

Klebstoffverhalten aufgeklärt

Über die Migration von Klebstoffkomponenten aus Lebensmittelverpackungen

Als Bestandteile von Materialien, die im direkten Kontakt zu Lebensmitteln stehen, müssen auch Verpackungsklebstoffe Artikel 3 der EU-Richtlinie 1935/2004 erfüllen. Sie fordert, dass kein Übergang von Substanzen auf oder in das Lebensmittel in Mengen erfolgt, welche die menschliche Gesundheit gefährden könnten. Aber keine spezifische Richtlinie legt fest, wie diese Anforderung umzusetzen ist. Um einen praktikablen Vorschlag zu erarbeiten, der die Interessen der Industrie und der Verbraucher berücksichtigt, wurde das dreijährige Forschungsprojekt „Migresives“ durchgeführt.

Das Projekt „Migresives“ ist ein europäisches Forschungsprojekt, das innerhalb des 6. EU-Rahmenprogrammes zur Unterstützung von kleinen und mittelständischen Unternehmen von Februar 2007 bis April 2010 durchgeführt wurde. Beteiligt waren 21 internationale Projektpartner, darunter sieben Forschungsinstitute, sieben Industrieverbände und sieben kleine und mittelständische Unternehmen (KMU). Ausgangspunkt war die Tatsache, dass Klebstoffe in Lebensmittelkontaktmaterialien derzeit in Europa nicht speziell geregelt sind. Die EU regelt alle Materialien, die im direkten Kontakt zu Lebensmitteln stehen. Demnach dürfen daraus keine Bestandteile in Mengen, welche die menschliche Gesundheit gefährden könnten, auf oder in das Lebensmittel übergehen. Im Gegensatz zu Kunststoffen existiert aber für Klebstoffe bisher keine spezifische Richtlinie, die festlegt, wie diese Anforderung umzusetzen ist. Auf der anderen Seite steigen aber in allen Stufen der Produktionskette die Anforderungen, die Verbrauchersicherheit von Lebensmittelbedarfs-

gegenständen einschließlich ihrer Klebstoffschichten aufzuzeigen und zu dokumentieren. Darüber hinaus muss die Industrie auf eine zukünftige Regulierung von Klebstoffschichten vorbereitet sein. Das Projektergebnis kann außerdem die Basis für eine zukünftige EU-Gesetzgebung bilden und der Industrie, insbesondere

teilen. Innerhalb des Projekts wurden Werkzeuge, Eckdaten und analytische Methoden entwickelt, um den Übergang von Bestandteilen aus Klebstoffschichten in Lebensmittel zu messen und anhand mathematischer Modellierung abzuschätzen. Viele Klebstoffe werden in Kombination mit Karton und Papier eingesetzt. Hier konnte

gezeigt werden, dass auch bei diesen Materialien Migrationsmodelle anwendbar sind. Die einzelnen Hilfsmittel sind in ein Konzept zur Konformitätsbeurteilung eingebettet, das auch Leitfäden und Trainingsmodule beinhaltet. Dieses Konzept ist für die interne Qualitätssicherung und als Kontrollsystem zur Einhaltung der lebensmittelrechtlichen Konformität von Verpackungen geeignet.



Abb. 2: Stahl-Migrationszelle zur Untersuchung von Migrationen auf feste Schichten wie LDPE-Folie oder Karton (Entwickler: FABES/Gaßner Glastechnik)

den KMU, ein Werkzeug an die Hand geben, mit dessen Hilfe sichergestellt werden kann, dass die Migration aus Klebstoffen die gesetzlichen Rahmenbedingungen einhält. Ziel des Migresives-Projekts war es, ein pragmatisches, wissenschaftsbasiertes Prüfkonzept zu entwickeln, um die Sicherheit beim Einsatz von Klebstoffen in Lebensmittelkontaktmaterialien zu gewährleisten. Die meisten Verpackungen

und Lebensmittelkontaktmaterialien werden unter Verwendung von Klebstoffen hergestellt. Die oft sehr komplexen Klebstoffformulierungen enthalten zahlreiche Einzelkomponenten. Mehrere hundert Substanzen werden für Klebstoffe verwendet. Jede einzelne Rezeptur besteht aus bis zu 15 Bestand-

Vielfältige Einflussfaktoren

Viele Parameter beeinflussen die Migration von Klebstoffbestandteilen durch das Verpackungsmaterial in das Lebensmittel. Dazu gehören, abgesehen von der Konzentration der Substanzen in der Klebstoffschicht, der Klebstofftyp, das zugrundeliegende Polymer, die verwendeten Additive in der Formulierung, die Barriereeigenschaften der Trägermaterialien, der Klebstoffauftrag, der Verwendungszweck des Klebstoffs und der Verpackung, die Art des zu verpackenden Lebensmittels und seine Abfüllungs- und Lagerbedingungen. Für die Kategorisierung der Klebstoffe wurde nach zugrundeliegendem Polymer, Lösungsmittelsystem und Aushärtung unterschieden. So wurde eine Klassifizierungsmatrix entwickelt, die auf der industriell-

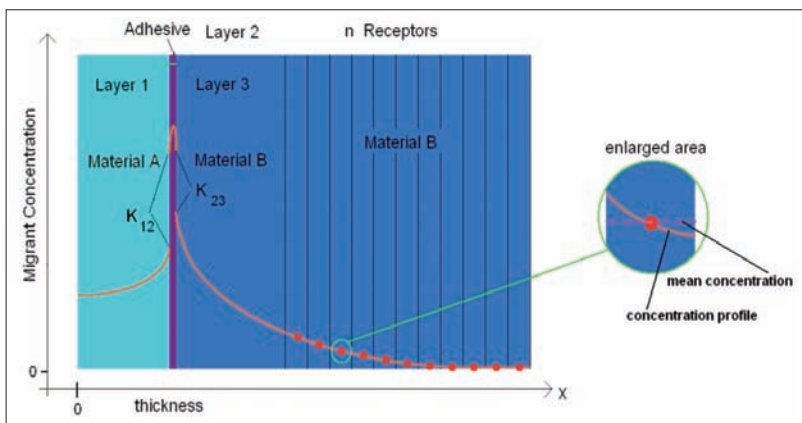


Abb. 1: Schema einer Migrationsstudie über ein Konzentrationsprofil: Die Substanz im Klebstoff wandert in die Schichten ein und bildet ein Konzentrationsprofil aus



Abb. 3: Glas-Migrationszelle zur Untersuchung von Migrationen in Flüssigkeiten und auf Tenax (Entwickler: FABES/Gaßner Glastechnik)

len Erfahrung von Klebstoff- und Verpackungsherstellern basiert und die wichtigsten Anwendungen für diese Klebstofftypen versammelt. Auf dieser Basis wurden 23 repräsentative Testsysteme definiert und ausgewählt. Sie sind typisch für die Klebstoffrezepturen, Materialien und Strukturen, die bei Lebensmittelkontakt zum Einsatz kommen. Verschiedene analytische Methoden wurden entwickelt: basierend auf HS-SPME-GC-MS für die Auftrennung flüchtiger Komponenten in den Klebstoffen und mittels GC-FID und GC-MS, um ihre Konzentration im Klebstoff und in den Migrationslösungen zu bestimmen. Zur Trennung nichtflüchtiger Bestandteile wurde die Flüssigchromatografie eingesetzt, für ihre Bestimmung UPLC-MS(Q-TOF). Diese Technologie erlaubt die Bestimmung der genauen Masse der detektierten Bestandteile und ihrer Fragmente und liefert eine Liste möglicher Kandidaten. Für die Untersuchung unbekannter Mischungen wurde eine HPLC mit CAD-Detektor eingesetzt, der auch die Erkennung von Substanzen ohne Chromophore oder UV-absorbierende Strukturen erlaubt.

Für die Methodenentwicklung wurden mehr als 50 klebstoffverwandte Substanzen verwendet und Kalibrierkurven für jede Substanz mittels GC-FID und HPLC-CAD erstellt, um die Anwendbarkeit und die Grenzen der Methoden auszuloten. Mithilfe der Methoden wurden Klebstoffe und fertige Anwendungen unter Berücksichtigung unabsichtlich hinzugefügter Substanzen auf ihre Zusammensetzung untersucht. Anhand der Testsysteme wurden systematische Migrations- und Verteilungsstudien durchgeführt, um Parameter für die Migrationsvorhersage zu bestimmen. Zusätzliche Experimente wurden durchgeführt, um Verteilungskoeffizienten abzuleiten.

Mathematische Modellierung

Die Daten aus den Experimenten zu Migrationskinetik und Konzentrationsprofil wurden durch mathematische Modellierung ausgewertet. Aus den Versuchen konnten mehr als 1.200 Migrations-, Diffusions-

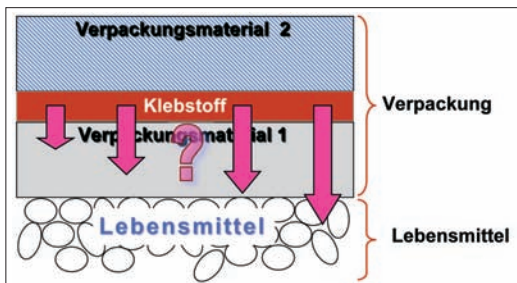


Abb. 4: Schema der grundsätzlichen Fragestellung: Welche Mengen an Substanzen im Klebstoff migrieren während der Abfüllung und Lagerung in das Lebensmittel?

und Verteilungskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Materialien abgeleitet werden. Verteilungs- und Diffusionskoeffizienten sind die wichtigsten Parameter für eine Vorhersage der Migration auf Basis mathematischer Modelle. Verteilungskoeffizienten für 39 Substanzen in 224 Material-Temperatur-Kombinationen konnten gewonnen werden. Sie können direkt für die Vorhersage der Migration herangezogen werden. Für zusätzliche Substanzen

wurden Referenz-Verteilungskoeffizienten für Gruppen von polaren, mittelpolaren und nichtpolaren Stoffen vorgeschlagen. Zur Validierung wurden 45 verklebte Verpackungsmuster aus dem Verpackungsmarkt auf ihre Zusammensetzung analysiert und einem Migrationstest unterzogen. Die gewonnenen Daten wurden für einen Vergleich mit den Modellierungsergebnissen genutzt. 29 verschiedene Klebstoffe und zehn verschiedene Trägermaterialien waren für die Herstellung der untersuchten Laminat verwendet worden. Die Migration aus diesen Laminaten wurde unter Verwendung der Referenz-Diffusionsparameter, der Referenz-Verteilungskoeffizienten und der experimentell ermittelten Konzentrationen im Material modelliert. Die berechneten Werte wurden mit den experimentell erhaltenen verglichen. Insgesamt wurden 142 Daten in die statistische Auswertung einbezogen. Die meisten der berechneten Werte trafen oder übertrafen die gemessenen Werte. Das Verhältnis zwischen Modellwerten

und Messwerten war in 92 Prozent der Fälle größer als eins. 95 Prozent aller Simulationen trafen oder übertrafen die gemessene Migration, 87 Prozent erzielten ein Verhältnis größer als 1,2 zwischen Modell und Messung. Diese Ergebnisse zeigen, dass der Modellierungsansatz in Verbindung mit der Extrapolation auf andere Substanzen verlässliche Ergebnisse liefert.

Softwaretool und Entscheidungshilfen

Eine lebensmittelrechtliche Bewertung basiert auf der in das Lebensmittel migrierenden Menge. Der Migrationswert kann durch theoretische Überlegungen oder analytische Messungen oder eine Kombination aus beiden abgeleitet werden. Diese Werkzeuge wurden in ein

Testkonzept und einen Entscheidungsbaum eingebettet. Letzterer soll helfen, die passende Testmethode für eine spezifische Anwendung zu finden. Da theoretische Berechnungen generell weniger Aufwand bedeuten als Analysen, wurde der Baum so strukturiert, dass für diese Möglichkeit generell die erforderlichen Eingangsdaten geprüft werden. Experimentelle Migrationstests können aber immer als Alternative herangezogen werden. Im Rahmen des Projekts wurde auch eine Freeware-Multilayer-Modellierungs-Software entwickelt. „Safe Food Packaging Portal Version 3“ (SFPP3)

IVLV e.V.
 Schragenhofstraße 35
 80992 München
 Tel.: 089/14 90 09 0
 Fax: 089/14 90 09 80
 Internet: www.ivlv.de
 E-Mail: office@ivlv.de

kann auf der Projekt-Website heruntergeladen werden. Die Benutzung der Werkzeuge und die Anwendung des Entscheidungsbaumes werden in einem Guideline-Dokument beschrieben und erklärt. Trainingseinheiten wurden ausgearbeitet, um das Bewusstsein und das Verständnis für die lebensmittelrechtlichen Erfordernisse, Diffusions- und Migrationsprozesse, die Nutzung der Migrations-Tools und die Nutzung der Software zu schulen. Die Schulungen wurden erfolgreich in Deutschland, Frankreich und Spanien durchgeführt. Künftig sollen in weiteren Ländern Schulungen zu diesen Themen durchgeführt werden.

AS/ct

www.migresives.eu

Unsere Autorin, Dr. Angela Störmer, ist Projektkoordinatorin des Migresives-Projekts am Fraunhofer IVV in Freising. Kontakt: angela.stoermer@ivv.fraunhofer.de