der EU Plastics Regulation 10/2011 aufgeführt
 - Positivliste
 - Spezifische Migrationsgrenzwerte (substanzspezifisch zwischen 10 µg/kg bis zu 60 mg/kg)
- Die Konformität einer Verpackung kann gezeigt werden durch:
 - Migrationstests in Lebensmittel oder Simulantien
 - Tests an den Verpackungsmaterialien
 - Migration Modelling

Lebensmittelrechtliche Anforderungen

- Offizielle Lebensmittelsimulanzen
 - Ethanol 10 Vol.-% (Simulanz A)
 - Essigsäure 3 Gew.-% (Simulanz B)
 - Ethanol 20 Vol.-% (Simulanz C)
 - Ethanol 50 Vol.-% (Simulanz D1)
 - Pflanzliches Öl (Simulanz D2)
 - Poly(2,6-diphenyl-p-phenylenoxid), Partikelgröße 60-80 Mesh, Porengröße 200 nm (Tenax, Simulanz E)

- Migration unter "Stresstest" Bedingungen (z.B. 10 d bei 60 °C, 30 d bei 40 °C, ...)

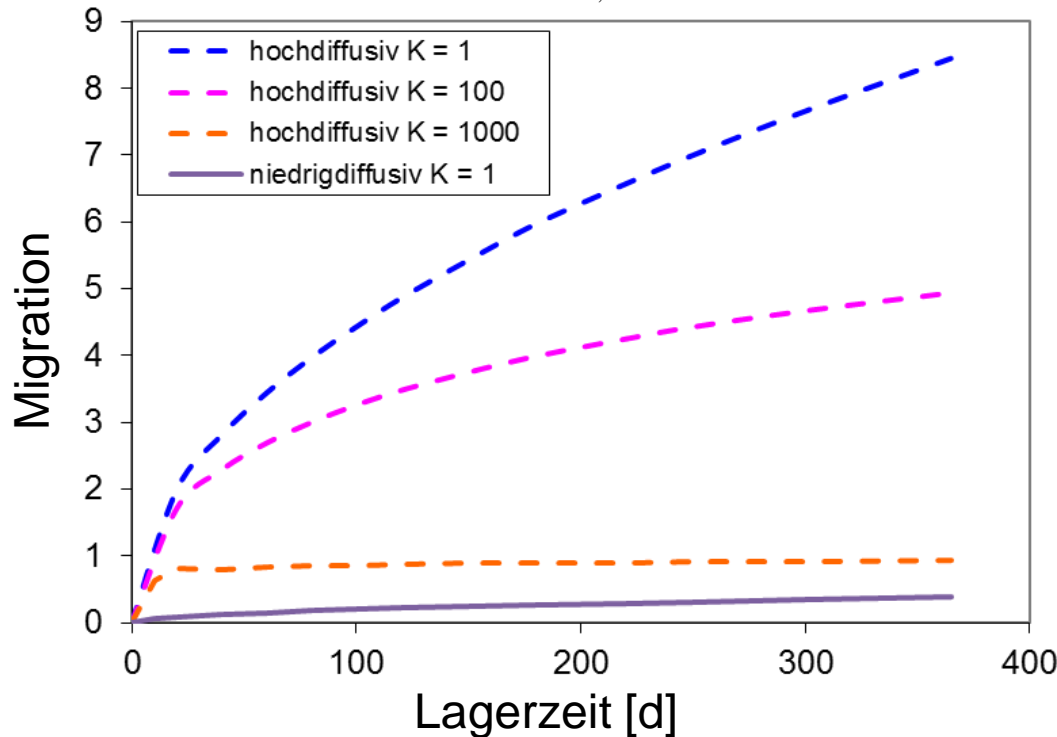
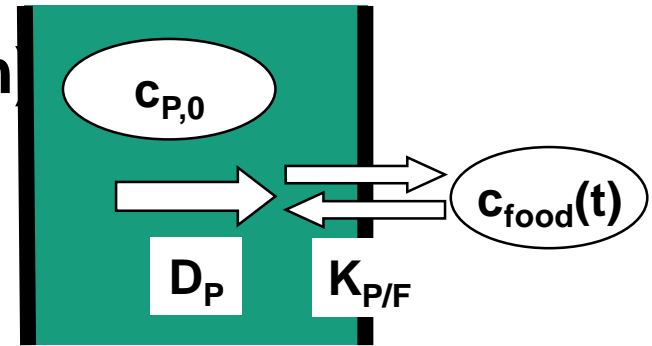
Der Migrationsprozess - Einflussfaktoren

- Verpackungsgeometrie
 - Oberflächen/Volumenverhältnis (kleine Verpackungen sind "worst case")
 - Materialdicke (dickere Materialien haben ein größeres Reservoir an Substanzen)
- Temperatur
 - Höhere Temperaturen führen zu einem höheren Diffusionskoeffizienten D_p , abhängig von der Aktivierungsenergie der Diffusion
- Konzentration des Migranten im Polymer $c_{P,0}$
 - Höhere Konzentration führen zu einer höheren Migration (lineare Korrelation)
- Verteilungskoeffizient $K_{P,F}$
 - Gute Löslichkeit ($K_{P,F} = 1$) ist "worst case", $K_{P,F} = 1000$: schlechte Löslichkeit
- Diffusionskoeffizient D_p
 - D_p ist der wichtigste Parameter für die Migration (Vorhersagemodelle)

Diffusion in Polymeren (schematisch)

$$\frac{m_{F,t}}{A} = c_{P,0} \rho_P d_P \left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \right) \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} e^{\left(-D_P t \frac{q_n^2}{d_P^2} \right)} \right]$$

$$\alpha = \frac{1}{K_{P,F}} \frac{V_F}{V_P}$$



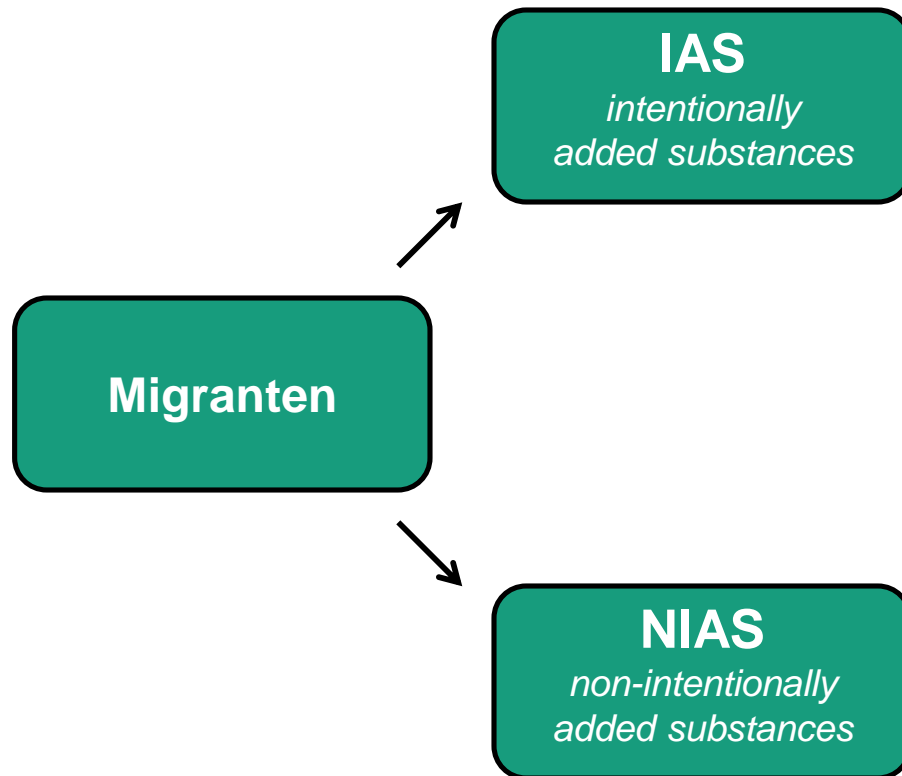
- hochdiffusive Polymere (HDPE, PP, Inlays, weich-PVC, ...)

Verteilungsgleichgewicht wird während der Lagerzeit (nahezu) erreicht.

- niedrigdiffusive Polymere (PET, PA, PS, PC, ...)

Gleichgewicht wird nicht erreicht. Diffusionskontrollierte Migration!

Potentielle Migranten in Verpackungsmaterialien



- Polymeradditive
- Monomere
- Katalysatoren
- ...

Spezifische Migration
Quantifizierung im Polymer
Migration Modelling
Spezifische Migrationsgrenzwerte (SML)

- Abbauprodukte von Polymeren und Additiven
- Verunreinigungen von Polymeren und Additiven
- Nebenprodukte der Polymerisation
- Kontaminanten
- ...

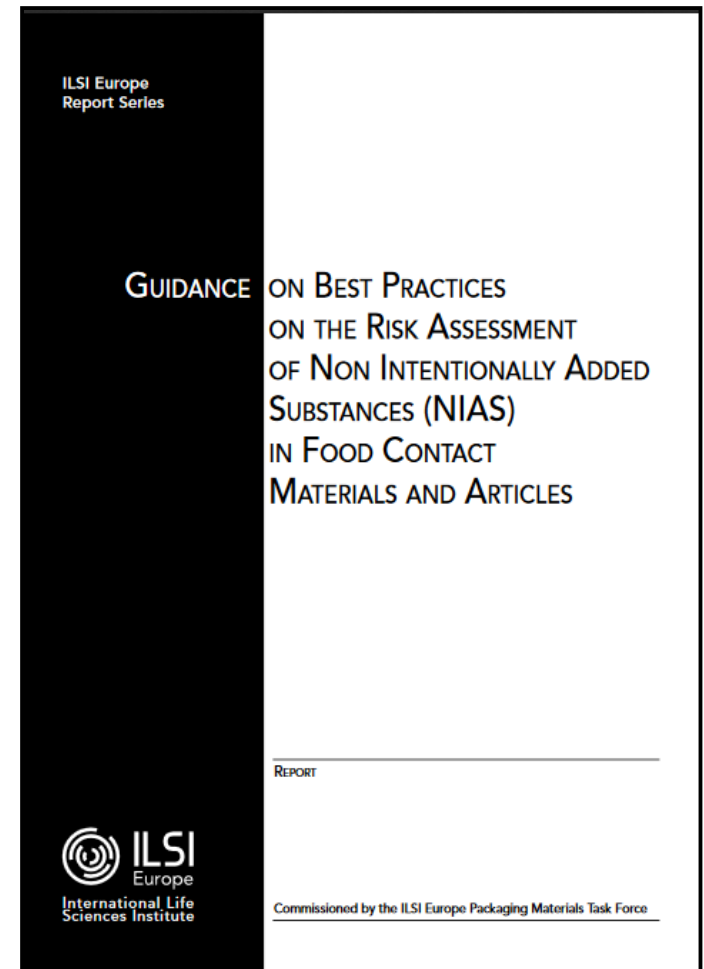
Identifizierung und Bewertung

Lebensmittelrechtliche Anforderungen an NIAS

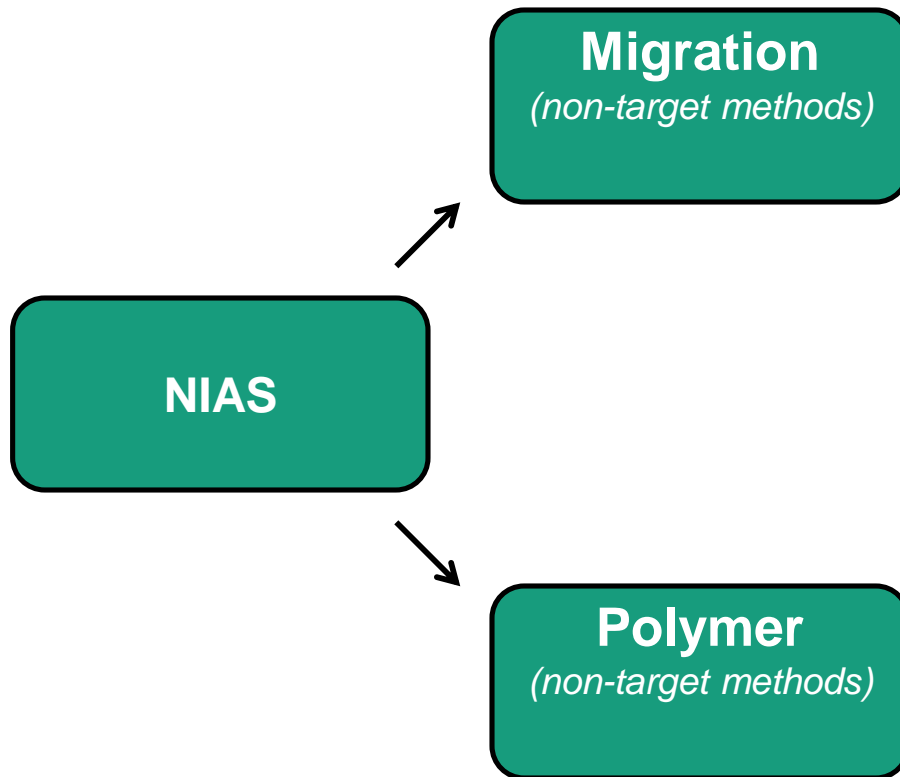
- Es existieren keine Grenzwerte für NIAS
- NIAS sollten daher im Lebensmittel nicht nachweisbar sein
- EU Regulation 10/2011
 - "nicht nachweisbare Migration": $<10 \mu\text{g/l}$ (Artikel 11)
 - Beispiel: Spezifische Migration von Vinylchlorid: nicht nachweisbar bei einer Nachweisgrenze von $10 \mu\text{g/l}$ (Annex 1)
 - Beispiel: Nicht zugelassene Substanzen hinter Funktionellen Barrieren, spezifische Migration: nicht nachweisbar bei einer Nachweisgrenze von $10 \mu\text{g/l}$ (Artikel 13)
- **Spezifische Migration für NIAS $<10 \mu\text{g/l}$ als Risikomanagement Maßnahme!**

Herausforderungen bei der Bewertung von NIAS

- Es existieren keine harmonisierten und standardisierten Methoden für die Identifizierung, Quantifizierung und Bewertung von NIAS
- Oftmals sind schon IAS nicht bekannt
- "Klassische" toxikologische Bewertung erfordert eine eindeutige Identifizierung der Migranten
- Einige NIAS können nicht eindeutig identifiziert werden



Analytische Möglichkeiten



- Zeitaufwendig (10 d at 60 °C)
- Empfindliche Methoden erforderlich (Nachweisgrenzen <10 µg/l in Lebensmittel oder Simulantien)

Konzentration im Lebensmittel (simulanz) wird direkt bestimmt

- Schnelle Tests (keine Lagerzeit!)
- Nachweisgrenzen ca. 1 mg/kg im Polymer ausreichend

Diffusion Modelling zur Berechnung der Migration

Beispiel: NIAS in PET Flaschen

Typische NIAS in PET-Flaschen (Beispiele)

■ Abbauprodukte

- Acetaldehyd (Molekulargewicht 44 g/mol, Volumen 48 Å³)
- 2-Methyl-1,3-dioxolan (88 g/mol, 89 Å³)

■ Verunreinigungen

- Aminobenzonitril (118 g/mol, 112 Å³)
- Toluol (92 g/mol, 101 Å³), Xylol (106 g/mol, 117 Å³)
- Cyclopentanon (84 g/mol, 88 Å³)

■ Nebenprodukte der Polymerisation

- PET cyclisches Trimer (577 g/mol, 485 Å³)

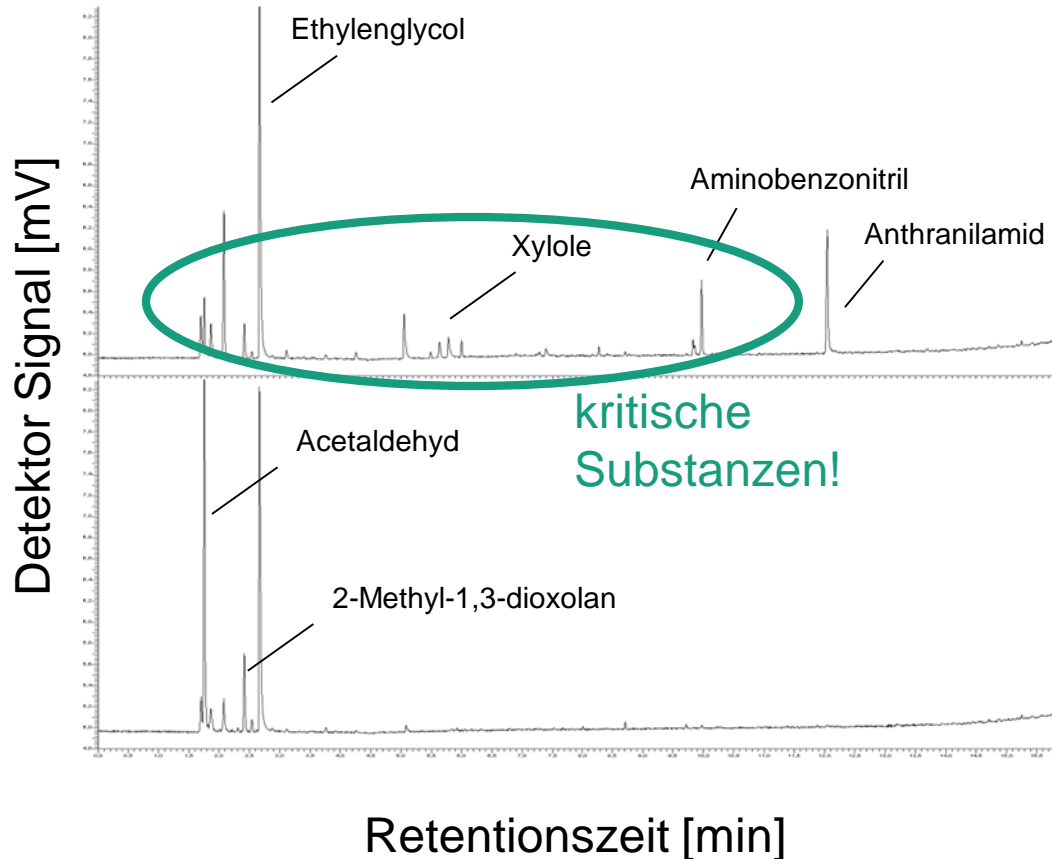
■ Kontaminanten (sporadisch)

- Chlorbenzol (113 g/mol, 89 Å³)
- Tetrahydrofuran (72 g/mol, 78 Å³)

Die meisten der
typischen NIAS in
PET-Flaschen sind
kleine Moleküle!

Bestimmung von NIAS in PET

■ Methode der Wahl: Headspace GC



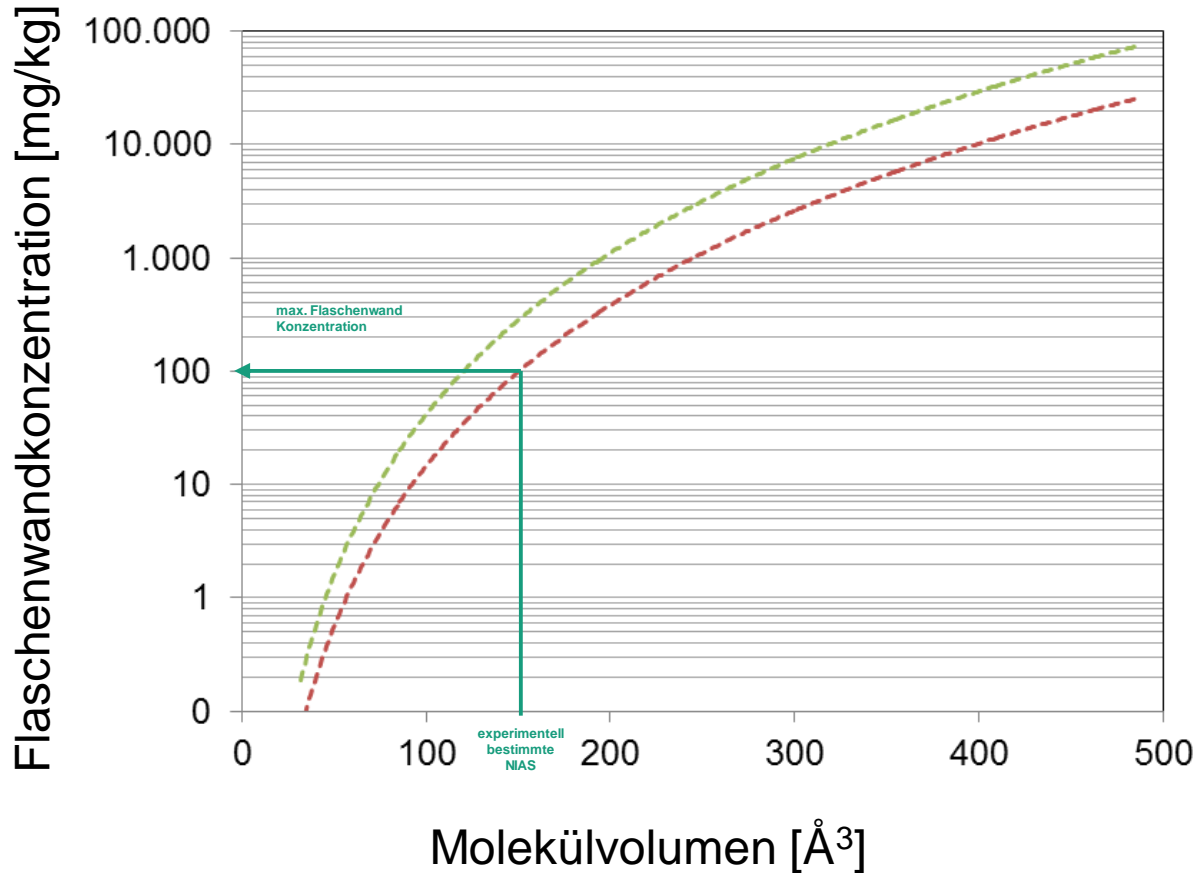
Detailed method:

PET preform material was rasped into strands of about 0.2 mm thickness. PET bottles were cut into pieces of about 0.5x0.5 cm. Subsequently 1.0 g of PET material were weighed into a headspace vials and analysed by headspace gas chromatography. Gas chromatograph: Perkin Elmer AutoSystem XL. Column: DB 1, length 30 m, inner diameter 0.25 mm, film thickness 0.25 μ m. Temperature program: 50 $^{\circ}$ C (4 min), rate 20 $^{\circ}$ C/min, 320 $^{\circ}$ C (hold for 15 min), pressure: 50 kPa helium, split: 10 ml/min. Headspace Autosampler: Perkin Elmer HS 40 XL, oven temperature 200 $^{\circ}$ C, needle temperature 210 $^{\circ}$ C, transferline temperature 210 $^{\circ}$ C, equilibration time 60 min, pressurizing time 3 min, injection time 0.02 min, withdrawl time 1 min. For NIAS identification, headspace GC is coupled with mass spectrometry (MS).

■ Kritische Substanzen

- Kleine Moleküle
- Schnelle Diffusion in PET
- Schnelle Migration in das Lebensmittel

Berechnete PET-Flaschenwandkonzentrationen, welche mit 10 µg/l Migration korrelieren (365 d, 25 °C, 1 l, 6 dm²)



grüne Linie: Vorhersage mit Molekülvolumen

rote Linie: Vorhersage mit Molekülvolumen -20% (worst case)

$$D_P = b \left(\frac{V}{c} \right)^{\frac{a - \frac{1}{T}}{d}}$$

Parameter	
a	1.93 10 ⁻³ 1/K
b	2.37 10 ⁻⁶ cm ² /s
c	11.1 Å ³
d	1.50 10 ⁻⁴ 1/K
V	Molekülvolumen in Å ³
T	Temperatur in K

Beispiel: NIAS in HDPE Verschlüssen

Typische NIAS in Polyolefinverschlüssen (Beispiele)

■ Abbauprodukte

- Aldehyde (Octanal, Nonanal, Decanal, ungesättigte ...)
- Di-*tert*-butylphenol

■ Verunreinigungen

- Doppelt und dreifach ungesättigte Fettsäureamide

■ Nebenprodukte der Polymerisation

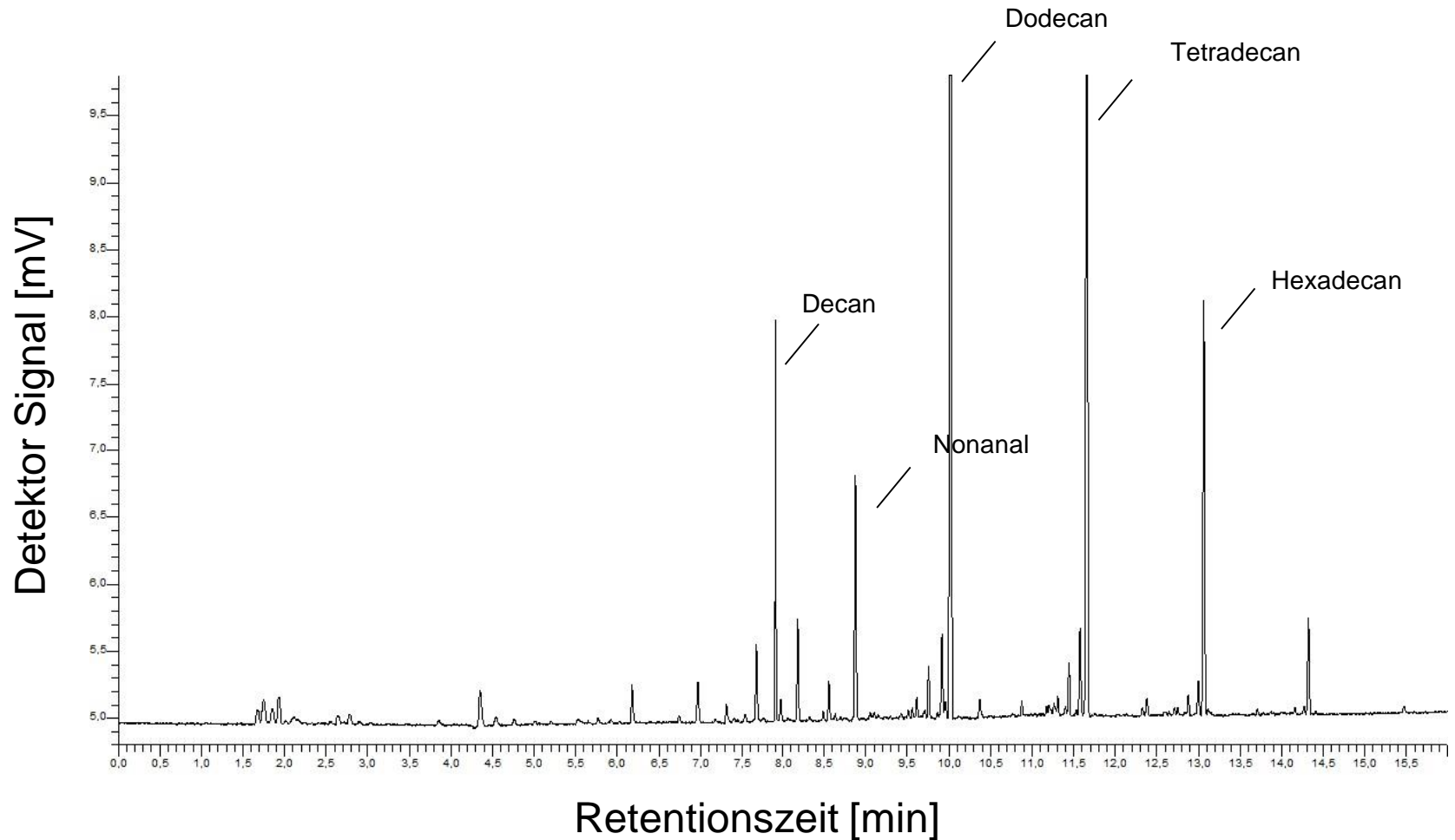
- HDPE, PP Oligomere (verzweigt, unverzweigt, gesättigt und ungesättigt, linear und cyclisch)

■ Oxidationsprodukte

- Propionsäure, Buttersäure

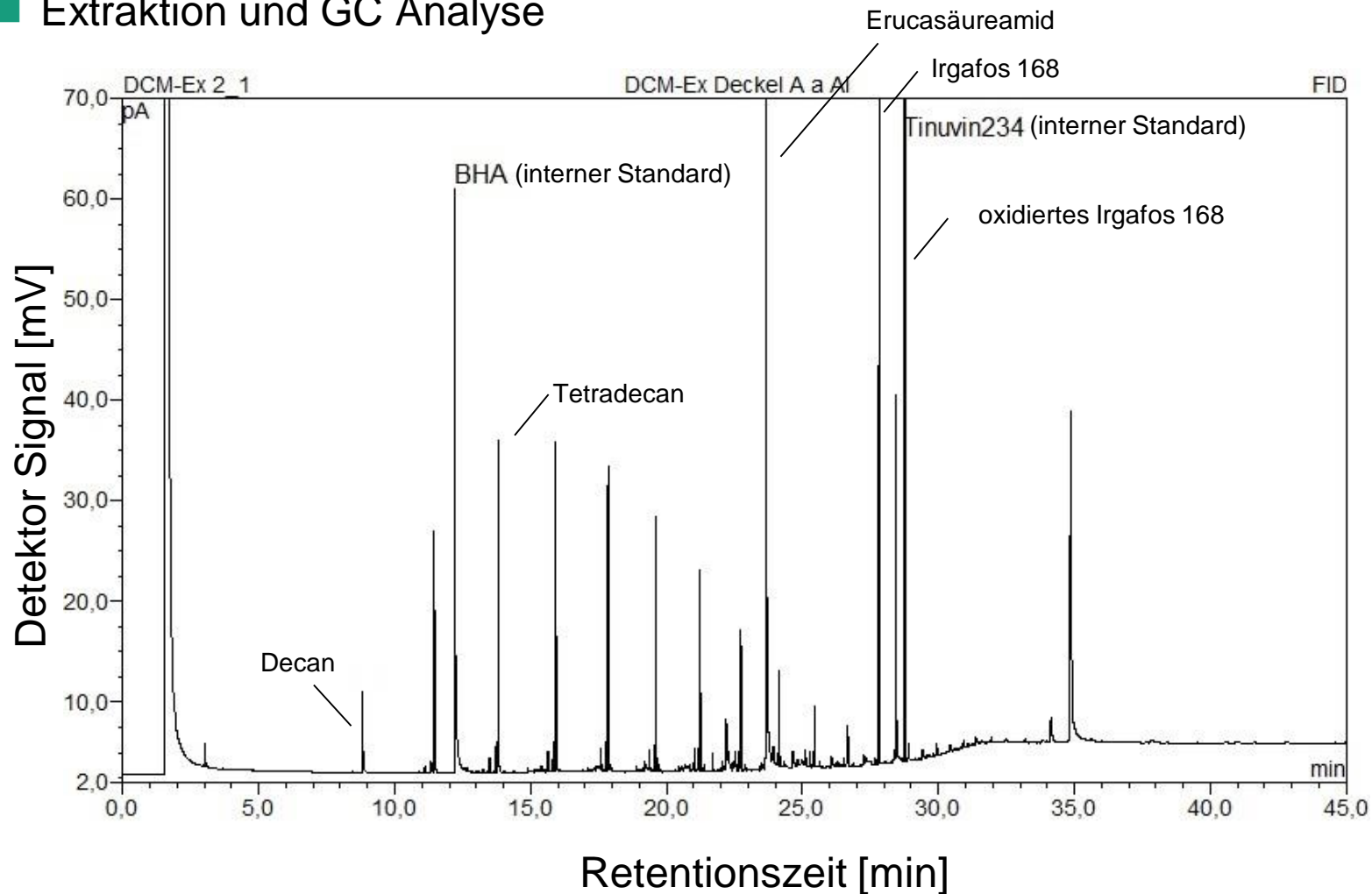
Bestimmung von NIAS in HDPE Verschlüssen

■ Headspace GC

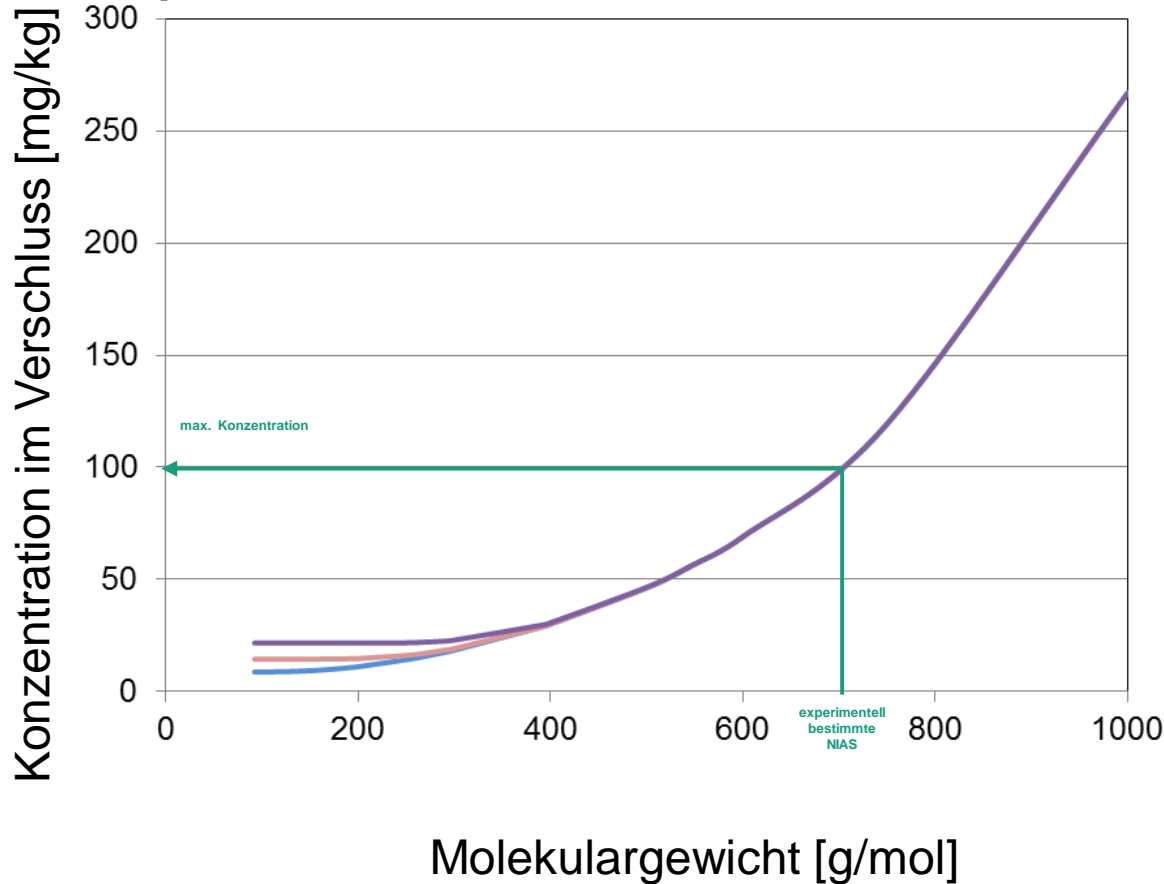


Bestimmung von NIAS in HDPE Verschlüssen

■ Extraktion und GC Analyse



Berechnete Konzentrationen im HDPE Verschluss, welche mit 10 µg/l Migration korrelieren (365 d, 25 °C, 1 l, 5 cm²)



Berechnung: A_p Modell
 (HDPE: $A_p = 14.5$, $\tau = 1577$ K
 $K_{p,F} = 1$, worst case)

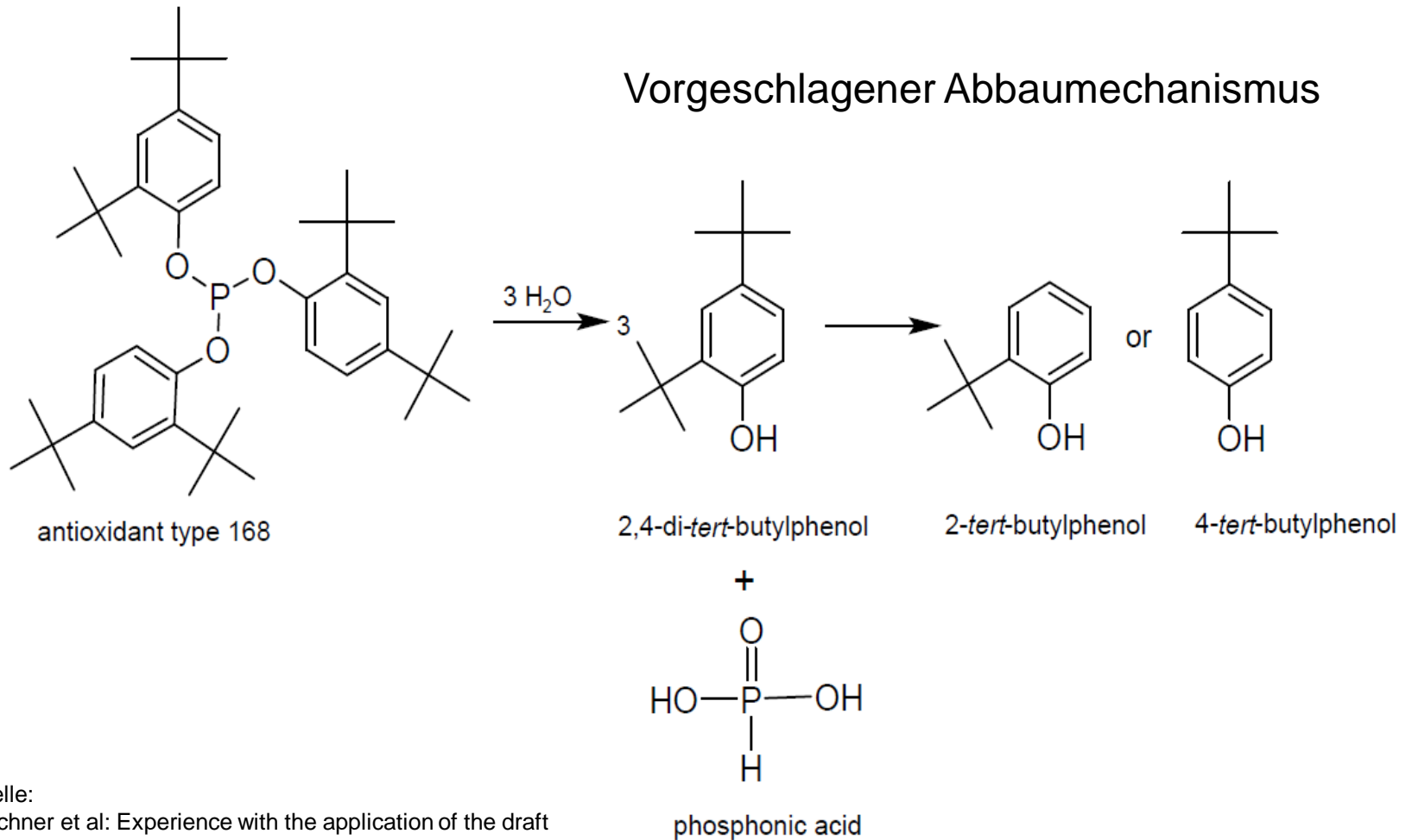
$$D = 10^4 e^{A_p - 0.1351M^{2/3} + 0.003M - \frac{10454}{T}}$$

- 2,5 mm
- 2 mm
- 1,5 mm
- 1 mm

Kleine Moleküle erreichen das Gleichgewicht.
 Die Schichtdicke geht in die Bewertung ein!

Beispiel: Abbauprodukte von Additiven

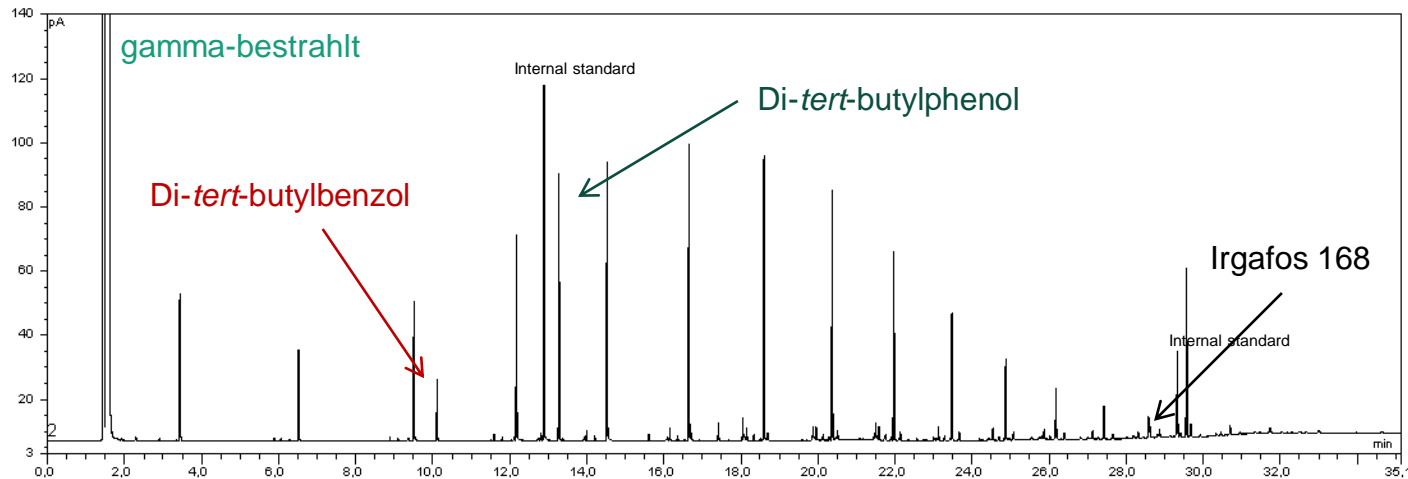
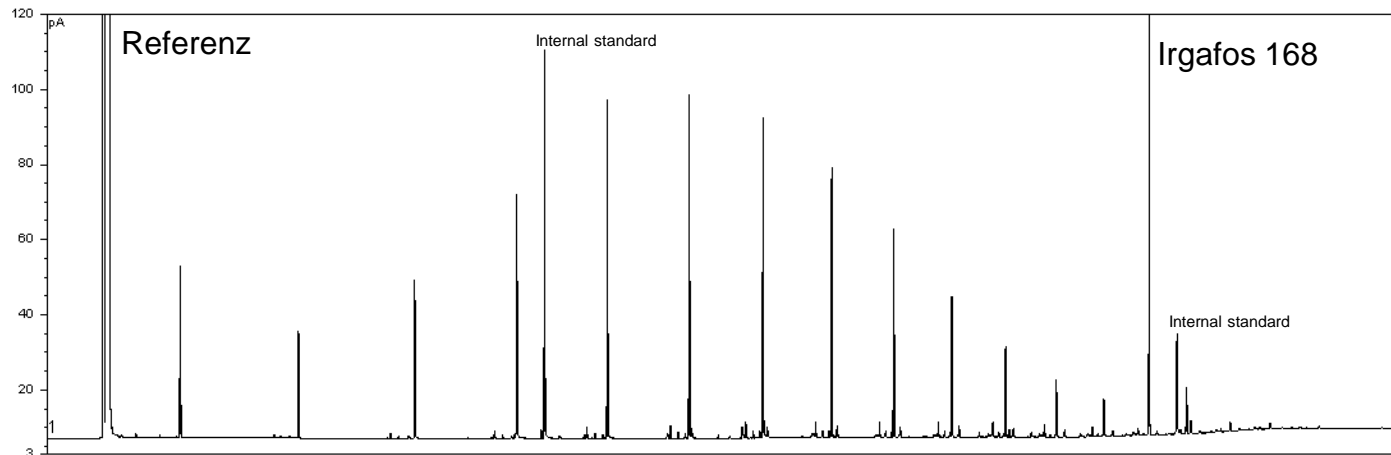
Abbauprodukte von Antioxidantien



Quelle:

Löschner et al: Experience with the application of the draft European Standard prEN 15768 to the identification of leachable organic substances from materials in contact with drinking water (Analytical Methods 2011)

Abbauprodukte von Antioxidantien



GC/FID Gaschromatogramm (Lösemittlextrakt) einer gamma-Bestrahlten Verpackung

Zusammenfassung: Wie bewertet man IAS in Verpackungen

- **Spezifischer Migrationstest** mit etablierten und validierten Methoden
- **Stresstest** mit erhöhten Temperaturen (z.B. 10 d bei 60 °C)
- Alternativ: Bestimmung der **Konzentration in der Verpackung** und anschließendem **Migration Modelling** (unter worst case Annahmen)
- **Vergleich** des spezifischen Migrationsgrenzwerts mit den experimentell bestimmten bzw. berechneten Wert

Zusammenfassung: Wie bewertet man NIAS in Verpackungen

- **Non-target Screening** Test der Verpackung (Headspace GC, Extraktion plus GC oder HPLC, Identifizierung mittels MS, ...)
- **Identifizierung** der NIAS (oder Abschätzen des Molekulargewichts, wenn eine eindeutige Identifizierung nicht möglich ist)
- **Quantifizierung** oder semi-Quantifizierung der Substanzen in der Verpackung
- **Vorhersage des Diffusionskoeffizienten** aus Molekülvolumen oder Molekulargewicht
- **Berechnung der Migration** (worst case)
- **Korrelation** zwischen der Konzentration in der Verpackung und des Migrationsgrenzwerts von 10 µg/kg am Ende MHD
- Für **kritische Substanzen**: Experimentelle Bestimmung der Migration in Lebensmittel(simulanzen)

Take Aways

- **NIAS** sind in allen Verpackungen nachweisbar.
- **Migrationstests** sind sehr aufwendig (lange Lagerzeit, niedrige Nachweisgrenzen erforderlich).
- NIAS treten oft **sporadisch** auf. Jährliche Migrationstests für die Konformitätsbescheinigungen bringen kaum Sicherheit.
- **Non-target Screening** Methoden am Material sind sehr viel einfacher und schneller (Headspace GC, Extraktion und GC). Hohe Messdichte!
- **Bewertungskriterium für NIAS**: 10 µg/l am Ende MHD (als Risikomanagement Maßnahme).
- **Migration Modelling** liefert für jede Verpackungsgröße und jedes MHD die maximal tolerierbaren Konzentrationen in der Verpackung (unter worst case Annahmen). **Routinekontrolle!**



Dankeschön!