

## Messung der Migration niedermolekularer Stoffe aus Lebensmittelverpackungen

Werner Zillger

LABC-Labortechnik

Lebensmittelverpackungen schützen den Inhalt, wie z.B. verderbliche Waren. Sie sind mit Informationen versehen, sowohl für Verbraucher als auch für die gesamte Lieferkette bis zum Einzelhandel. Ohne eine geeignete Verpackung sind viele Lebensmittel nicht lagerfähig und somit nicht vermarktungsfähig. Im Supermarktregal sehen Verbraucher zuerst die Verpackung. Der Kaufanreiz für das Produkt ist umso höher, je wertiger die Verpackung ist. Als Verpackungsmaterial wird Kunststoff, Pappe/Papier/Karton, Aluminium, Weißblech, Glas und Verbundfolie eingesetzt.

Für Verpackungen mit direktem Lebensmittelkontakt gilt in Deutschland das **Lebensmittel-, Bedarfsgegenstände- und Futtermittelgesetz, § 31** in dem verboten wird, Gegenstände als Bedarfsgegenstände so zu verwenden oder für solche Verwendungszwecke in den Verkehr zu bringen, dass von ihnen Stoffe auf Lebensmittel oder deren Oberfläche übergehen. Ausgenommen sind gesundheitlich, geruchlich und geschmacklich unbedenkliche Anteile, die technisch unvermeidbar sind.

In der EU gelten folgende Anforderungen:

- **Kunststoffrichtlinie 2002/72/EEC**, die die Verwendung von Kunststoffen für Lebensmittelverpackungen reguliert
- **EU-Verordnung 1935/2004**, die die Grundlage der EU-Regelungen über Materialien und Gegenstände von Lebensmittelverpackungen ist
- **EU-Verordnung 2023/2006** für die gute Herstellungspraxis von Materialien und Gegenständen, die dazu bestimmt sind mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen
- **EU-Verordnung 10/2011** (Plastic Implementation Measure, PIM) [1]
- **EN 1186-1 2002** als Leitfaden für die Auswahl der Prüfbedingungen und Prüfverfahren für die Gesamtmigration

Die **BfR-Empfehlungen zu Materialien für den Lebensmittelkontakt** (ehemals „Kunststoffempfehlungen“), beinhalten nur noch die Substanzen, für die es keine auf europäischer Ebene harmonisierten Vorschriften

gibt. Im Kunststoffbereich sind dies die „Polymerisationshilfsmittel“ (aids to polymerisation), zu denen die Bestandteile des katalytischen Systems (Katalysatoren und Initiatoren) gehören, sowie die „Hilfsstoffe bei der Herstellung von Kunststoffen“ (polymer production aids), worunter zum Beispiel Emulgatoren fallen, die im Herstellungsprozess erforderlich sind. Außerdem umfasst die Datenbank auch Empfehlungen zu anderen Materialien als Kunststoff, zum Beispiel Papier.

Im Artikel 3 der EU-Verordnung 1935/2004 werden die allgemeinen Anforderungen aufgezeigt. Der wichtigste anerkannte Grundsatz lautet sinngemäß, dass die Verpackungsmaterialien so hergestellt sein müssen, dass von der Verpackung kein stofflicher Übergang auf das Lebensmittel erfolgen darf, außer die Stoffe sind zugelassen, unbedenklich oder die Konzentration der migrierenden Substanzen liegt unterhalb eines festgesetzten Limits und das bedeutet konkret [2]:

- Kanzerogene, mutagene, reproduktionstoxische Stoffe (CMR) dürfen nicht eingesetzt werden.
- Die Werte für toxikologisch bewertete Substanzen sind einzuhalten.
- Für die Globalmigration darf ein Grenzwert 60ppm (mg/kg) als Summenfunktion nicht überschritten werden.
- Für toxikologisch nicht bewertete Substanzen ist ein Grenzwert von 0,01ppm vorgeschrieben.

Sonstige rechtliche Regelungen zur Vermeidung von Migration in der EU [2]:

- Resolution AP (2004) 1 über Beschichtungen, die mit Lebensmitteln in Berührung kommen
- Resolution AP (89) 1 über den Gebrauch von Farbstoffen in Kunststoffen, die mit Lebensmitteln in Berührung kommen
- Resolution AP (2002) 1 über Papier und Pappmaterialien für Produkte, die mit Lebensmitteln in Berührung kommen

- Resolution AP (92) 2 über die Kontrolle der Hilfsstoffe bei der Polymerisation von Kunststoffen und Kunststoffprodukten
- Resolution ResAP (2005) 2 über Druckfarben für auf der dem Lebensmittel abgewandten Seite von Verpackungen oder Artikel, die mit Lebensmittel in Kontakt kommen (Ink-Resolution). Diese Resolution legt eine Liste für Bestandteile fest, die in Druckfarben und Lacken enthalten sein dürfen. Druckfarben und Drucke sind nach GMP zu produzieren. Details hierzu enthält das Technical Document 2, Vorschriften zur Bestimmung der Migration sind im Technical Document 3 enthalten.

Gemäß einer **Studie** im Auftrag des Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV), wurden bisher mehr als 250 gesundheitsgefährdende Substanzen identifiziert, die beispielsweise aus dem Packstoff Karton in ein Lebensmittel migrieren können, wie krebserregende polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Klebstoffe, Weichmacher und Fotoinitiatoren.

Am 15. Januar 2011 wurde die EU-Verordnung 10/2011 für Kunststoffe im Lebensmittelkontakt (Plastics Implementation Measure, PIM) veröffentlicht. Die Firmen, die Kunststoffe verarbeiten oder verwenden, müssen daher prüfen, ob ihre Produkte auch nach der neuen Verordnung rechtskonform sind. Die PIM ist sehr detailliert und enthält eine ganze Reihe neuer Vorgaben.

Ab dem 1. Januar 2016 gelten die in der PIM vorgeschriebenen geänderten Prüfbedingungen uneingeschränkt. Neben der „Gesamtmigration“ (OML) ist ein „spezifischer Migrationsgrenzwert“ (SML) und/oder ein „gesamter spezifischer Migrationswert (SML(T)) einzuhalten. Weiter fallen nun auch die 'Multi-material-Mehrschichtmaterialien', Materialien oder Gegenstände aus zwei oder mehr Schichten verschiedenen Materials, von denen mindestens eine aus Kunststoff besteht, in den Geltungsbereich der neuen Kunststoff-Verordnung. Hinter einer funktionellen Barriere dürfen auch solche Stoffe

verwendet werden, die nicht in der Gemeinschaftsliste im Anhang der neuen Verordnung aufgeführt sind. Es muss aber überprüft werden, ob der Grenzwert von 0,01ppm für diese Stoffe auch eingehalten wird.

**Gesamtmigration OML** die höchstzulässige Menge nichtflüchtiger Stoffe, die aus einem Material oder Gegenstand in Lebensmittelsimulanzien abgegeben werden.

**spezifischer Migrationsgrenzwert SML** die höchstzulässige Menge bestimmter Stoffe, die aus einem Material oder Gegenstand in Lebensmittel oder Lebensmittelsimulanzien abgegeben wird.

**gesamter spezifischer Migrationswert SML(T)** die höchstzulässige Summe bestimmter Stoffe, die in Lebensmittel oder Lebensmittelsimulanzien abgegeben werden, berechnet als Gesamtgehalt der angegebenen Stoffe.

Stoffe in Nanoform dürfen, genau wie CMR-Stoffe, nicht hinter einer funktionellen Barriere eingesetzt werden, solange sie nicht von der Europäischen Lebensmittelsicherheitsbehörde EFSA als sicher eingestuft sowie in der Gemeinschaftsliste im Anhang der EU-Verordnung 10/2011 ausdrücklich in Nanoform aufgeführt sind.

Immer mehr rücken die sogenannten NIAS (non-intentionally added substances – unbeabsichtigt eingebrachte Stoffe) in den Focus. So müssen die Akteure in der Lieferkette zukünftig in ihren Konformitätserklärungen auch Angaben über Verunreinigungen aus dem Herstellungsprozess der eingesetzten Stoffe machen. Dies dürfte die größte Herausforderung sein der Lebensmittelsicherheit zu dienen.

Für die Messung der Migration von bedenklichen Stoffen aus Verpackungsmaterialien bedarf es eines guten analytischen und labortechnischen Knowhows. Zur Erzielung vergleichbarer Ergebnisse bei der Überprüfung der Einhaltung des Gesamtmigrationsgrenzwerts sollte die Prüfung unter standardisierten Testbedingungen, darunter Testdauer, -temperatur und -medium (Lebensmittelsimulanz), durchgeführt werden, die den ungünstigsten vorhersehbaren Verwendungsbedingungen des Materials oder Gegenstands aus Kunststoff entsprechen.

Eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse unter standardisierten Testbedingungen ermöglichen **Sieg-Mi-Flex-Migrationszellen** durch ihren modularen Aufbau und hohe Dichtigkeit. Mit Hilfe der Sieg-Mi-Flex-Migrationszellen kann eine Migrationsabschätzung von migrationsfähigen Substanzen, z.B. von Folienmustern, bezogen auf eine definierte Fläche mit in der Regel flüssigen Lebensmittelsimulanzien erfolgen.

Zunächst erfolgt die Präparation der Sieg-Mi-Flex-Migrationszellen mit einem einseitigen oder einem weiteren Folienmuster (doppelseitig) und die Lagerung in Abhängigkeit von Temperatur, Zeit und der flüssigen Lebensmittelsimulanz, z.B. in Wärmeschränken. Anschließend können die Simulanzlösungen direkt mit einer geeigneten Analysenmethode (GC/MS, HPLC-MS, HPLC-DAD oder DC) und – nach eventuell vorangegangener Proben-Aufkonzentrierung mittels SPE, SPME, DLLME oder Rotationsverdampfung – quantifiziert werden. Im Wärmeschrank werden die Sieg-Mi-Flex-Migrationszellen raumsparend und in der Regel aufrecht stehend gelagert.

Die Glas-Migrationszelle „Sieg-Mi-Flex“ (System Siegwerk) erweitert das Sortiment der Migrationszellen „Sieg-Mi-Flex“ aus dem

Werkstoff Edelstahl (VA 1.4571) und bietet darüber hinaus weitere Anwendungsmöglichkeiten.

Sie umfasst genau wie die Edelstahl Sieg-Mi-Flex-Zellen ein ringförmiges Volumen- und Flächenelement (Mittelring), allerdings aus Borosilikatglas 3.3, mit dem Nenndurchmesser DN120. An den Stirnflächen sind Dichtungselemente (O-Ringe aus Silikon ummantelt mit FEP) angeordnet. Die Ringfläche wird von zwei Öffnungen durchbrochen, in die jeweils ein Einfüllstutzen eingesetzt wird. Der Einfüllstutzen mit einem laborüblichen GL-Gewinde wird mit einer Schraubkappe verschlossen. Das Volumen- und Flächenelement (Mittelring) wird zwischen einer Front- und einer Bodenplatte aus Glas mittels vier Schrauben verspannt, wobei die Schraubenmuttern ergonomisch geformte Rändelschrauben aus Edelstahl aufweisen.

#### Vorteile von Polyfluorethylenpropylen (FEP)

Bei den mit FEP ummantelten O-Ringen aus Silikon, kommen das Prüfmuster und das Lebensmittelsimulanz nur mit dem Werkstoff FEP in Berührung.

FEP ist ein Copolymerisat aus PTFE und Hexafluorpropylen. Im Gegensatz zum PTFE ist FEP aufgrund seiner geringeren Schmelzviskosität thermoplastisch verarbeitbar.

FEP ist lebensmittelecht, FDA (Food and Drug Administration)-konform, nahezu universell chemisch resistent und frei von extrahierbaren Stoffen. Damit ist die Wahrscheinlichkeit einer Substanzverschleppung ausgeschlossen.

Die Herstellung der Migrationszelle „Sieg-Mi-Flex“ aus Borosilikatglas erfordert ein Höchstmaß an glastechnischer Bearbeitungserfahrung und stieß an die Grenzen des Machbaren. Deshalb steht zurzeit nur eine Glas-Migrationszelle „Sieg-Mi-Flex“ mit dem



Abb 1: Sieg-Mi-Flex-Migrationszelle



Abb. 2: Sieg-Mi-Flex-Glas-Migrationszelle

Mittelring DN120 zur Verfügung: für einseitige Probenbelegung mit Verpackungstoff = 1,00dm<sup>2</sup> oder zweiseitige Probenbelegung = 2,00dm<sup>2</sup>; mit ca. 200ml Füllvolumen.

Mit der Entwicklung der Migrationszelle „Sieg-Mi-Flex“ aus inertem, chemikalienbeständigem und durchsichtigem Laborglas können in der Forschung und Entwicklung Verpackungslösungen auch mit solchen Lebensmittelsimulanzien geprüft werden, die den Werkstoff Edelstahl chemisch angreifen könnten.

Des Weiteren können durch die Kombination von Fixierplatten aus Glas und Edelstahl-Mittelringen (mit allen verfügbaren Durchmesser!) Migrationsvorgänge sichtbar gemacht und fotografisch dokumentiert werden.

Eine ebenfalls sehr interessante Verwendung ist die Kombination von Edelstahl-Fixierplatten mit dem DN120-Mittelring aus Glas. Für die Prüfung auf Geschmacksveränderungen durch Barrierefolien als Folienverpackung werden die Flächen der Edelstahl-Fixierplatten doppelseitig belegt und mit dem Glas-Mittelring bestückt. Als Testlösung wird ein spezifiziertes Wasser verwendet. Die Testlösung Wasser kommt dadurch nur mit der Oberfläche der Barrierefolie und den Werkstoffen Glas und FEP in Berührung.

Die verschlossenen Sieg-Mi-Flex-Migrationszellen in der Kombination Edelstahl-Fixierplatten mit dem DN120-Mittelring aus Glas

werden dann in einem Autoklaven bei 130°C in Abhängigkeit der Zeit getempert. Anschließend erfolgt eine sensorische Geschmacksprüfung und nach Bedarf eine analytische Beurteilung.

Das System Sieg-Mi-Flex bietet als hochdichter und chemikalienbeständiger Raum mit definierten Flächen noch weitere, bisher unbekannte Anwendungsmöglichkeiten.

#### Literatur

[1] Die **VERORDNUNG (EU) Nr. 10/2011 DER KOMMISSION vom 14. Januar 2011** über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen, ersetzt die Verordnung (EG) Nr. 1935/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 27. Oktober 2004 und die Richtlinien 80/590/EWG und 89/109/EWG (1) ABl. L 338 vom 13.11.2004, S. 4., insbesondere Artikel 5 Absatz 1 Buchstaben a, c, d, e, f, h, i und j.

Die europäische Verordnung Nr. 10/2011 ist eine Einzelmaßnahme im Sinne von Artikel 5 Absatz 1 der Verordnung (EG) Nr. 1935/2004. Mit dieser Verordnung sollen die besonderen Regeln für Materialien und Gegenstände aus Kunststoff festgelegt werden, die zu deren sicheren Verwendung anzuwenden sind.

Zudem soll mit der Verordnung die Richtlinie 2002/72/EG der Kommission vom 6. August 2002 über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit

Lebensmitteln in Berührung zu kommen, aufgehoben werden. In der Vergangenheit mussten die Richtlinie 2002/72/EG und ihre Änderungen in nationales Recht umgesetzt werden. Für die Umsetzung in nationales Recht war normalerweise ein Zeitraum von 12 Monaten erforderlich, was zu einer Verzögerung bei der Zulassung neuer Stoffe führte und somit das Innovationstempo verlangsamte. Daher scheint es angebracht, die Regeln über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff in Form einer Verordnung zu erlassen, die in allen Mitgliedstaaten unmittelbar gilt und nicht mehr in nationales Recht umgesetzt werden muss.

[2] „**Wissenswertes zum Thema Migration**“ auf EasyFairs 23.01.2014 Dr. Monika Kaßmann, Bund der Verpackungstechniker, RG Südost, Dresden

**Weitere Informationen**