

Einblick in die Analytik von migrierenden Druckfarbenbestandteilen

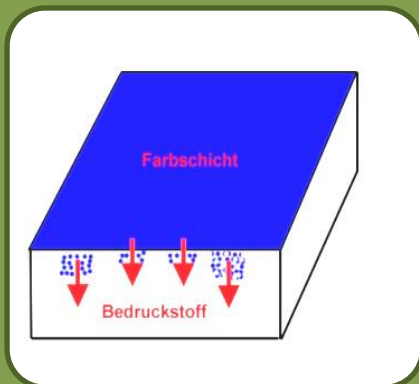
Santiago Gomez Romero

Analytik



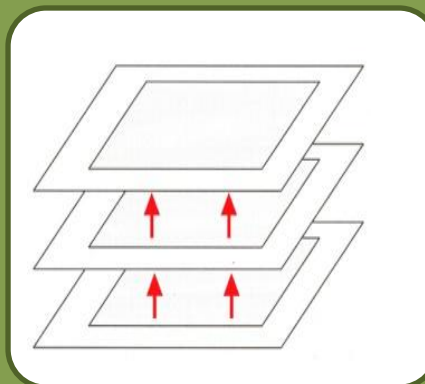
Was ist Migration?

Unter Migration (deutsch: Wanderung) versteht man den Übergang von Stoffen zwischen dem Füllgut und der (Lebensmittel)verpackung



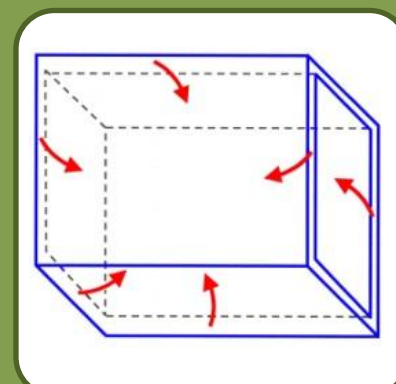
Penetrations-Migration

Übergang einer Substanz aus der Verpackung in das Lebensmittel, wie auch umgekehrt



Abklatsch-Migration (Set off)

Substanzen können durch den Druck im Stapel oder im Rollenwickel, von der bedruckten Oberseite auf die Lebensmittelkontaktseite übergehen.



Stofftransfer über die Gasphase

Migration durch Verdampfen von flüchtigen Substanzen beim Erhitzen

Welche Komponenten können migrieren?

Photoinitiator

- Zerfall während der UV-Bestrahlung in kleine Produkte
- Kein vollständiger Einbau in den Druckfarbenfilm

Bindemittel

- Verunreinigungen durch Acrylsäure und Lösemittel
- Monomere, die nicht vollständig eingebunden wurden

Trockner

- Kein vollständiger Einbau in den Druckfarbenfilm
- Schwermetalle (Co, Mn etc.)

Öle / Fettsäureester

- unvollständige Trocknung

Pigmente

- Verunreinigungen durch Schwermetalle, PAKs

Bestandteile Bedruckstoff

- z.B. Mineralöle aus Recycling Papier, Weichmacher aus Folien



Migrationsgrenzwerte

bewertete Substanzen	Unterliegen dem Globalmigrationswert von 60 ppm (mg/kg) oder spezifischem Migrationslimit (SML)
unbewertete Substanzen	< 10 ppb ($\mu\text{g}/\text{kg}$) oder Nachweisgrenze (NWG)

Globalmigrationsanalyse: unspezifisch

Spezifische Migrationsanalyse: Man kann nur finden was man kennt!

Was bedeutet ppb?

ppb = parts per billion = 1 Teil pro Milliarde = 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$



1 ppb
=
1 Deutscher
in China



3 ppb
=
1 Stück Zucker in
einem 50 m
Schwimmbecken



2 bis 3 ppb
=
2 bis 3
Reiskörner in
einer LKW-
Ladung Reis

Druckmuster

Es müssen **geeignete Druckmuster** für eine Migrationsanalyse vorhanden sein

ANFORDERUNGEN

- Bedrucktes und unbedrucktes Muster
- Mindestgröße 22 x 22 cm oder
• je 3 Muster a 11 x 11 cm
- Ausreichende Flächendeckung
- Nach Erstellung in Aluminiumfolie einwickeln



Migrationszelle
(MigraCell)

Lebensmittelsimulantien

Lebensmittelsimulantien weisen vergleichbare Eigenschaften auf, wie das zu verpackende Lebensmittel

Lebensmittelsimulantien

- Wasser
- 3% Essigsäure
- 10% Ethanol
- 50% Ethanol
- 95% Ethanol
- Isooctanol
- Olivenöl
- Tenax

Lebensmittel / -gruppe

- Wasser
- Klare Säfte
- Getränke mit geringem Alkoholgehalt
- Milch und Milcherzeugnisse
- Fettige Lebensmittel
- Fettige Lebensmittel
- Fettige Lebensmittel
- Hochtemperatur-Kontakt und trockene Lebensmittel

Kontaktparameter

Lagerbedingungen sollen realen Kontakt simulieren

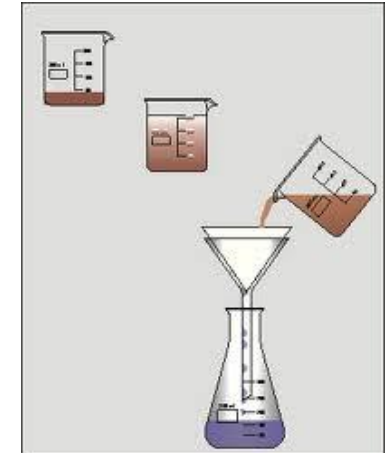
Beispiele für Lagerbedingungen

Langzeitkontakt bei Raumtemperatur	10 d 40°C
Heißabfüllung	zusätzlich z.B. 2 h 60°C vor dem Langzeitkontakt
Langzeitkontakt gekühlt:	10 d 20°C
Langzeitkontakt Tiefkühlung	10 d 5° C

Probenvorbereitung (z.B. von Tenax)

Extraktion

- Auswaschen der vom Tenax aufgenommenen Migranten mit einem geeigneten Lösungsmittel

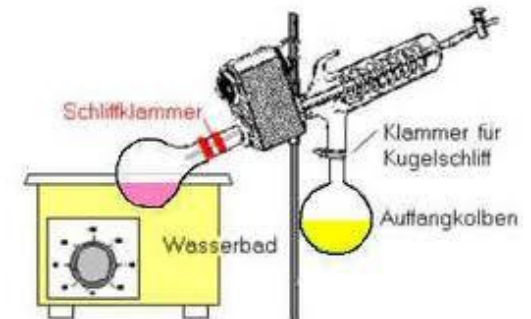


Einengen / Interner Standard (IS)

- Verdampfen des Lösungsmittel
- Zugabe einer bekannten Substanz mit definierter Menge

Lösen

- Aufnahme der extrahierten Migranten und des IS in einem geeigneten Lösungsmittel mit definiertem Volumen



Analysengeräte

Prinzipieller Aufbau von Chromatographie-Systemen

Vorrat mobile Phase



Fördersystem



Probenaufgabe



Trennsäule



Detektor



Auswerteeinheit

Gas-chromatographie
gekoppelt mit Massenspektrometer
(GC-MS)

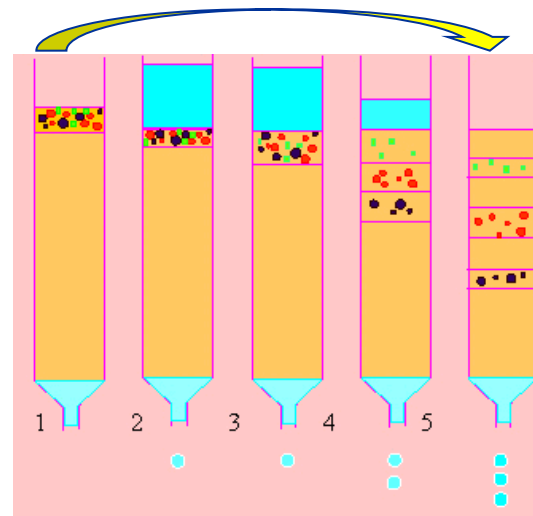


Flüssig-chromatographie
gekoppelt mit Massenspektrometer
(HPLC-MS)



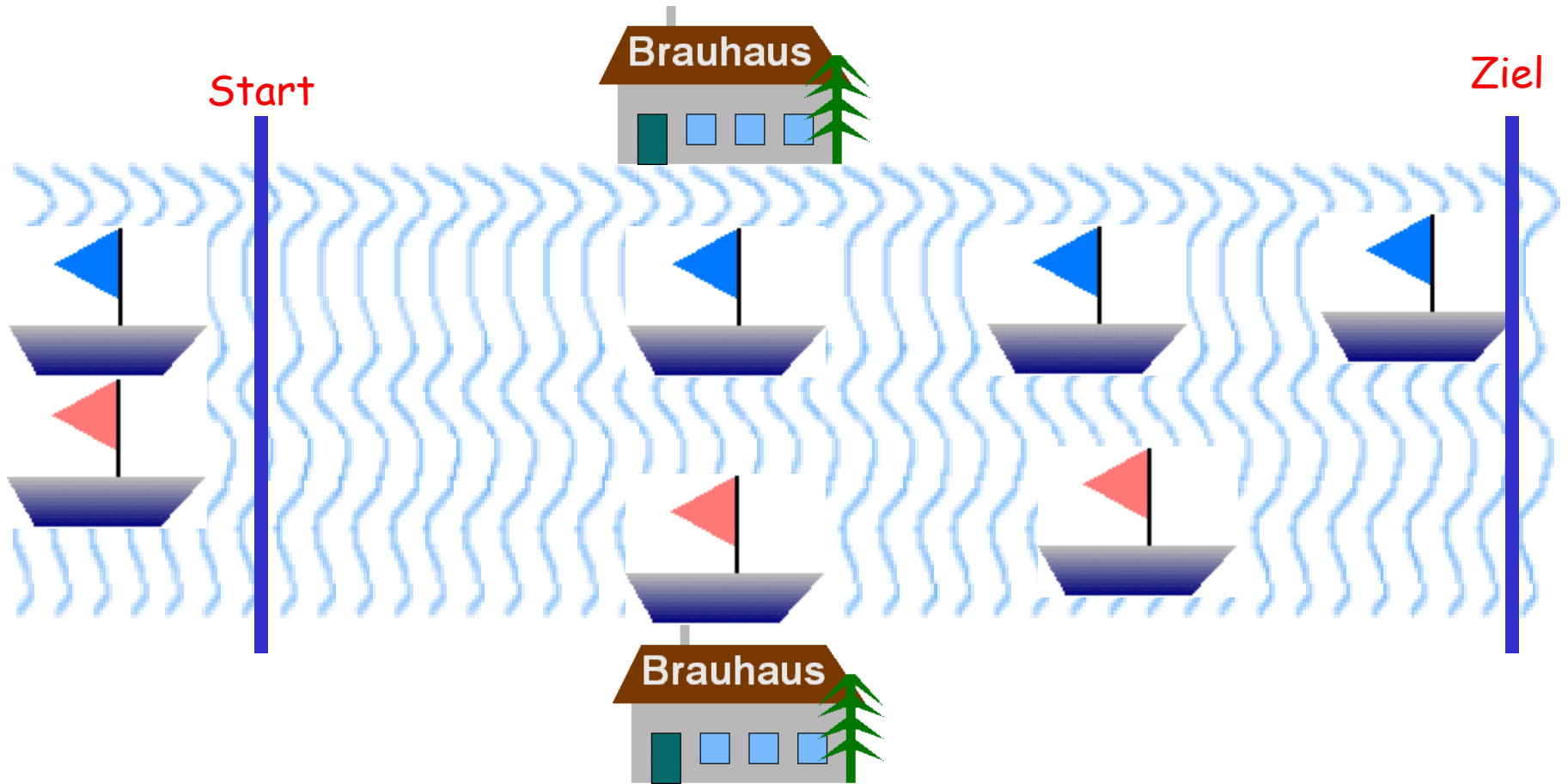
Trennprinzip der Chromatographie

- Die Probe wird in der sich bewegenden Phase (mobilen Phase) aufgenommen
- Die mobile Phase wird über die feste Phase (stationäre Phase) bewegt
- Es kommt zu Wechselwirkungen zwischen dem Analyten und der stationären Phase
- Unterschiedlich starke Wechselwirkungen zwischen Analyten und stationären Phase führen zur Trennung



Beispiel Säulenchromatographie:
Trennung von Pflanzenfarbstoffen

Anschauliches Beispiel – Das Boot Modell



Student



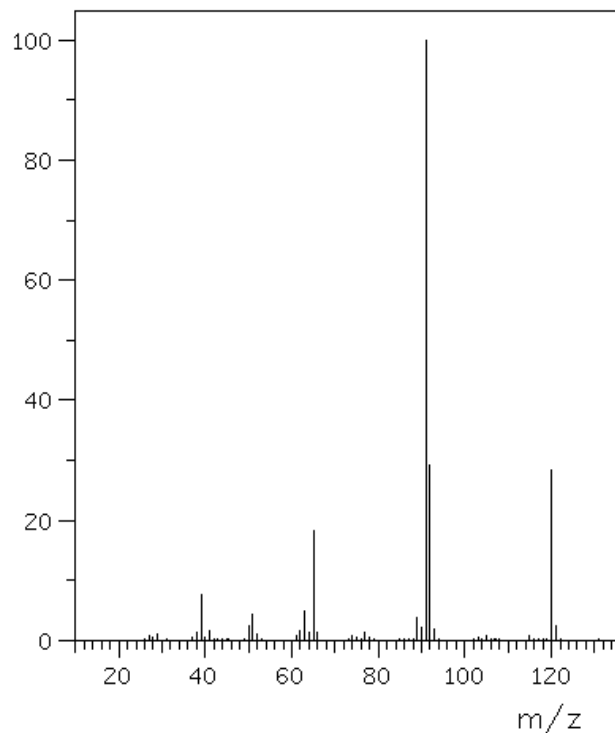
Rentner



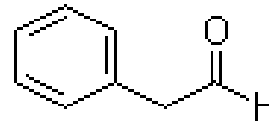
Massenspektrometer

Detektion und Charakterisierung der Analyten

- Verfahren zum Messen der Masse von Molekülen
- Aus ungeladenen Molekülen werden geladene Moleküle (Ionen) erzeugt
- Es gibt verschiedene Ionisierungstechniken



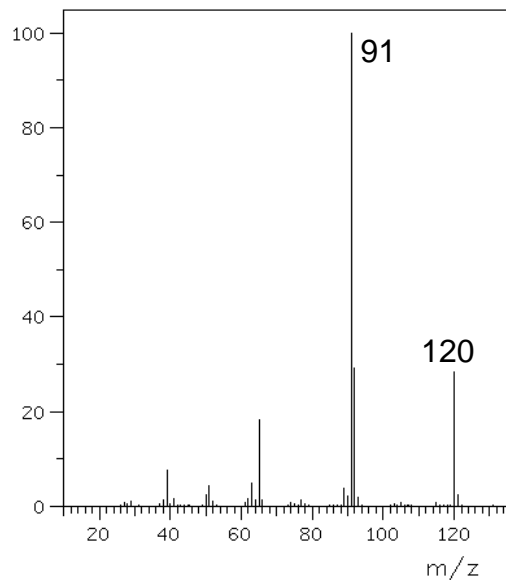
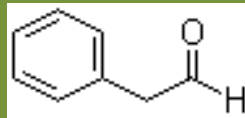
Beispiel Elektronenstoßionisierung (EI)
Phenylacetaldehyde
Summenformel: C₈H₈O
Molgewicht: 120 Da



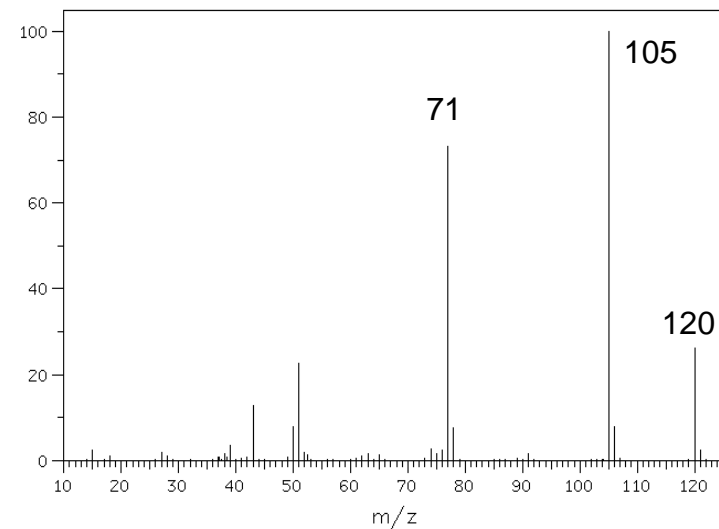
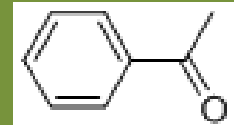
Fragmentierungsspektrum

- Die geladenen Moleküle werden in kleinere Bruchstücke zerhackt
- Die entstehenden Fragmentierungsspektren sind wie ein Fingerabdruck
- Die gemessenen Spektren können in einer kommerziellen oder eigenen Datenbank abgeglichen werden

Phenylacetaldehyd
Summenformel: C₈H₈O
Molgewicht: 120 Da

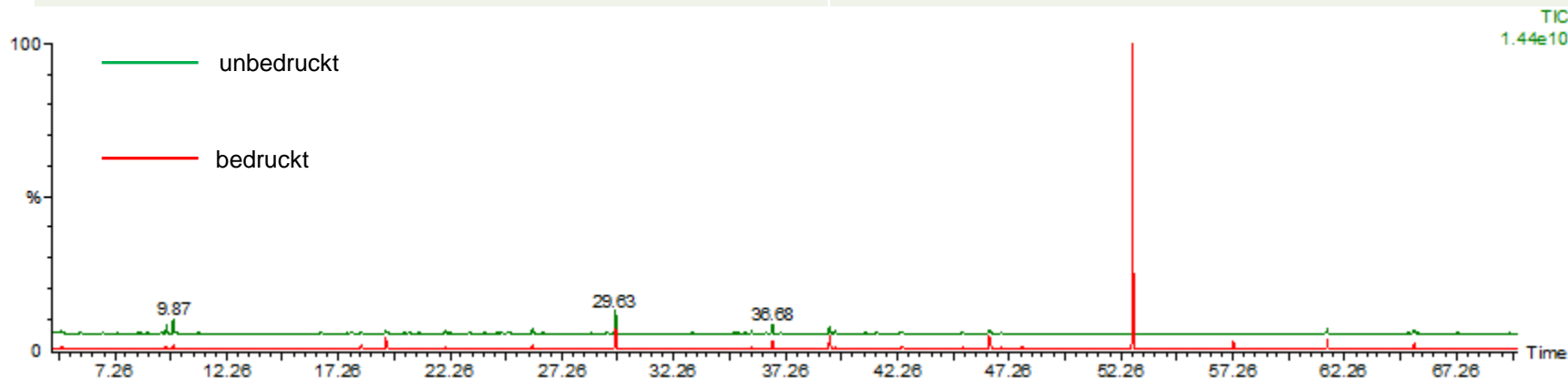


Acetophenon
Summenformel: C₈H₈O
Molgewicht: 120 Da



Analysenergebnisse einer Migrationsanalyse

Chromatogramm



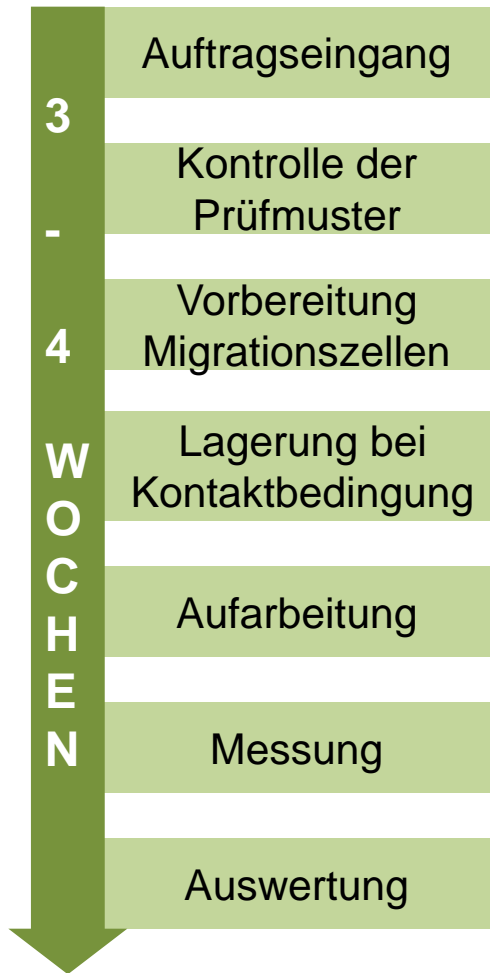
Bsp. einer Semi-quantitativen Auswertung einer Globalmigrationsanalyse

Identifizierte Substanzen (>10 µg/kg)	RT [min] GC/MS	unbedruckt		bedruckt	
		µg /dm ²	µg / kg*	µg /dm ²	µg / kg*
Heptan	5,75	1,2	7	3,6	22
Methylcyclohexan	6,74	0,4	2	2,9	17
Oktan	9,34	0,9	5	5,1	31
Butyl acetate	9,85	1,1	7	4,8	29
Ethylhexanol	19,01	2,0	12	2,1	13
Benzylalkohol	19,39	2,0	12	2,5	15
Undecan	22,02	4,1	25	4,0	24
Dodecan	25,92	6,5	39	5,4	32
<i>Alkanstandart C13</i>	29,61	19,0	114	19,0	114
Kohlenwasserstoff	33,08	2,1	12	1,6	10
2,6-Di-tert-butylquinone	35,45	2,2	13	6,7	40

Globalmigration	unbedruckt		bedruckt	
	µg /dm ²	µg / kg*	µg /dm ²	µg / kg*
	401	2406	655	3930

* 6 dm² Packstoff für 1kg Lebensmittel EU Konvention

Zeitlicher-Ablauf



Wodurch entstehen längere Wartezeiten?

Begrenzungen

- Anzahl der Migrationszellen
- Verfügbarkeit der Lebensmittelsimulantien
- Gerätekapazität
- Mitarbeiter

