

NIAS in Kunststoffen auf der Spur

Projekt CoinSenses macht Fortschritte in der Charakterisierung nicht absichtlich

Kunststoffe, die in Kontakt mit Lebensmitteln treten, unterliegen strengen Auflagen – trotzdem gelingt es so genannten NIAS, nicht absichtlich zugesetzten Substanzen, immer wieder sich in Verpackungen zu schummeln. Im Rahmen des FFG geförderten Projektes CoinSenses haben sich ForscherInnen des OFI in Kooperation mit dem Institut für Analytische Chemie und Lebensmittelchemie der TU-Graz auf Spurensuche begeben, um kunststoffspezifische NIAS charakterisieren und geruchsaktive Verbindungen bestimmen zu können.

Die Zusammenführung von IAS und NIAS ergibt Verpackungsmaterial...

Für Materialien und Gegenstände, die dazu bestimmt sind mit Lebensmitteln in Kontakt zu kommen, bestehen zum Teil spezifische gesetzliche Vorgaben für den Einsatz definierter Substanzen. Verpackungen werden aus Chemikalien hergestellt, welche im Produktionsprozess absichtlich eingesetzt werden. Diese absichtlich zugesetzten Verbindungen (IAS) sind essenziell für die Herstellung oder Anwendung von Verpackungsmaterialien, da aus diesen die Grundstruktur aufgebaut wird oder sie z.B. den Herstellungsprozess optimieren oder die Stabilität bzw. andere mechanische Eigenschaften verbessern. Beispiele für absichtlich zugesetzte Verbindungen sind Monomere, Präpolymere, Antioxidantien, Aufheller.

Zusätzlich zu Verbindungen bekannten Ursprungs, können Lebensmittelkontaktmaterialien Verbindungen enthalten, welche nicht absichtlich zugesetzt wurden, deren Ursprung also unbekannt ist. Dabei kann es sich um Verunreinigungen in absichtlich zugesetzten Stoffen handeln, oder um Nebenprodukte, welche während der Synthese entstehen und bei der Herstellung des Kunststoffmaterials zusammen mit dem Stoff unbeabsichtigt eingebracht (non-intentionally added substance, NIAS) werden.

Jeder leistet einen Beitrag...

Die VO (EU) 10/2011 sieht vor, dass Hauptverunreinigungen eines Stoffes, jene NIAS, welche bei der Herstellung und Verwendung von Kunststoffen als Hauptreaktions- und Abbauprodukte entstehen, berücksichtigt werden, sofern sie für die Risikobewertung von Bedeutung sind. Erforderlichenfalls müssen sie in die Spezifikationen eines Stoffes / Materials aufgenommen werden. Von Reaktions- und Abbauprodukten ausgehende mögliche Gesundheitsrisiken im fertigen Material oder Gegenstand sollten vom Hersteller gemäß international anerkannten wissenschaftlichen Grundsätzen der Risikobewertung beurteilt werden.

Ein Schlüsselproblem komplexer Herstellungsprozesse ist, dass in der Regel keine einzige Stufe die vollständige Konformitätsarbeit durchführen kann: Informationen über die chemische Zusammensetzung, die Anwesenheit von NIAS wie Verunreinigungen und Abbauprodukte, Verarbeitungsbedingungen, die Zusammensetzung der Lebensmittel, Lagerung und Kontaktbedingungen – nicht alle Vorgänge sind bei jedem Schritt der Wertschöpfungskette bekannt. Daher ist ein optimierter Informationsaustausch nötig, um die Einhaltung der Gesetze für das fertige Material zu gewährleisten, denn die Art der migrierenden Stoffe hängt sehr stark von der Lage eines Unternehmens innerhalb der Wertschöpfungskette ab.

Auf jeder Stufe der Lieferkette können Verarbeitungsschritte enthalten sein, die das Niveau der NIAS aus dem vorherigen Schritt reduzieren oder erhöhen können. Durch Abkühlen eines Polymers im Wasserbad können z.B. NIAS von der Oberfläche entfernt werden. Spuren flüchtiger Komponenten können als Folge thermischer Verarbeitungsschritte aus dem Polymer eliminiert werden, wobei jedoch durch die thermische Belastung wiederum neue NIAS gebildet werden könnten.

Dem Problem auf der Spur...

Da es sich bei NIAS meist um Spurenbestandteile handelt müssen Messmethoden mit sehr geringen Nachweisgrenzen für deren Bestimmung herangezogen werden.

„Die Analyse von geruchsaktiven Verbindungen in Verpackungsmaterialien erfolgt mittels GC-Olfaktometrie. Die Bestimmung ist direkt im Material wie auch im Migrat durchführbar. Die Identifizierung der Substanzen erfolgt mittels Retentionsindices, MS-Daten, Geruchsbeschreibungen und Geruchsschwellenwerten. Oft sind Sensitivität und/oder Auftrennung der GC-MS für eine Identifizierung nicht ausreichend.“, erklärt Rayna Razlozhka, die sensorische Analysen am OFI durchführt. „Deshalb werden sowohl Messungen mittels MDGC, GCxGC-MS, GC-MS/MS, als auch mit unterschiedlichen Detektoren durchgeführt, welche zu einer besseren Auftrennung, höherer Selektivität und/oder Sensitivität führen.“

Während die GC-MS-Daten einen Überblick über alle leicht flüchtigen organischen Verbindungen (VOC's) liefern, werden mittels GC-Olfaktometrie jene Verbindungen erfasst, die für den Geruch einer Probe verantwortlich sind. Diese humansensorische Technik ermöglicht es, aus allen flüchtigen Verbindungen jene zu identifizieren, die geruchsaktiv sind (nur etwa 3% aller VOC's) und auch tatsächlich sensorisch wahrgenommen werden können. Manche Substanzen verfügen zwar über Geruchsaktivität, liegen aber in Konzentrationen unter ihren Geruchsschwellenwerten vor und sind daher sensorisch nicht relevant.

Während der Charakterisierung typischer Abbauprodukte der Standardpolymere Low-Density-Polyethylene, High-Density-Polyethylene und Polypropylene wurden mittels SPME-GC/MS-Analysen vorwiegend Strukturabbauprodukte identifiziert, welche wohl

auf eine Spaltung der Polymerketten zurückzuführen sind. Häufig nachgewiesene Substanzen sind n-Alkane mit Kettenlängen von 8 – 20 Kohlenstoffatomen, verzweigte, vorwiegend methylierte Alkane mit 1 – 5 Methylgruppen mit Kettenlängen von 9 – 20 Kohlenstoffatomen und einfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit Kettenlängen von 12 – 20 Kohlenstoffatomen. Letztere wurden vorwiegend in Polyethylenen nachgewiesen.

Neben Alkanen und Alkenen wurden in LDPE auch sauerstoffhaltige Verbindungen, wie Aldehyde z.B. Nonanal und Decanal, und auch Ketone mit Kettenlängen von 11, 13, 15 und 17 Kohlenwasserstoffen, entdeckt. Die beiden Aldehyde besitzen jeweils einen Eigengeruch. Während die Geruchsbeschreibung für Decanal mit den Worten „süß“, „Orangenschale“, „Zitrus“ und „blumig“ sehr angenehm klingt, machen die Geruchsbeschreibungen von Nonanal als „leicht stechend“, „verbranntes Plastik“ oder „schwach Pilze“, bewusst, dass das Vorhandensein geruchsaktiver Verbindungen wirklich ein Problem für Hersteller und Anwender von Verpackungsmaterialien darstellen kann.

Projekt CoinSenses

In den ersten beiden Jahren des durch die FFG geförderten Projektes **CoinSenses** hat sich das OFI in Kooperation mit dem Institut für Analytische Chemie und Lebensmittelchemie der TU-Graz mit der Charakterisierung kunststoffspezifischer NIAS sowie der Bestimmung geruchsaktiver Verbindungen beschäftigt. Nachdem in diesem Feld erste Ergebnisse vorliegen, wird der Projektumfang jetzt auf andere Materialien, wie Papier, Pappe, Klebstoffe, Druckfarben und Verbundmaterialien, erweitert. Ebenso soll der Einfluss einer Bestrahlung auf verschiedene Materialien genauer untersucht werden, um durch eine Sterilisation entstehende neue und evtl. auch geruchsaktive oder toxikologisch relevante Verbindungen zu identifizieren.

Dr. Nicole Steiner-Reischütz ist als Technikerin des OFI Geruchs- und Geschmacksabweichungen, die als Qualitätsminderung des Produkts wahrgenommen werden können, auf der Spur. Mittels sensorischer Untersuchungen bestimmt sie organoleptische Eigenschaften von Verpackungsmaterial und deckt Wechselwirkungen zwischen Verpackung & Lebensmittel auf. www.ofi.at