Name	IGF - Zuwendungsbescheid Nr.
Forschungsgemeinschaft für Verpackungs- und Lebensmitteltechnik e.V.	07 03/686 60/ 89 /15/ 7 /16/ 8 /17
Aktenzeichen 47-6621b/230/1-IGF-1412-0005	

ENDBERICHT
(März 2018)

„PIM und Oligomere“ - Bessere Beurteilung der potenziellen Gefährdung des bayerischen Verbrauchers durch Lebensmittelkontaktmaterialien aus Kunststoff

(Akronym: „PIM und Oligomere“)

INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS **2**

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS **5**

1 Projektmanagement **7**

1.1 Zuwendungsnehmer **9**

1.2 Forschungsstelle **9**

1.3 Projektbegleitender Ausschuss **9**

2 Auslösungsgrund und Problembeschreibung **11**

3 Ablauf der Arbeiten und Methoden inkl. Diskussion **12**

3.1 Arbeitsschritt 1 (AS 1) **12**

3.1.1 Grundlagen zu Polymeren und Molmassenverteilung 13

3.1.2 Grundlagen zur Migration aus Polymeren 17

3.1.3 PET 19

3.1.3.1 Allgemeines: Herstellung und Eigenschaften 19

3.1.3.2 Analytik und Migration 23

3.1.4 Polyamide 23

3.1.4.1 Allgemeines: Herstellung und Eigenschaften 23

3.1.4.2 Analytik und Migration 28

3.1.5 Polyolefine 30

3.1.5.1 Allgemeines: Herstellung und Eigenschaften 30

3.1.5.2 Analytik und Migration 33

3.1.6 Polystyrol 35

3.1.6.1 Allgemeines: Herstellung und Eigenschaften 35

3.1.6.2 Analytik und Migration 37

3.2 Arbeitsschritt 2 (AS 2) **40**

3.2.1 Herstellung der Migrationslösungen und Screening 40

3.2.1.1 Probe 2 (PP) ... 41

3.3 Arbeitsschritt 3 (AS 3) ... 42

3.4 Arbeitsschritt 4 (AS 4) ... 44

3.4.1 Polyolefine und Polystyrol ... 44

3.4.2 Polyamide ... 54

3.4.3 PET ... 60

3.5 Arbeitsschritt 5 (AS 5) ... 62

3.5.1 PET ... 62

3.5.2 Polyamide – PA6 und PA6,6 ... 64

3.5.3 Polyolefine – HDPE, LDPE und PP ... 72

3.5.3.1 PS ... 80

3.6 Arbeitsschritt 6 (AS 6) – Modelling ... 81

3.6.1 Grundlagen ... 81

3.6.2 PET ... 86

3.6.3 Polyamide ... 87

3.6.3.1 PA6 ... 87

3.6.3.2 PA6,6 ... 91

3.6.4 Polyolefine ... 93

3.6.4.1 HDPE ... 93

3.6.4.2 PP ... 96

3.7 Arbeitsschritt 7 (AS 7) ... 98

3.7.1 Leberwurst in PA6/PE/PA6 ... 98

3.7.1.1 PA6-Oligomere ... 98

3.7.2 Käse in OPA/PE ... 106

3.7.2.1 PA6-Oligomere ... 106

4 Diskussion und Schlussfolgerungen ... 109

5 Gegenüberstellung der Forschungsziele und der erzielten Ergebnisse ... 109

6 Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit 109

7 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse für die mittelständischen Betriebe dieser Branche aus Bayern ... 110

8 Danksagung.....110

9 Literaturverzeichnis 111

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

ACN	Acetonitril
Alu	Aluminium
A_P bzw. α_P	polymerspezifische Aktivierungsenergiekonstante
APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionization
AS	Arbeitsschritt
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
BHET	Bis-(2-hydroxyethyl)-terephthalat
$c_{p,0}$	Anfangskonzentration im Polymer
$c_{p,MHD}$	Konzentration im Polymer nach Ablauf des MHD
d	Tage
D_f	Diffusionskoeffizient im Lebensmittel(-simulanz)
D_p	Diffusionskoeffizient im Polymer
Da	Dalton
DCM	Dichlormethan
DMA	N,N-Dimethylacetamid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
E_A	Aktivierungsenergie
EFSA	Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (European Food Safety Authority)
EPS	Expandiertes Polystyrol
ESI	Elektrospray-Ionisation
EtOH	Ethanol
abs. EtOH	absolutes Ethanol
95Et	Ethanol 95%
GC/FID	Gaschromatographie gekoppelt mit einem Flammenionisationsdetektor
GC/MS	Gaschromatographie gekoppelt mit einem Massendetektor
GPC	Gelpermeationschromatographie
HDPE	Polyethylen hoher Dichte (High Density Polyethylene)
HFIP	Hexafluorisopropanol
HMDA	Hexamethylendiamin
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HTGC	Hochtemperatur-GC
I	Retentionsindex (Kovats-Index)
KMU	kleine und mittlere Unternehmen
LC/MS	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie gekoppelt mit einem Massendetektor
LDPE	Polyethylen geringer Dichte (Low Density Polyethylene)
$K_{p/f}$	Verteilungskoeffizient Polymer-Lebensmittel(-simulanz)
MHD	Mindesthaltbarkeitsdatum
Mw	Molekulargewicht

M_n	Zahlenmittel der Molmasse
M_p	Molekulargewicht am Peakmaximum
M_r	relatives Molekulargewicht
M_w	Massenmittel der Molmasse
M_z	Zentrifugenmittel der Molmasse
m/z	Masse/Ladungsverhältnis
n	Anzahl der Kohlenstoffatome eines kleineren n-Alkans (n < N)
N	Anzahl der Kohlenstoffatome eines größeren n-Alkans (N > n)
ND	nicht detektierbar
PA	Polyamid
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PUR	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
R	Gaskonstante
RF	Responsefaktor
RRF	relativer Retentionsindex
RI	Brechungsindex (refractive index)
RP-HPLC	Umkehrphasen (reversed phase) HPLC
ρ	Dichte
SEC	Größenauschlusschromatographie (Size Exclusion Chromatography)
SM	spezifische Migration
SML	spezifischer Migrationsgrenzwert (specific migration limit)
t	Kontaktzeit zwischen Verpackung und Lebensmittel(-simulanz)
T	Temperatur
τ bzw. τ_P	polymerspezifische Temperaturkonstante
TDI	Tolerable Daily Intake (tolerierbare tägliche Aufnahmemenge)
t_r	Retentionszeit
TTC	Threshold of Toxicological Concern
UV	Ultraviolett

1 Projektmanagement

Das Projekt „PIM und Oligomere – Bessere Beurteilung der potenziellen Gefährdung des bayerischen Verbrauchers“ konnte in Bezug auf die Kosten im Rahmen des Projektplans bearbeitet werden. Am 20.10.2016 wurde eine kostenneutrale Projektzeitverlängerung um 6 Monate erbeten, die seitens Bayern Innovativ (ITZB Nürnberg) bewilligt wurde. Das Projekt konnte in diesem erweiterten Zeitrahmen abgeschlossen werden.

Wie im Projektantrag beschrieben wird das Forschungsprojekt in acht Arbeitsschritten (AS) erarbeitet.

Am 11.06.2015 fand die erste Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses statt, bei der die Ausgangslage und Zielsetzung des Projektes erklärt und die einzelnen Arbeitsschritte detailliert erläutert wurden.

Das zweite Meeting des Projektbegleitenden Ausschusses hat am 03.05.2016 stattgefunden. Teilnehmer: 14 Personen.

Nach einer kurzen Einführung in das Projekt wurden die bisher durchgeführten Analysen, erste Ergebnisse und Methoden vorgestellt. Zu diesem Zeitpunkt konnten noch keine allgemeinen Aussagen getroffen werden.

Im abgelaufenen Zeitraum vom 03.05.2016 bis 31.03.2018 wurden die letzten Messungen durchgeführt und ausgewertet sowie der Bericht erstellt.

Ein abschießendes drittes Meeting ist in Planung für das 2. Quartal 2018.

Arbeitsschritt (AS) (Beschreibung)	geplanter Beginn	geplantes Ende	geplante Dauer (Monate)	April 15	Mai 15	Juni 15	Juli 15	August 15	September 15	Oktober 15	November 15	Dezember 15	Januar 16	Februar 16	März 16	April 16	Mai 16	Juni 16	Juli 16	August 16	September 16	Oktober 16	November 16	Dezember 16	Januar 17	Februar 17	März 17	April 17	Mai 17	Juni 17	Juli 17	August 17	September 17
AS1: Literaturrecherche und Probenherstellung	01.04.15	31.05.15	2,0	x	x																												
AS2: Extraktion der Proben zur Identifizierung der Migranten	01.05.15	30.06.15	4,0		x	x	x	x																									
AS3 Migrationskinetiken - spezifische Bestimmung der Migranten in Lebensmittelsimulanzien	01.07.15	30.04.16	10,0				x	x	x	x	x	x	x	x	x	x																	
AS4: Entwicklung einer Summenmethode zur Detektion von Oligomeren mit Molekülmassen von <1000 Dalton	01.07.15	30.04.16	10,0				x	x	x	x	x	x	x	x	x	x																	
AS5: Detektion der Migration der Oligomere aus den in AS 2 untersuchten Proben	01.04.16	~~31.01.17~~ 30.04.17	~~2,0~~ 13,0													x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x					
AS6: Modelling der Migrationen aus den AS 3 und 5 mit einer Migrationssoftware	01.12.16	~~28.02.17~~ 31.07.17	~~3,0~~ 8,0																					x	x	x	x	x	x	x	x		
AS7: Bestimmung der Migration in Lebensmitteln (evtl.)	01.11.16	~~28.02.17~~ 31.07.17	~~4,0~~ 8,0																					x	x	x	x	x	x	x	x		
AS8: Auswertung und Erstellung des Berichts	~~01.02.17~~ 01.08.17	~~31.03.17~~ 30.09.17	2,0																													x	x

Abbildung 1-1: Projektplanung

1.1 Zuwendungsnehmer

Forschungsgemeinschaft für Verpackungs- und Lebensmitteltechnik e.V. (FoGe)
Johann Prager (Vorstandsvorsitzender)
Schragenhofstr. 35
80992 München

1.2 Forschungsstelle

FABES Forschungs-GmbH für Analytik und Bewertung von Stoffübergängen
Dr. Johanna Munzert, Dr. Markus Ulrich, Dr. Monika Rüter, Dr. Otto Piringer
Schragenhofstraße 35
80992 München

1.3 Projektbegleitender Ausschuss

KMU

allvac Folien GmbH
Dieselstraße 7
87448 Waltenhofen
www.allvac.de

Höhenrainer Delikatessen GmbH
Lauser Straße 1
83620 Großhöhenrain
www.hoehenrainer.de

Schmid Folien GmbH & Co. KG
Vornerweg 3
87463 Dietmannsried
www.schmid-folien.de

Größere Unternehmen

BASF SE
67056 Ludwigshafen
www.basf.com

Develey Senf & Feinkost GmbH
Oberweg 8
82008 Unterhaching
www.develey.de

Frischpack GmbH
Mailling 11
83104 MAILLING B. SCHÖNAU
www.frischpack.de

SÜDPACK Verpackungen GmbH & Co. KG
Jägerstraße 23
88416 Ochsenhausen
www.suedpack.com

Constantia Hueck Folien GmbH & Co. KG
Pirkmühle 14-16
92712 Pirk
www.constantia-hueck.com

2 Auslösungsgrund und Problembeschreibung

Gemäß Artikel 5 der Europäischen Rahmenverordnung (EG) Nr. 1935/2004 über Lebensmittelverpackungen dürfen von der EU für definierte Gruppen von Materialien und Gegenständen Einzelmaßnahmen erlassen werden, die, neben einem Verzeichnis zugelassener Substanzen, z.B. auch Grundregeln für die Kontrolle dieser Anforderungen enthalten. Zu diesen Gruppen zählen nach Anhang I der Rahmenverordnung u. a. Kunststoffe, Gummi, Papier und Karton. So gibt es als Einzelmaßnahme für den Bereich Kunststoffe die Europäische Verordnung (EU) 10/2011 („PIM“), die die Kunststoff-Richtlinie 2002/72/EG im Jahr 2011 abgelöst hat. Darin sind neben den Simulanzien auch die Testbedingungen (Zeit/Temperatur) festgelegt, die bei der Migrationsprüfung einzusetzen sind.

Die „neuen“ Migrationsbedingungen für spezifische Messungen gemäß „PIM“ gelten ab Januar 2016 verbindlich und sind, gegenüber den „alten“ Testbedingungen der Kunststoff-Richtlinie, deutlich schärfer. So gelten beispielsweise für einen Langzeitkontakt (>6 Monate) des Verpackungsmaterials mit einem Lebensmittel bei Raumtemperatur, statt den bis dahin üblichen „alten“ Testbedingungen „10 Tage bei 40°C“, die „neuen“ Testbedingungen „10 Tage bei 60°C“. Ein Nachsatz unter Anhang V, 2.1.4 lässt dabei aber folgende Ausnahme zu: „…Bei Lagerung bei Raumtemperatur kann die Prüfungsdauer auf 10 Tage bei 40°C verringert werden, wenn nach wissenschaftlichen Erkenntnissen die Migration des jeweiligen Stoffes im Polymer unter dieser Prüfungsbedingung das Gleichgewicht erreicht hat….“ Es kann durchaus vorkommen, dass ein Lebensmittelverpackungsmaterial, das nach den „neuen“ Testbedingungen nicht konform ist, möglicherweise nach den „alten“ Bedingungen konform wäre, sofern die Ausnahmeregelung nach der „PIM“ in dem Fall erfüllt ist. Die Durchführung aufwendiger Vergleichsuntersuchungen, um den wissenschaftlichen Nachweis für die Gleichgewichtseinstellung zu erbringen, führt für bayerische KMU´s zu erhöhten Kosten und höherem Zeitaufwand.

Eine weitere, mögliche Verschärfung der Anfordernisse an Kunststoff-Lebensmittelverpackungen liegt im Bereich der Oligomere, wobei hier der Anteil <1000 Dalton (Da) gemeint ist, da nur diese niedermolekulare Fraktion migrierfähig und damit von lebensmittelrechtlicher Relevanz ist. Diese sollen zukünftig einer Risikoabschätzung unterzogen und damit toxikologisch bewertet werden. Eine Bewertung über den Migrationsgrenzwert des Monomers, wie es bislang gängige Praxis war, soll zukünftig nicht mehr durchgeführt werden. So wird der Begriff „Oligomer“ in der PIM im Gegensatz zur 2002/72 nicht mehr erwähnt. Es wird gegenwärtig viel darüber diskutiert, ob Oligomere als NIAS anzusehen sind und wie diese bewertet werden sollen. Weiterhin findet das TTC-Konzept („Concept of Threshold of Toxicological Concern”) beispielsweise bereits Verwendung für die Bewertung von Polyamid-Oligomeren durch das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR, 10. Sitzung der BfR-Kommission für Bedarfsgegenstände, 29.11.2012). So soll der gesamte Anteil <1000 Da bestimmt und einer Risikobewertung unterzogen werden. Eine derartige Bestimmung kann mit der derzeit eingesetzten GC-Screening-Methode nicht abgedeckt werden, da dabei nur Molekulargewichte bis ca. 700 Da detektiert werden können. Die aufwendige Methodenentwicklung führt für bayerische KMU´s zu erhöhten Kosten und höherem Zeitaufwand.

Ziel des vorliegenden Projektes ist es, Lebensmittelkontaktmaterialien bei speziellen Migrationsbedingungen zu untersuchen (Kinetik-Migrationstests), um den durch die „PIM“ geforderten wissenschaftlichen Nachweis der Gleichgewichtseinstellung zu erbringen. Dies soll den Einsatz von gesetzlich möglichen, niedrigeren Migrationstemperaturen für die Konformitätsarbeit ermöglichen. Damit erhöht sich die Wahrscheinlichkeit für eine Erstellung eines

Konformitätszertifikats für die bayerischen KMU´s. Zeitaufwand und mögliche Nachfolgekosten für weitere Analysen aufgrund angewendeter, unnötig strenger Migrationsbedingungen, die zu einer Nicht-Konformität geführt haben, werden minimiert oder entstehen bestenfalls gar nicht. Weiterhin soll eine Methode zur Detektion von Oligomeren mit Molekülmassen von <1000 Da entwickelt und deren Migration aus Lebensmittelkontaktmaterialien bestimmt werden, um die Exposition der bayerischen Bevölkerung durch Oligomere besser einschätzen zu können. Ein Vergleich mehrerer Materialien kann dabei zeigen, wie gering die Migration von Oligomeren sein kann, um der allgemeinen Anforderung zur Minimierung der Migration Folge leisten zu können. Eine Überprüfung und Bewertung der Oligomere und die Auswahl von Materialien mit geringer Migration von Oligomeren und einer damit verbesserten guten Herstellerpraxis („GMP“) durch die KMU´s führt dann zu einem noch besseren Schutz des bayerischen Verbrauchers.
Im Folgenden werden die Vorgehensweise und Ergebnisse der bisher bearbeiteten Arbeitsschritte erläutert.

3 Ablauf der Arbeiten und Methoden inkl. Diskussion

3.1 Arbeitsschritt 1 (AS 1)

Eine allgemeine Literaturrecherche wurde durchgeführt. Zudem wurde zusammen mit den Mitgliedern des Projektbegleitenden Ausschusses beschlossen, welche Mono- bzw. Mehrschicht-folien auf Oligomere untersucht werden sollen. Dabei wurden solche Materialien ausgewählt, die den aktuellen Markt repräsentieren (siehe Abbildung 3-1) und die für die Mitglieder des Projektbegleitenden Ausschusses von Interesse sind. Laut Industrievereinigung Kunststoff e. V. sind Lebensmittelverpackungen in Deutschland im privaten Endverbrauch von Kunststoffverpackungen mit ca. 60% beteiligt.

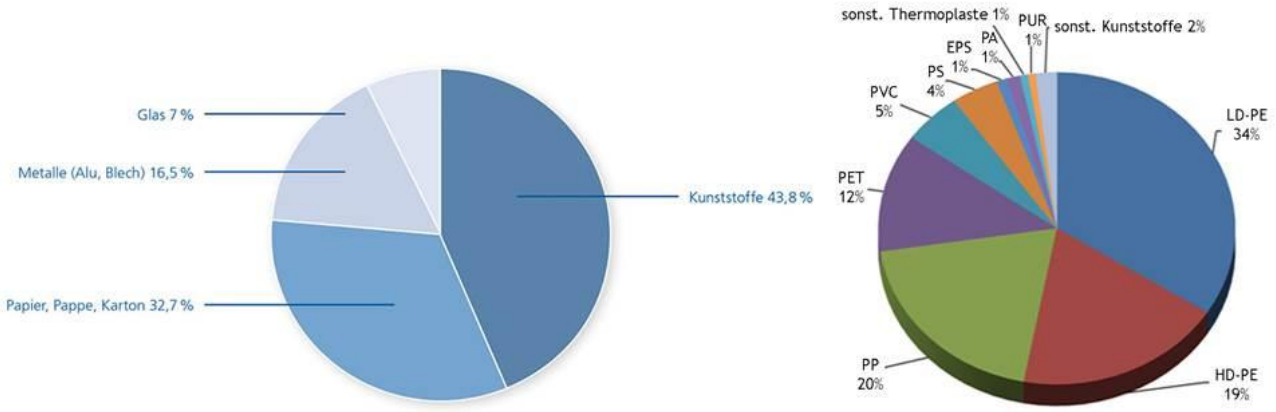


Abbildung 3-1: links: Werkstoffanteile nach Verpackungsart (Verpackungsrundschau, 2015), rechts: Verpackungsverbrauch nach Kunststoffarten: D 2009 (Detzel, 2012)

Bei der 1. Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses wurde einstimmig beschlossen, dass die in Abbildung 3-1 genannten Kunststoffe alle, bis auf PUR und PVC, welche im Lebensmittelsektor kaum von Bedeutung sind, untersucht werden sollen. EPS (Expandiertes PS) und PS werden zusammen als PS betrachtet. Bei PA wird zwischen PA6 und PA6,6 differenziert. Die Folien wurden FABES zur Verfügung gestellt und in AS 2 untersucht.

3.1.1 Grundlagen zu Polymeren und Molmassenverteilung

Über verschiedene Reaktionstypen, wie Kettenpolymerisationen, Polykondensation oder Polyaddition werden aus einzelnen Monomeren die Polymere gebildet.

Die physikalischen Eigenschaften des Polymers, werden durch die unterschiedlichen Grundstrukturen der sich bildenden Makromoleküle bestimmt. Je nach Monomer und Reaktionsbedingungen können sich entweder nur lineare oder aber auch verzweigte Makromoleküle bilden. Die physikalischen Eigenschaften Dichte, Festigkeit und Schmelzpunkt des Polymers werden durch die Kettenlänge und den Verzweigungsgrad bestimmt.

Grob lassen sich feste Polymere über ihre molekulare Struktur in die drei Gruppen Elastomere, Duroplaste und Thermoplaste einteilen (Tieke, 2014). Bei Elastomeren und Duroplasten werden die festen Strukturen bereits bei der Polymerisation ausgebildet, sie lassen sich nachträglich nicht mehr beeinflussen. Bei den Elastomeren liegen weitmaschige Vernetzungen der Hauptketten vor, wogegen bei den Duroplasten eine engmaschige Vernetzung vorliegt. Duroplaste können aufgrund ihrer hohen Vernetzung nicht aufgeschmolzen werden und zerfallen nach Überschreiten ihrer Zersetzungstemperatur. Thermoplaste lassen sich schmelzen und sind in der Regel verzweigte und unverzweigte Polymere. Im Feststoff bilden sich regellose, amorphe Bereiche neben geordneten kristallinen Bereichen (Abbildung 3-2) (Elias, 1999).

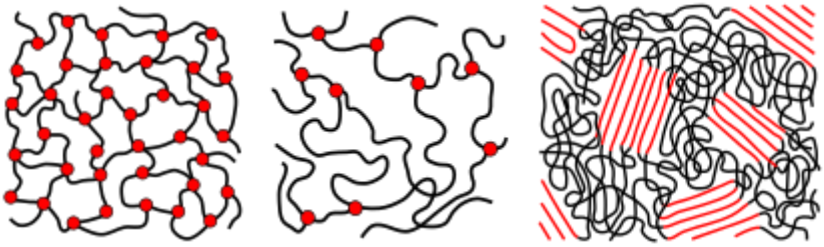


Abbildung 3-2: links: Duroplast, Mitte: Elastomer, rechts: Thermoplast; rote Punkte stellen Verzweigungen dar; rote gestrichene Bereiche stellen kristalline Bereiche im Polymer dar (Quelle: www.wikipedia.de)

Der Kristallisationsgrad wird üblicherweise mit der Dynamischen Differenz-Kalorimetrie (DSC, „Differential Scanning Calorimetry“) bestimmt. Mit dieser Methode werden auch die Schmelz- und die Glasübergangstemperatur bestimmt. Polymere sind bei tiefen Temperaturen fest und liegen entweder kristallin oder amorph vor. Häufig treten beide Zustände auf, die Polymere werden dann „teilkristallin“ genannt. Wird die Glasübergangstemperatur T_g bei einem Polymer überschritten, so geht dieses in einen zähflüssigen Zustand über. Der Glasübergang trennt bei amorphen Kunststoffen den unterhalb liegenden, spröden energieelastischen Bereich (Glasbereich) vom

oberhalb liegenden, weichen entropieelastischen Bereich (gummielastischer Bereich). Viele gebräuchliche Kunststoffe weisen einen kristallinen Anteil auf. Sie besitzen sowohl eine Glasübergangstemperatur, unterhalb derer die amorphe Phase einfriert (einhergehend mit Versprödung), als auch eine Schmelztemperatur, bei der sich die kristalline Phase auflöst (Elias, 2001, Tieke, 2014, Lechner, 2014).

Polymere, welche aus nur einer einzigen Sorte von Monomeren besteht, nennt man Homopolymere. Enthalten Makromoleküle jedoch zwei oder mehrere unterschiedliche Typen von Monomeren, so handelt es sich um Copolymere. Polymere, die aus zwei verschiedenen Monomeren hergestellt werden müssen (z.B. Polyamid 6,6 oder Polyethylenterephthalat), werden meist als Homopolymere betrachtet (Elias, 1999).

Bei Copolymeren lassen sich über die Synthese die Abfolge der Monomereinheiten bestimmen. Man unterscheidet hier zwischen statistischen, alternierenden, blockförmigen und gepfropften Copolymeren (siehe Abbildung 3-3) (Tieke, 2014).

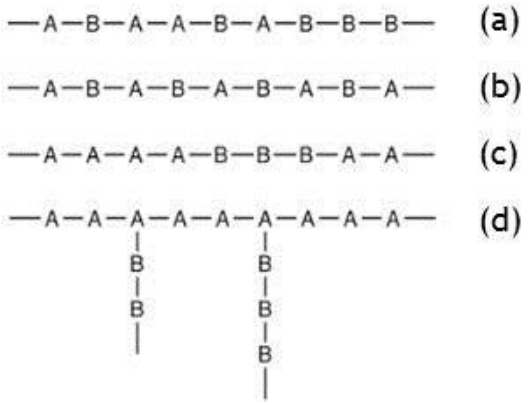


Abbildung 3-3: (a) statistische Copolymere, (b) alternierende Copolymere, (c) Blockcopolymere, (d) Pfropfcopolymere (Tieke, 2014)

Alternierende Monomereinheiten können Substituenten tragen. Eine Taktizität der Anordnungen im Makromolekül tritt auf, wenn die Monomereinheiten asymmetrisch sind. Die Polymere lassen sich in ataktische, isotaktische und syndiotaktische Polymere unterteilen (siehe Abbildung 3-4). Beispiele für Taktizitäten sind Polypropylen mit einem Methylrest und Polystyrol mit einer Phenylgruppe als Rest (Elias, 1999).

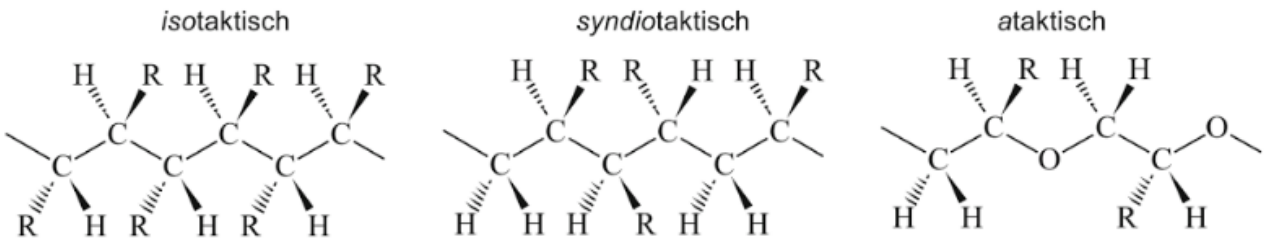


Abbildung 3-4: Taktizität von Polymeren (Lechner, 2014)

Bei Polymeren, die in der Hauptkette ungesättigt sind, treten in Analogie zur cis-trans-Isomerie cis- oder trans-taktische Polymere auf, wie das bei Naturkautschuk oder auch Butadien-Kautschuk der Fall ist (siehe Abbildung 3-5). Stereospezifische Polymerisationen führen oft zu höherer mechanischer Festigkeit, höherer Kristallinität, höherer Dichte und höherer Wärmestabilität.

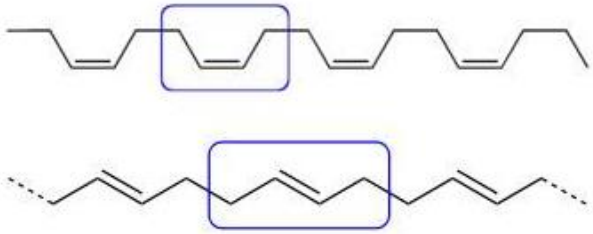


Abbildung 3-5: oben cis- und unten trans-Taktizität bei der Polymerisation von 1,3-Butadien (Quelle: www.wikipedia.de)

Ein wichtiger Strukturparameter ist die Größe der Makromoleküle. Bei synthetisch hergestellten Polymeren entstehen während der Polymerisation Molekülketten unterschiedlicher Länge. Dabei handelt es sich um Gemische unterschiedlich großer Molekülfraktionen. Diese Stoffsysteme werden polymolekular bzw. polydispers genannt. Da es keine einheitliche Molekülgröße gibt, handelt es sich bei der Molmasse immer um einen statistischen Mittelwert, dessen Größe vom Verteilungsspektrum der Einzelmoleküle und der Art der Mittelwertbildung abhängig ist.

Der Begriff Molekulargewichtsverteilung wird bei Polymeren angewandt, da deren Polymerisationsgrade (und somit auch deren Molmassen) über einen mehr oder weniger breiten Bereich verteilt sind. Eine Ausnahme stellen bestimmte Biopolymere dar, bei denen es nur eine definierte molare Masse gibt. Alle synthetisch hergestellten Polymere weisen ähnliche wie in Abbildung 3-6 dargestellte Molekulargewichtsverteilungen auf (Baur, 2013).

Die mittlere Molmasse einer Probe kann experimentell mit verschiedenen Methoden bestimmt werden, z.B. mit der Sedimentationsanalyse zur Bestimmung des Zentrifugenmittels, über die Lichtstreuung, Kryoskopie, etc. Aus diesen unterschiedlichen Werten können Rückschlüsse z.B. auf die Breite der Verteilung gezogen werden.

Für die direkte Bestimmung der Molmassenverteilung wird allgemein die Massenspektrometrie und Gelpermeationschromatographie (GPC) angewendet. Die Massenspektrometrie stellt eine Absolutmethode dar, für die GPC wird eine Kalibrierung mit geeigneten Polymerstandards benötigt.

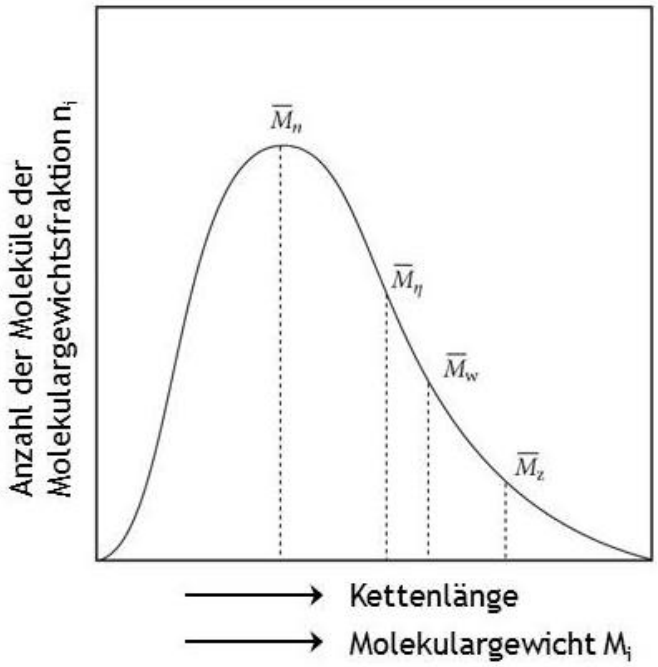


Abbildung 3-6: Typische Molekulargewichtsverteilung eines Kunststoffs (Baur, 2013)

Für diese Verteilungsfunktion kann ein Zahlen-, Gewichts- und Viskositätsmittelwert gebildet werden. Der Gewichtsmittelwert M_w ist für die Eigenschaftskorrelation von größerer Bedeutung. Um die Uneinheitlichkeit eines Polymers zu beschreiben wird noch der Zahlenmittelwert M_n benötigt (Baur, 2013).
Die Probe wird statistisch über verschieden definierte Mittelwerte beschrieben (Lechner, 2014 & Tieke, 2014):

- Zahlenmittel der Molmasse M_n
  Die Molmasse M_i des i-mers wird mit dem relativen Zahlenanteil, den dieses Polymer hat, gewichtet. Die zahlenmittlere Molmasse sagt also aus, welche Molmasse ein zufälliges aus der Probe entnommenes Molekül im Durchschnitt hat. Das Zahlenmittel der Molmasse überbewertet die kleinen Massen. M_n ist für alle Phänomene von Bedeutung, bei denen die Teilchenzahl als Kriterium eingeht, z.B. für die kolligativen Eigenschaften (osmotischer Druck, Siedepunktserhöhung).
- Massenmittel der Molmasse M_w
  Die Molmasse M_i des i-mers wird mit dem relativen Massenanteil, den dieses Polymer hat, gewichtet. M_w ist ausschlaggebend für mechanische Eigenschaften und die Schmelzviskosität.
- Zentrifugenmittel der Molmasse (Z-Mittel) M_z
  Das Zentrifugenmittel M_z wird durch Messung des Sedimentationsgleichgewichts ermittelt und ist von Bedeutung für Phänomene der Sedimentation und Diffusion.
- Viskositätsmittel der Molmasse M_V
  Das Viskositätsmittel M_V wird durch die Messung der Grenzviskositätszahl η der Polymerlösung ermittelt und beschreibt das Verhalten des Polymers in der Lösungsviskosimetrie.

Physikalische, mechanische und rheologische Eigenschaften werden oft durch die molekulare Uneinheitlichkeit (das Verhältnis von Gewichtsmittel zu Zahlenmittel) bestimmt, welche ein Maß für die Breite der Molekulargewichtsverteilung darstellt.

Biologische Makromoleküle wie Proteine, DNA oder Polysaccharide besitzen häufig eine einheitliche Molmasse, das bedeutet, sie haben also eine Uneinheitlichkeit von null und sind damit „monodisperse“: $M_n = M_w = M_z$

Wie in Abbildung 3-6 dargestellt weisen synthetische Polymere Ketten unterschiedlicher Länge auf; sie sind damit „polydispers“ und werden folgendermaßen beschrieben: $M_n < M_V < M_w < M_z$

3.1.2 Grundlagen zur Migration aus Polymeren

Die Migration von chemischen Substanzen aus einer Polymermatrix ist abhängig von deren chemischen und physikalischen Eigenschaften, der Kontaktdauer und Temperatur. Sie erfolgen nach allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der Kinetik und Thermodynamik. Die kinetische Komponente wird durch die relevanten Diffusionskoeffizienten (D) des Migranten im Polymer bestimmt. Die thermodynamische Komponente beschreibt die Löslichkeit des Migranten in den verschiedenen Kompartimenten und wird damit über den Verteilungskoeffizient (K) eines Migranten an zwei angrenzenden Phasen definiert (siehe Abbildung 3-7). Der Verteilungskoeffizient beschreibt das Verhältnis der Konzentrationen des Migranten in beiden Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht. Diffusionsvorgänge treten aufgrund von Konzentrationsunterschieden auf.

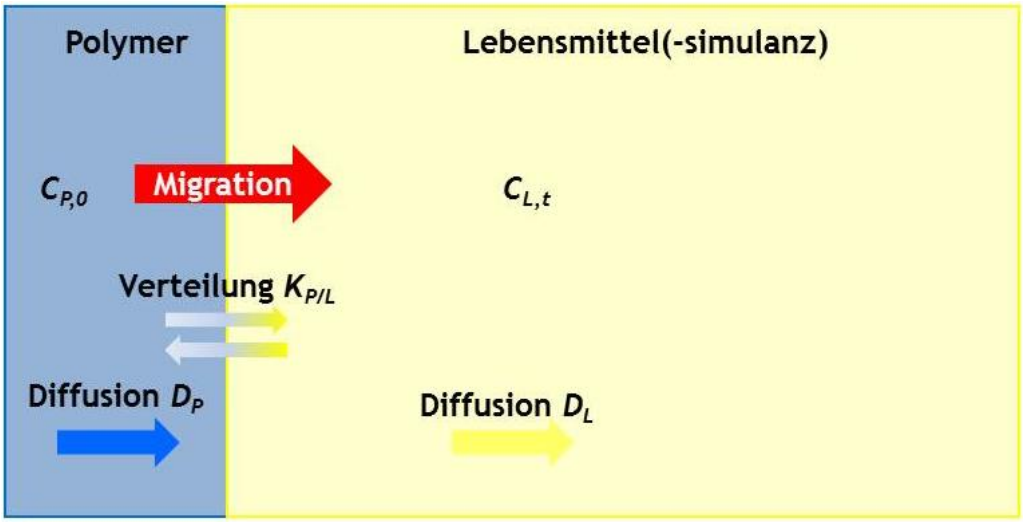


Abbildung 3-7: Physikalisch-chemische Einflussgrößen Diffusion *D* und Verteilung *K* für die Migration aus einem Polymer im Kontakt mit einem Lebensmittel

Für ein einfaches Zwei-Phasen System, bei dem ein Polymer (P) mit einem flüssigen, homogenen Lebensmittel(-simulanz) (L) in Kontakt ist, wird die Geschwindigkeit des Migrationsvorganges eines Migranten in erster Linie vom Diffusionskoeffizienten im Polymer (D_P) bestimmt, weil dort der geschwindigkeitsbestimmende Schritt erfolgt. Die Eigenschaften des Lebensmittels beeinflussen das Ausmaß der Migration über den Verteilungskoeffizienten $K_{P/L}$.

Die Grundlage für die Beschreibung des Stofftransports und damit des Stoffübergangs bildet das 2. Fick’sche Gesetz. Dieses Gesetz beschreibt das Konzentrationsgefälle, welches zeitlich und örtlich nicht konstant ist. Zur Beschreibung eines Migrationsprozesses aus einem Polymer kann daraus als Ausgangsgleichung die Differentialgleichung 3-1 abgeleitet werden. Sie beschreibt die örtliche Konzentrationsänderung ∂c als Funktion der Zeit *t*.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Gleichung 3-1: Differentialgleichung des 2. Fick’schen Gesetzes

Abbildung 3-8 zeigt einen typischen Konzentrationsverlauf für die Migration in ein flüssiges Lebensmittel in Abhängigkeit von der Kontaktzeit mit der Verpackung. Aus Abbildung 3-8 ist ersichtlich, dass zu Beginn der Verlauf ausschließlich vom Diffusionskoeffizienten in der Verpackung (D_P) bestimmt wird. Das Ausmaß des Migrationswertes in der Endphase der Migration wird ausschließlich durch den Verteilungskoeffizient $K_{P/L}$ bestimmt.

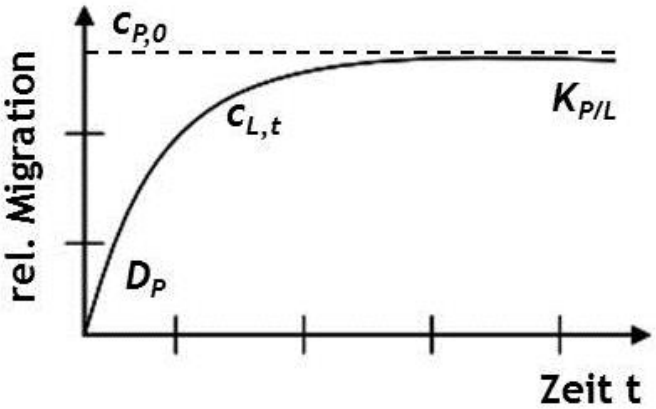


Abbildung 3-8: Typischer Konzentrationsverlauf der Migration für ein flüssiges Lebensmittel im Kontakt mit einem Polymer

Der Diffusionsvorgang von Packstoffbestandteilen im Bedarfsgegenstand kann durch hineindiffundieren von Bestandteilen aus dem Lebensmittel (Wasser, ätherische Öle, vor allem Fette) ausgelöst oder beschleunigt werden. Besonders bei Kontakt des Kunststoffs mit Fett spielt die Anquellbarkeit des Kunststoffs durch Fettbestandteile eine wesentliche Rolle (Bucher, 2013). Die Geschwindigkeit, mit welcher das Simulanzmittel in den Kunststoff hineindiffundiert und die Quellung verursacht, ist vom Molekulargewicht des Simulanzmittels abhängig. Olivenöl hat ein mittleres relatives Molekulargewicht von etwa 900 und besitzt im Vergleich zu Miglyol 812®, ein Triglycerid der fraktionierten Kokosfettsäuren C_8 und C_{10} mit einem mittleren relativen Molekulargewicht von etwa 500, ein wesentlich größeres Molekulargewicht. Entsprechend höhere Migrationswerte erhält man mit diesem Öl besonders für die Migration von Additiven mit höherem

Molekulargewicht, da die Diffusion unter den Bedingungen starker Wechselwirkungen durch das Simulanzmittel kontrolliert wird (Piringer, 1998).

Das Migrationsverhalten von unpolaren Polyolefinen und fetthaltigen Lebensmitteln lässt sich in 3 Gruppen unterteilen:

a) Stabile Fett-in-Wasser-Emulsionen mit geringen bis mittleren Fettgehalten (z.B. Milch, Sahne und Schmelzkäse), bei denen Wasser die äußere Kontaktphase darstellt; diese verhalten sich eher wie wässrige Lebensmittel, weshalb die Migrationswerte gering sind.
b) Fett-in-Wasser-Emulsionen mit mittleren bis höheren Fettgehalten weisen mittlere Migrationswerte auf (z.B. Mayonnaise).
c) Bei reinen Fetten und Ölen sowie bei Wasser-in-Öl-Emulsionen, bei denen Öl die äußere Kontaktphase darstellt (z.B. Butter, Margarine), findet man hohe Migrationswerte.

Tritt eine Quellung auf und löst sich das Fett oder Fettsimulanz gut im Polymer, kann sich die Migration bis zur Totalextraktion erhöhen (Bucher, 2013).

3.1.3 PET

3.1.3.1 Allgemeines: Herstellung und Eigenschaften

Polyethylenterephthalat (PET) ist ein teilkristalliner, thermoplastischer Kunststoff aus der Familie der Polyester, welcher durch Polykondensation hergestellt wird. Polyester enthalten als Strukturmerkmal eine Estergruppe (siehe Abbildung 3-9), welche sich in regelmäßigen Abständen wiederholt.

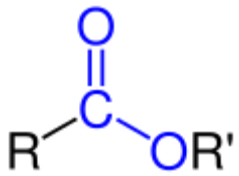


Abbildung 3-9: Chemische Struktur der Estergruppe

Aromatische Gruppen (Benzolringe) in (halb)aromatischen Polyestern führen zur Versteifung der Molekülketten und führen zu höheren Formbeständigkeits- und Schmelztemperaturen.

Die großtechnische Herstellung durch Umesterung von Dimethylterephthalat mit Ethandiol läuft in zwei Schritten ab (siehe Abbildung 3-10, Herstellungsweg 2).

Im ersten Schritt findet die Umesterung unter Verwendung von Metallacetaten als Katalysator statt, d.h. die Methanolatgruppe wird durch ein Ethylenglycol ersetzt, wobei Methanol und Bis-(2-hydroxyethyl)-terephthalat (BHET) entsteht. Daran schließt sich im zweiten Schritt die Polykondensation des BHET bei hohen Temperaturen und im Vakuum an.

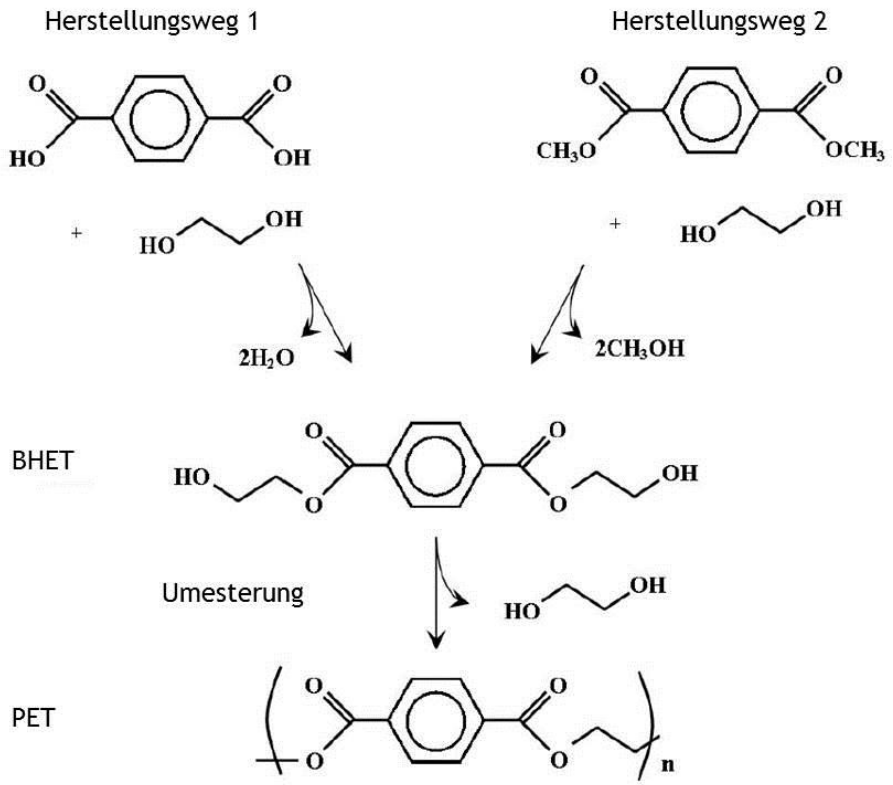


Abbildung 3-10: Chemische Reaktionen bei der PET Herstellung; Herstellungsweg 1: Schmelzkondensation von Terephthalsäure und Ethylenglycol; Herstellungsweg 2: Umesterung von Dimethylterephthalat mit Ethylenglycol, nach Webb et al. (2013)

In einem anderen großtechnischen Verfahren wird PET durch Schmelzkondensation aus Terephthalsäure und Ethylenglycol hergestellt (siehe Abbildung 3-10, Herstellungsweg 1) (Elias, 2001).

Die wichtigsten Oligomere des PET stellen die cyclischen Oligomere aus Terephthalsäure und Ethylenglycol dar (primäre cyclische Oligomere). Barnes et al. (1995) identifizierte Oligomere, welche Diethylenglycol (DEG) enthielten (sekundäre cyclische Oligomere). Außerdem konnten auch lineare Oligomere nachgewiesen werden. Aufgrund der Ringspannung überwiegt das primäre cyclische Trimer (60-80 % der Oligomersumme). Es konnte gezeigt werden, dass vor allem das cyclische Trimer migriert und 98 % aller Oligomere darstellt (Besnoin, 1989). Die Strukturen der beiden cyclischen Trimere sind in der Abbildung 3-11 dargestellt.

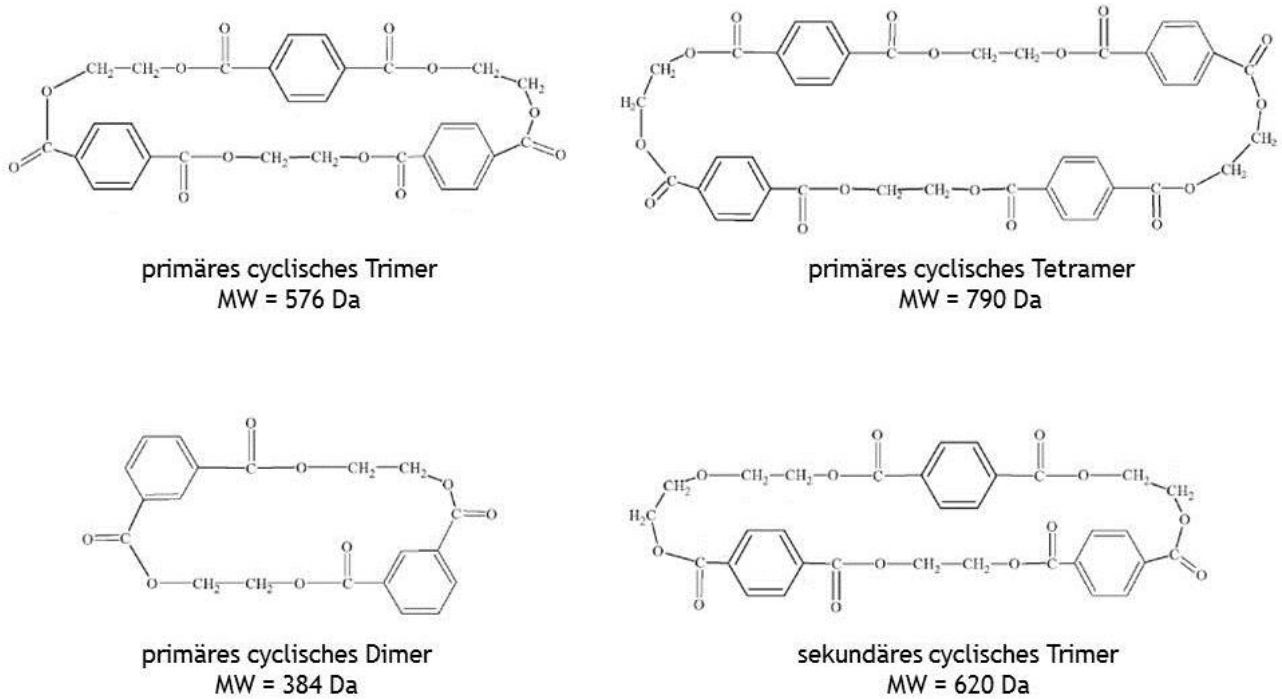


Abbildung 3-11: Strukturen der primären und sekundären cyclischen PET-Oligomer, nach Nasser et al. (2005)

Eines der bedeutendsten Nebenprodukte stellt das Diethylenglycol (DEG) dar, dessen Menge im PET wichtige Eigenschaften wie z.B. die Temperatur- und Lichtstabilität, den Schmelzpunkt, sowie den oxidativen und hydrolytischen Abbau beeinflusst. Die Menge des DEG hängt von den Reaktionsbedingungen wie z.B. von der Temperatur, Zeit und dem eingesetzten Katalysator ab. DEG stellt ein Comonomer dar, wodurch PET zu einem sogenannten statistischen Copolyester wird. Es wurde nachgewiesen, dass die thermischen Übergänge (Glasübergangstemperatur, Kristallisationstemperatur und die Kristallisationsrate) von der DEG-Menge abhängen; sie nehmen mit zunehmender DEG-Menge ab.

Die Einsatzbereiche von PET sind vielseitig, so unter anderem zur Herstellung von Kunststoffflaschen, Folien und Textilfasern. Im Jahr 2016 wurden etwa 56 Millionen Tonnen produziert.

Es gibt drei unterschiedliche PET-Typen: kristallines PET (CPET), amorphes PET (APET) und glycolmodifizierte PET-Copolymerisate mit erhöhter Schlagzähigkeit (GPET).

Metallisiertes PET (MPET) für z.B. Mikrowellenverpackungen besteht aus OPET (orientiertes, gerecktes PET), auf die eine kontrollierte, dünne nicht geschlossene Metallschicht, üblicherweise Aluminium, aufgedampft ist. Dieser Typ wird auch Mikrowellen-Suszeptor genannt. Suszeptoren strahlen die Wärme an das verpackte Lebensmittel ab. Dagegen übertragen Mikrowellenabsorber die Wärme durch direkten Kontakt (Wärmeleitung). Oft wird die OPET-Folie zusätzlich auch auf einen Karton kaschiert, da bei den höchsten erreichbaren Temperaturen(290 °C) die Basis aus OPET versagt und bei tieferen Temperaturen neigt sie dazu zu kräuseln (Buchner, 1999).

PET ist als Lebensmittelpackstoff weit verbreitet. Der weltweite Verbrauch an PET-Verpackungen aus dem Jahr 2014 ist in Abbildung 3-12 dargestellt. Es hat eine ausgezeichnete Hitzestabilität und erlaubt somit den Einsatz in Mikrowellen- und herkömmlichen Backofenanwendungen in Form

von Folien und Behältnissen. PET stellt für Gase eine gute Barriere dar und findet daher verbreitet Anwendung als Flaschen für kohlensäurehaltige Softgetränke, Mineralwasser, Fruchtsäfte Speiseöle, Weine und Spirituosen (Piringer, 1993). PET ist beständig gegen schwache Säuren und schwache alkalische Lösungen, Öle, Fette, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe. Es ist, aufgrund des Gehalts an verseifbaren Estergruppen, nicht beständig gegen starke Säuren und stark alkalische Lösungen und bei langem Einsatz in heißem Wasser oberhalb von 70 °C (Baur, 2007).

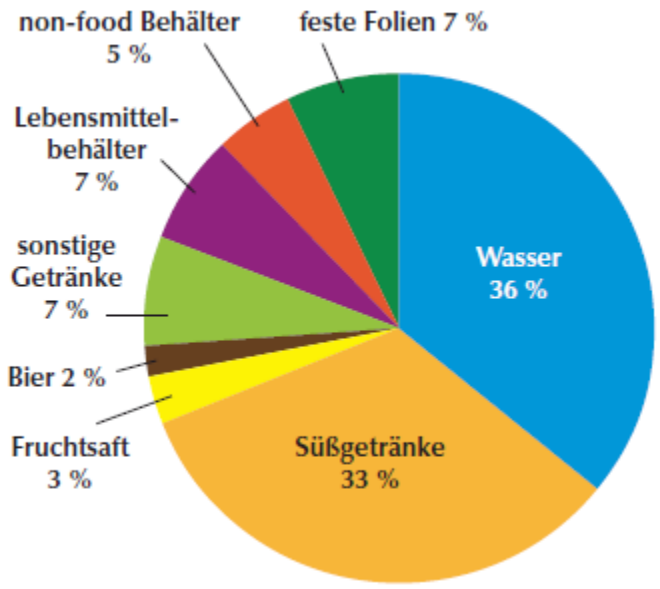


Abbildung 3-12: Weltweiter Verbrauch an PET-Verpackungen im Jahr 2014 (ohne Fasern) nach Anwendungen (Gesamtmenge ca. 16 Mio. t), aus Welle (2016)

Die PET-Verpackungsmaterialien enthalten neben geringen Konzentrationen an Restmonomeren und Oligomeren mit kleinem Molekulargewicht, welche während der Polymerisation und des Schmelzprozesses entstehen, auch Additive, Reaktionsnebenprodukte und Abbauprodukte. Alle diese Substanzen besitzen das Potential, in die verpackten Lebensmittel zu migrieren. PET wird bei Hochtemperaturanwendungen durch Temperaturen unter 220 °C thermisch nicht zerstört, jedoch führt das Erhitzen über dessen Glasübergangstemperatur von 74 °C zu einer erleichterten Migration von Restmonomeren und von Oligomeren in das abgepackte Lebensmittel. Die Dauereinsatztemperatur für amorphes PET liegt zwischen -40 °C und 60 °C, für teilkristallines PET zwischen -20 °C und 120 °C; kurzzeitig sind bis zu 200 °C möglich (Abts, 2016). Die Glasübergangstemperatur liegt bei etwa 80 °C. Die Dichte von amorphem PET beträgt 1,335 g/cm³, für kristalline Bereiche liegt sie zwischen 1,455 und 1,58 g/cm³. Der Schmelzpunkt ist abhängig vom Kristallisations- und Polymerisationsgrad und liegt zwischen 235 und 260 °C.

3.1.3.2 Analytik und Migration

López-Cervantes et al. (2003) untersuchten Bratschläuche aus PET auf deren Migration mit dem EU-Simulanz für fettige Lebensmittel Olivenöl. Da für PET keine käuflichen Standards verfügbar waren, extrahierten sie mit Acetonitril das PET-Trimere in großen Mengen aus der Folie. Durch mehrmaliges Lösen in Acetonitril und wiederholtes Einengen gelang es ihnen, das PET-Trimere in einer ausreichenden Reinheit zu isolieren, um eine Kalibrierung zur Quantifizierung der PET-Oligomere durchzuführen. Mittels einer HPLC/UV-Methode konnte der Übergang bis zum PET-Pentameren festgestellt werden. Der Vergleich zwischen Mikrowellen- und herkömmlicher Backofenanwendung zeigt vergleichbare Migrationsergebnisse. Etwa 1/3 des $c_{p,0}$ des PET-Trimeren geht bei den angegebenen Bedingungen in das Olivenöl über.

Den Übergang von Oligomeren aus metallisiertem PET auf Maiskeimöl untersuchten Begley und Hollifield (1990). Die derzeit gebräuchlichsten Mikrowellen-Suszeptor-Verpackungen bestehen aus einer metallisierten PET-Folie, welche auf Pappe laminiert ist. Die metallisierte PET-Folie absorbiert die Mikrowellenstrahlung, welche die PET-Folie direkt erhitzt, welche wiederum das Lebensmittel erhitzt. Unter bestimmungsgemäßem Gebrauch erhitzt sich die Verpackung auf bis zu 250 °C. PET-Suszeptoren erreichen Temperaturen, welche deutlich über der Glasübergangs-tempertur von PET (T_g = 80°C) liegen, was zu einer erleichterten Migration von PET-Oligomeren und thermischen Abbauprodukten führt.

Sie fanden, dass 70,8 % des $c_{p,0}$ dem PET-Trimeren zu gerechnet werden kann, welches damit den Hauptmigranten darstellt. Die Untersuchung zeigte andererseits auch, dass 86,9 % der Anfangskonzentration des PET-Trimeren unter den gegebenen Bedingungen in das Maiskeimöl migriert. Desweiteren war es möglich, höhere Homologe der cyclischen Oligomeren bis zum Octameren zu bestimmen.

Aus einer weiteren Studie von Begley et al. (1990) über Lebensmittel, welche in mikrowellen-geeigneten PET-Verpackungen verpackt waren, geht hervor, dass der Übergang der PET-Oligomere während der Mikrowellenanwendung in ppm-Größenordnung stattfindet.

Findet eine Migration unter den gegebenen Bedingungen statt, so findet man auch hier in jedem Fall, dass das PET-Trimere den Hauptmigranten darstellt. Höhere Oligomere migrieren zumindest teilweise; deren Menge hängt jedoch stark von der Erhitzungsdauer und –temperatur ab (Begley, 1990).

3.1.4 Polyamide

3.1.4.1 Allgemeines: Herstellung und Eigenschaften

Polyamide (PA) sind linear aufgebaute, thermoplastische Polymere, in welchen sich in regelmäßigen Abständen Amidbindungen wiederholen. Amide sind Kondensationsprodukte aus einer Carbonsäure und einem Amin (siehe Abbildung 3-13). Nahezu alle bedeutsamen Polyamide leiten sich von primären Aminen ab. Es gibt zwei unterschiedliche Polyamid-Typen: der

sogenannte Aminocarbonsäure-Typ (AB-Typ), mit Aminocarbonsäuren oder Lactamen als Monomere und der Diamin-Dicarbonsäure-Typ (AABB-Typ), welcher durch die Kondensation von Diaminen mit Dicarbonsäuren erhalten wird (Elias, 2001).

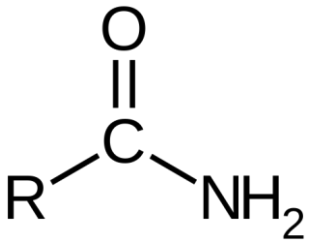


Abbildung 3-13: Struktur eines primären Carbonsäureamids

Polyamide besitzen eine gute chemische Beständigkeit gegenüber unpolaren organischen Lösungsmitteln, können jedoch leicht von Säuren und oxidierenden Chemikalien angegriffen werden. Des Weiteren besitzen sie eine hohe Festigkeit, Steifigkeit und Zähigkeit (Piringer, 1993).

Das am häufigsten verwendete Polyamid im Lebensmittelkontakt ist das Polyamid 6 (PA6).

Polyamid 6 wird hauptsächlich durch die hydrolytische Polymerisation von ε-Caprolactam als Monomer hergestellt. In Gegenwart von Wasserdampf und hohem Druck findet die Ringöffnung des ε-Caprolactam zur reaktiveren 6-Aminohexansäure statt. Die Polymerisation läuft durch Addition von ε-Caprolactam an die Amino-Endgruppe der 6-Aminohexansäure unter anschließender Öffnung des Lactamrings ab (siehe Abbildung 3-14) (Elias, 2001).

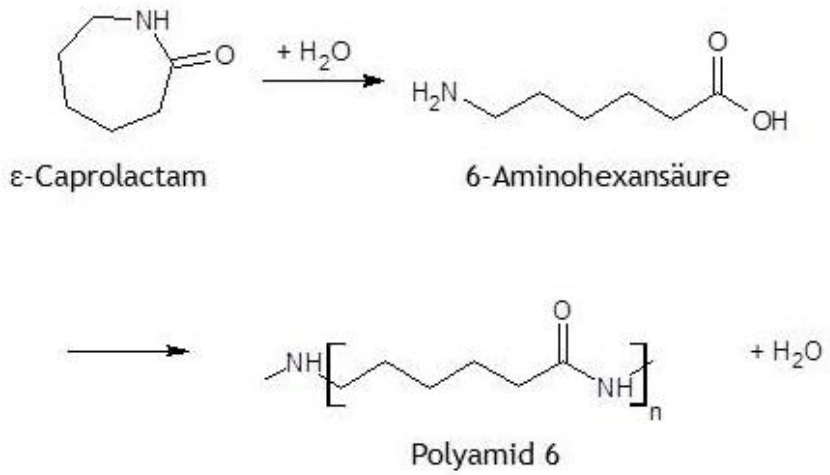


Abbildung 3-14: Darstellung von Polyamid 6 (PA6)

Ein weiteres wichtiges Polyamid ist das Polyamid 6,6 (PA6,6), welches durch die Polykondensation von 1,6-Diaminohexan und Adipinsäure erhalten wird (siehe Abbildung 3-15) (Elias, 2001).

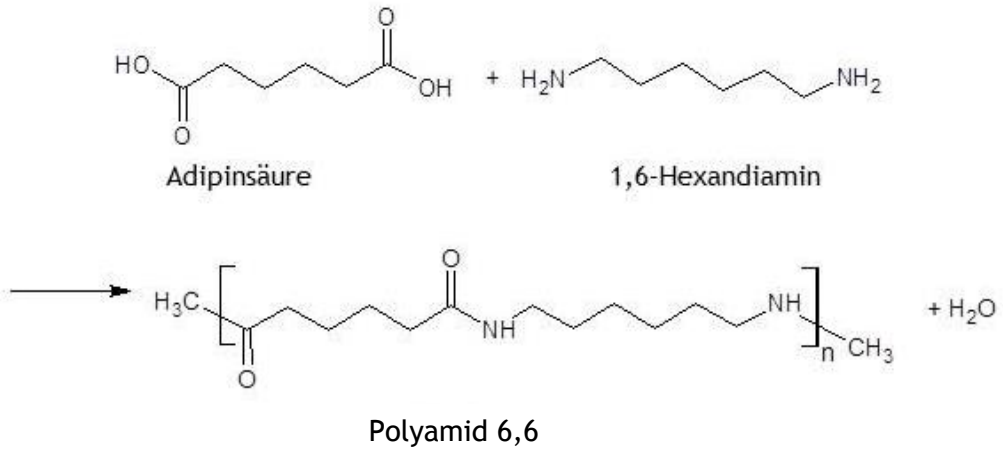


Abbildung 3-15: Darstellung von Polyamid 6,6 (PA6,6)

Weitere Beispiele für Polyamide sind PA6/6,6 (mit den Monomeren ε-Caprolactam, 1,6-Diaminohexan und Adipinsäure), PA12 (Polylaurolactam) und das teilaromatische PA6I/6T (1,6-Diaminohexan, Isophthalsäure und Terephthalsäure) und PAMXD6 (aus m-Xylylendiamin und Adipinsäure).

Während der Polymerisation/Polykondensation entstehen cyclische Oligomere als Nebenprodukte. Nach der Synthese enthalten Polyamide bis zu 2 % cyclische Oligomere. PA6 stellt eine Ausnahme dar und enthält 9-12 % cyclische Oligomere vor der Nachbehandlung mit heißem Wasser oder Vakuumextraktion. Diese Oligomere können in Lebensmittel und –simulanzien migrieren. Lineare Oligomere sind weniger von Bedeutung, da ihre Menge nur etwa 2 % der cyclischen Oligomere ausmachen (siehe beispielhaft Abbildung 3-16) (Guaita, 1984).

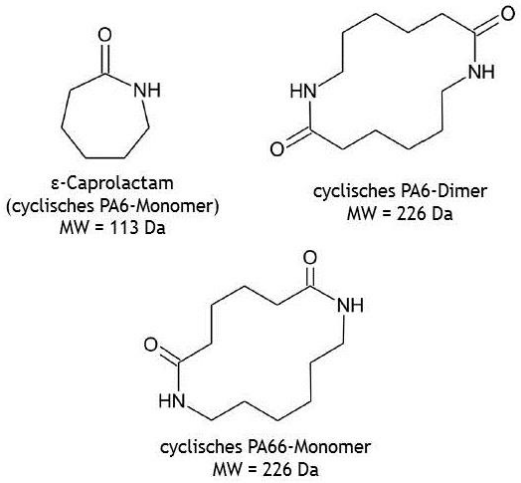


Abbildung 3-16: Chemische Strukturen von ε-Caprolactam, dem cyclischen PA6-Dimeren und dem cyclischen PA6,6-Monomeren

Das so hergestellte Kunststoffgranulat wird für die Folienherstellung in Wasser aufgeschlämmt und im Gegenstrom mit Wasser bei 95°C extrahiert. Dabei wird der Gehalt an Monomeren und

Oligomeren auf ca. 2 % reduziert. Das Granulat wird anschließend getrocknet, wobei etwa 0,2 % Restwasser zurückbleiben.

Viele Eigenschaften der Polyamide (siehe Tabelle 3-1) werden weitgehend durch die Amidgruppen dominiert, die über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander wechselwirken (siehe Abbildung 3-17), daher kann das Restwasser einen großen Einfluss auf dessen Eigenschaften haben. Es hat die Tendenz, die Wasserstoffbrückenbindungen im Polymer zu schwächen und verringert die intermolekularen Wechselwirkungen. Daher wirkt Wasser wie ein Weichmacher.

Tabelle 3-1: Zusammenfassung wichtiger physikalischer Eigenschaften der wichtigsten linearen Polyamide

physikalische Eigenschaft	PA6	PA6,6	PA6,10	PA11	PA12
Dichte in g/cm^3	1,084-1,130	1,13-1,14	1,04	1,03	1,01
Schmelzpunkt in °C	220	260	240	198	178
Glastemperatur in °C	50-60	50-60	40	46	37

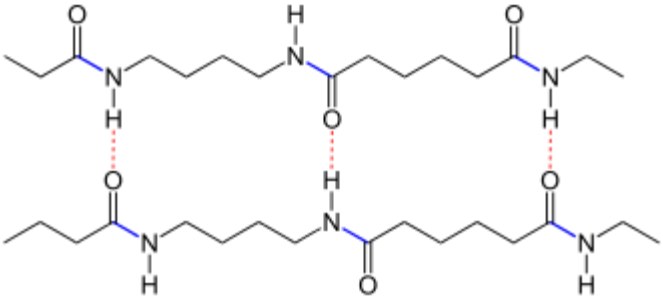


Abbildung 3-17: Wasserstoffbrückenbindungen in Polyamiden (Quelle: www.wikipedia.de)

Auf den Feuchtegehalt der Umgebung reagieren Polyamide mit reversibler Wasseraufnahme oder -abgabe. Die Wasseraufnahme hängt im Wesentlichen von dem relativen Anteil der Amidgruppen ab, d.h. mit zunehmendem Abstand der Amidgruppen nimmt die Wasseraufnahme ab (Baur, 2007). So nimmt PA6 ca. 2,5–3,5 % Wasser, PA12 aber nur ca. 0,2–0,5 % aus der Umgebungsluft bei normalen Bedingungen auf (siehe Abbildung 3-18).

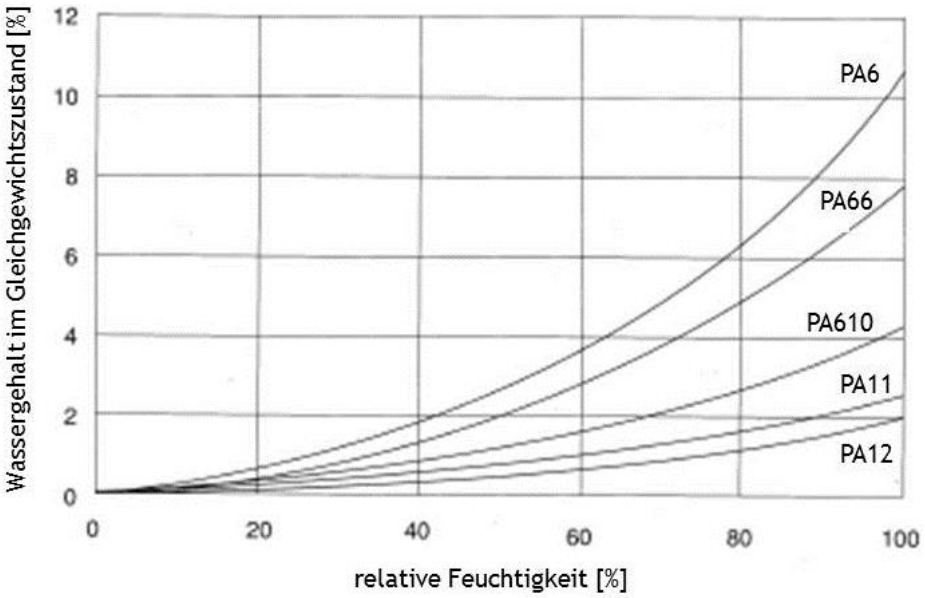


Abbildung 3-18: Lagerungsbedingungen und Wasseraufnahmen von verschiedenen PA-Typen, aus Baur (2007)

Polyamide werden häufig als Lebensmittelkontaktmaterialien eingesetzt. Sie werden als Trägerfilm und als Gasbarriere in Mehrschichtverbunden für Fleisch, Fisch, Käse und als Wursthüllen eingesetzt (Piringer, 1993). Wegen des hohen Schmelzpunktes der Polyamide werden sie für Kochutensilien wie z.B. Schöpflöffel und Pfannenwender verwendet. Andere Anwendungen sind Bratschläuche, Flaschen und Teebeutel (Heimrich, 2014).

Polyamide besitzen eine relativ niedrige Glastemperatur. Um eine höhere Festigkeit und höhere Dauergebrauchstemperaturen zu erzielen, werden sie daher oft mit Glasfasern verstärkt. Je nach Aufbau der Polyamide reichen die Einsatzgrenzen von etwa –30 °C bis über 100 °C, kurzzeitig sind Temperaturen von etwa 140 bis 180 °C, teilweise auch darüber möglich (Abts, 2016).

Polyamide werden häufig im direkten und indirekten Kontakt mit Lebensmitteln eingesetzt. Am häufigsten finden dafür die Polyamid-Typen PA6 und PA6,6 Verwendung. Die produktionsbedingt enthaltenen zyklischen Polyamid-Oligomere können als Migranten insbesondere in wässrige Lebensmittel übergehen. Für die zur Überwachung relevanten Polyamid-Oligomere <1000 Da existieren bisher keine Toxizitätsstudien, was eine rechtliche Bewertung dieser Substanzen problematisch gestaltet. Um einen Ansatz zur Konformitätsbewertung von Lebensmittel-kontaktmaterialien mit oder aus Polyamid geben zu können, müssen verschiedene Bewertungskriterien Beachtung finden. Die EFSA schlägt die Anwendung des TTC-Konzeptes zur Einordnung von nicht hinreichend bewerteten Substanzen vor. Sämtliche zyklische Polyamid-Oligomere fallen nach diesem Konzept in die Cramer-Klasse III, was eine höchstzulässige Aufnahmemenge einer Person von 90 µg am Tag bedeutet. Durch die Verordnung (EU) Nr. 10/2011 wird lediglich für das zu den Polyamid-Oligomeren strukturell verwandte Monomer Caprolactam ein spezifischer Migrationsgrenzwert von 15 mg je kg Lebensmittel festgelegt. Sollte die für Polyamide und deren Oligomere charakteristische Amidbindung im Gastrointestinal-Trakt gespalten werden, wäre eine Bewertung über die entsprechenden spezifischen Migrationslimits der freigesetzten Monomere möglich.

In einer Posterpräsentation von Säger et al. wurde der in Anlehnung an den Leitfaden „Note for Guidance for Food Contact Materials“ der EFSA simulierte gastrointestinale Verdau cyclischer PA-Oligomere untersucht. Die dargestellten Ergebnisse für den simulierten Magenverdau zeigen für alle Oligomere keinen Abbau, während der simulierte Verdau im Dünndarm uneinheitliche Abbauraten von 0 bis max. 30 % zeigt. Untersucht wurden die PA6-Oligomere bis zum Heptamer und die PA6,6-Oligomere bis zum Trimer. Die jeweiligen Abbauprodukte konnten jedoch nicht nachgewiesen werden.

3.1.4.2 Analytik und Migration

Aus Bedarfsgegenständen, welche aus Polyamiden bestehen, migrieren hauptsächlich cyclische Monomere und Oligomere (vergleiche Abbildung 3-16).

2016 untersuchten Abe et al. 23 Küchenutensilien (darunter 10 Pfannenwender und 10 Schöpflöffel) aus PA6, PA6,6 bzw. PA6/6,6. Dabei fanden sie Restgehalte von PA-Monomeren und –Oligomeren zwischen 780 und 2000 µg/dm² in den Gegenständen. Die Migrationsuntersuchungen zeigten, dass die Monomere und Oligomere, bedingt durch das Quellen des Polyamids, leicht in alkoholische Getränke migrieren. Im Gegensatz dazu migrieren sie nur schwer in fettige Lebensmittel. Der Grund dafür liegt in der geringen Löslichkeit in Öl und der fehlenden Quellung.

Heimrich et al. (2012) beschreiben eine HPLC/UV-Methode zur Quantifizierung von Polyamid-Oligomeren über die Kalibrierung mit ε-Caprolactam und Umrechnung mit Responsefaktoren. Responsefaktoren wurden für die Bestimmung von PA-Oligomeren auch von anderen Arbeitsgruppen zu früherer Zeit durchgeführt, so etwa von (Guaita, 1984), (Bonifaci et al., 1991) und (Barkby, 1993). Zwischen den jeweils ermittelten Responsefaktoren liegen Abweichungen im Bereich von 6-30 %.

Die Quantifizierung der Monomere wie z.B. ε-Caprolactam kann über die Gaschromatographie erfolgen. Für die Bestimmung der Oligomere ist die Flüssigkeitschromatographie die Methode der Wahl, da die Analyse mittels GC nur bis zum PA6-Trimeren möglich ist.

Die Abbildung 3-19 zeigt den Temperatureinfluss auf die Anfangskonzentration von ε-Caprolactam und die cyclischen Oligomere durch die Extrusion eines PA6-Granulats zu einer PA6-Folie. Heimrich et al. (2014) kommen zu dem Schluss, dass die Konzentration während des Extrusionsvorgangs an ε-Caprolactam um 44 % und die Summe aller Oligomere (inkl. ε-Caprolactam) um 27 % zunimmt.

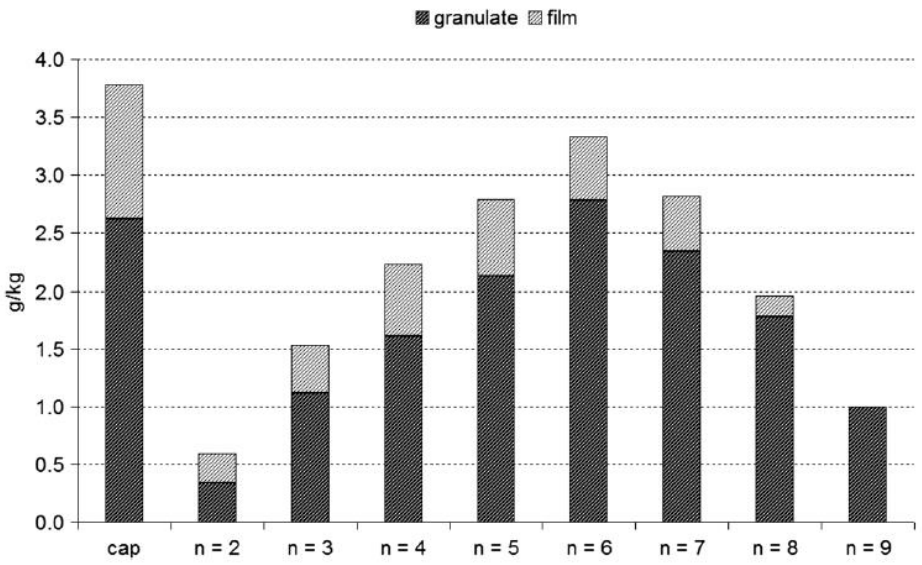


Abbildung 3-19: Anfangskonzentration von ε-Caprolactam und cyclischer Oligomere im PA6-Granualt und der daraus extrudierten PA6-Folie (Heimrich, 2014)

Wässrige und ethanolische Lebensmittelsimulanzien repräsentieren den „worst-case“ für die Migration von cyclischen PA6- und PA6,6-Monomeren und -Oligomeren. Die Menge der cyclischen Oligomere, welche in Öl migrieren, liegt eine Größenordnung darunter.

Das Dimere und das Trimere werden durch die Simulanzien Wasser, 50 % Ethanol und 95 % Ethanol vollständig extrahiert. Dies ist erklärbar durch die gute Löslichkeit der PA6-Oligomere in diesen Simulanzien, aber auch durch die Interaktion zwischen den Simulanzien und der PA6-Folie, was zu einer erleichterten Diffusion der Migranten führt. Die Ersatzsimulanzien für Öl führen im Fall von 95 % Ethanol zu einer deutlichen Überschätzung und für Isooctan zu einer Unterschätzung. Ein relativ ähnliches Bild zeigt sich auch für die untersuchte PA6,6-Folie.

Heimrich et al. (2014) untersuchten auch den Übergang von ε-Caprolactam und dessen Oligomere in Brühwürste. Dabei stellten sie fest, dass knapp 60 % der Anfangskonzentration des ε-Caprolactams in der Hülle in die Wurst während des Brühvorgangs migrieren. Die restlichen 40 % werden während des Einweichens der Hülle und/oder des Brühvorgangs vom Wasser extrahiert.

Begley et al. (1995) beschreiben eine HPLC-Methode, mit welcher die Restgehalte an Oligomeren in Lebensmittelkontaktmaterialien aus Nylon (PA6,6) bestimmt werden können. Weiter entwickelten sie aufbauend auf diese Analytik eine Methode, um PA-Oligomere aus Öl bestimmen zu können. Während 30 Minuten bei 176 °C migrierten 11,9 µg/cm² der PA6- und PA6,6-Oligomere in Miglyol 812 ™ [1]. Das entspricht 43 % der Anfangskonzentration an PA-Oligomeren in dem Bratschlauch.

[1] Miglyol 812 ™ besteht aus Triglyceriden, die mittelkettige Fettsäuren enthalten. Es handelt sich hierbei vorwiegen um Ester aus Glycerin mit den beiden gesättigten Fettsäuren Capryl- (C 8:0) und Caprin- (C 10:0) säure.

Soto-Valdez et al (1997) untersuchten Nylon-Bratschläuche auf ihr Migrationsverhalten auf Olivenöl in Bezug auf PA-Oligomere. Sie konnten mittels HPLC PA6,6-Oligomere bis zum Tetramer und PA6-Oligomere bis zum Octamer im $c_{p,0}$ identifizieren und quantifizieren. Diese Oligomere migrieren unter den gegebenen Kontaktbedingungen 175 °C und 1 Stunde zumindest teilweise ins Olivenöl. PA6- und PA6,6-Oligomere bis zu einem Molekulargewicht von 678 Da stellen reale Migranten dar und konnten zu knapp 42 % der Ausgangskonzentration im Olivenöl gefunden werden. Das ist die gleiche Größenordnung, wie bei der Untersuchung von Begley et al. (1995), bei welcher 43 % der PA-Oligomere des $c_{p,0}$ in Miglyol 812 ™ gefunden werden konnten.

Gramshaw und Soto-Valdez (1998) untersuchten PA-Bratschläuche und den Übergang von PA-Oligomere auf Brathähnchen. Die meisten PA-Oligomere, welche Soto-Valdez et al. (1997) in PA-Bratschläuchen fanden, konnten auch im Hähnchen detektiert werden. Teilweise kam es zu Überlagerungen mit der Matrix, weshalb nicht alle Oligomere quantifiziert werden konnten. 16 % der PA-Oligomere des $c_{p,0}$ konnten im Brathähnchen quantifiziert werden.

3.1.5 Polyolefine

3.1.5.1 Allgemeines: Herstellung und Eigenschaften

Polyethylen (PE) ist ein thermoplastischer Kunststoff, welcher durch Kettenpolymerisation von Ethen hergestellt wird. Polyethylen gehört zur Gruppe der Polyolefine, es ist teilkristallin und unpolar (Baur, 2007). In Abbildung 3-20 ist die Struktur der sich wiederholenden Monomereinheit dargestellt.

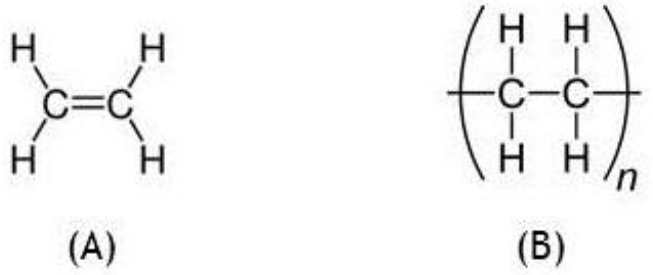


Abbildung 3-20: (A) Chemische Struktur des Monomeren Ethen, (B) chemische Struktur der sich wiederholenden Einheit im Polyethylen

Die Struktur, Molmasse, Kristallinität und damit seine Eigenschaften, hängen in großem Maße vom angewendeten Polymerisationsverfahren ab. Dieses bestimmt auch Art und Anteil der Kettenverzweigungen (Baur, 2007). Polyethylene werden in der Regel nach ihren Dichten eingeteilt. Man unterscheidet HDPE, welches schwach verzweigte Polymerketten und daher eine hohe Dichte besitzt, LDPE mit stark verzweigten Polymerketten und einer geringen Dichte, sowie LLDPE mit niederer Dichte und nur kurzen Verzweigungen (siehe Abbildung 3-21) (Elias, 2001).

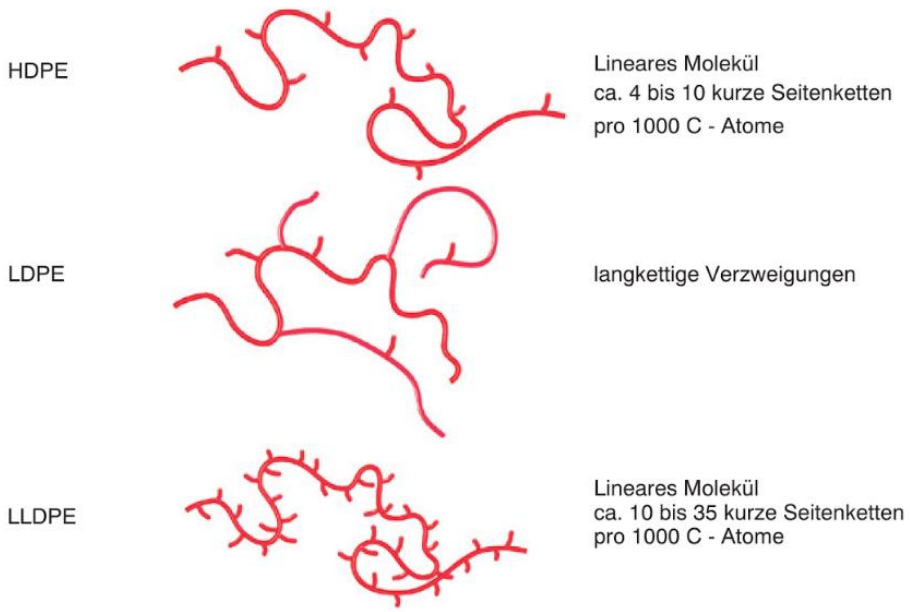


Abbildung 3-21: Molekulare Struktur verschiedener Polyethylene (Baur, 2013)

An den Verzweigungspunkten befinden sich die sogenannten tertiären Kohlenstoffatome, also Kohlenstoffatome, welche mit drei weiteren Kohlenstoffatomen verknüpft sind und nur ein Wasserstoffatom besitzen (siehe Abbildung 3-22). Sie sind gegenüber abbauenden Umwelteinflüssen wie z.B. Einwirkung kurzwelliger Strahlung, Wärme und Klimafaktoren empfindlich. Daher müssen Polyethylene gegen den oxidativen Kettenabbau mit Stabilisatoren (wie Antioxidantien und UV-Absorber) geschützt werden (Domininghaus, 1976).

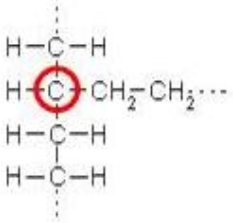


Abbildung 3-22: Strukturformel einer Verzweigung in PE (rot markiert ist das tertiäre Kohlenstoffatom)

Tabelle 3-2: Zusammenfassung wichtiger physikalischer Eigenschaften der drei wichtigsten Polyethylen-Vertreter

physikalische Eigenschaft	LDPE	HDPE	LLDPE
Dichte in g/cm^3	0,915-0,935	0,94-0,97	0,87-0,94
Schmelzpunkt in °C	130-145	130-145	45-125
Glastemperatur in °C	-100	-70	-
Kristallinität in %	40-50	60-80	10-50

Das unterschiedliche Verhalten der unterschiedlichen Polyethylen-Typen kann durch ihren molekularen Aufbau erklärt werden. Von großer Bedeutung hierfür sind die molare Masse und Kristallinität. Die Kristallinität hängt wiederum von der molaren Masse und dem Verzweigungsgrad ab. Je geringer die molare Masse und weniger die Polymerketten verzweigt sind, umso höher ist der kristalline Anteil im Polyethylen. Dass Kristallinität und Dichte in einer nahezu linearen Beziehung stehen zeigt auch Tabelle 3-2.

Die Molmassen konventioneller Polyethylene sind kleiner als 300.000 Da (Elias, 2001).

Sämtliche Polyethylen-Typen besitzen im Vergleich zu anderen Kunststoffen eine geringe Dichte. Sie zeichnen sich durch hohe chemische Beständigkeit, gute elektrische Isolationsfähigkeit und ein gutes Gleitverhalten aus, die mechanischen Eigenschaften sind jedoch nur mäßig. Sie weisen eine geringe Wasseraufnahme und Wasserdampfdurchlässigkeit auf, wogegen die Durchlässigkeit für Sauerstoff, Kohlendioxid und viele Geruchs- und Aromastoffe groß ist. Diese nimmt jedoch mit zunehmender Dichte ab (Baur, 2007). Je nach PE-Typ liegt die Dauereinsatztemperatur zwischen -60 °C bis 85 °C.

HDPE und LDPE finden hauptsächlich für Verpackungen (Filme, Folien, Flaschen) Verwendung, als Rohre und Kabelummantelungen dagegen in geringeren Umfang (Elias, 2001).

Polypropylen (PP) ist, wie PE, ein thermoplastischer Kunststoff, der durch Kettenpolymerisation von Propen hergestellt wird. Die Struktur der sich wiederholenden Monomereinheit ist in Abbildung 3-23 dargestellt. PP gehört ebenfalls zur Gruppe der Polyolefine, ist teilkristallin und unpolar. Seine Eigenschaften ähneln Polyethylen, PP ist jedoch etwas härter und wärmebeständiger. Polypropylen ist der am zweithäufigsten verwendete Standardkunststoff und wird häufig in Verpackungen verwendet.

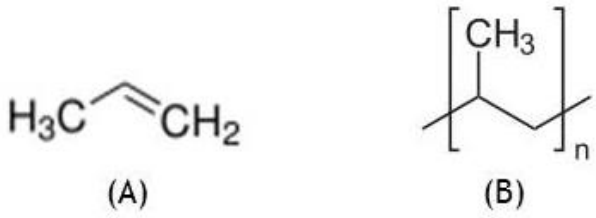


Abbildung 3-23: (A) Chemische Struktur des Monomeren Propen, (B) chemische Struktur der sich wiederholenden Einheit im Polypropylen

Tabelle 3-3: Zusammenfassung wichtiger physikalischer Eigenschaften von Polypropylen

physikalische Eigenschaft	PP-at	PP-st	PP-it
Dichte in g/cm^3	0,836-0,861	0,90	0,903
Schmelzpunkt in °C	-	161-186	185-220 170-200
Glastemperatur in °C	-10	-8	0
Kristallinität in %	amorph	30-40	40-60

Polypropylene verhalten sich im Lösungsverhalten und den elektrischen Eigenschaften sehr ähnlich zu den Polyethylenen. Die zusätzliche Methylgruppe führt zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und der thermischen Beständigkeit, die chemische Beständigkeit nimmt hingegen ab. Die Eigenschaften der Polypropylene hängen von der Molmassenverteilung und der molaren Masse, der Kristallinität und der Taktizität (vergleiche Abbildung 3-4, in welcher der Rest R ein Methylrest ist) ab. Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften können der Tabelle 3-3 entnommen werden.

PP hat eine Dichte zwischen 0,895 und 0,92 g/cm³ und stellt damit den Standardkunststoff mit der geringsten Dichte dar. Im Gegensatz zu Polyethylen ist der Unterschied der Dichte von kristallinen und amorphen Bereichen gering. Die Schmelztemperatur von Polypropylen ist höher als die von Polyethylen, ebenso wie zahlreiche mechanische Eigenschaften (Steifigkeit, Härte und Festigkeit).

Im Gegensatz zu PE führen die im Kettenmolekül vorhandenen tertiären Kohlenstoffatome zu stärkerer Oxidationsneigung bei erhöhten Temperaturen und bei Einwirkung von kurzwelliger Strahlung. Im Gegensatz zu PE, welches bei Sauerstoffeinwirkung vernetzt, wird PP in erster Linie abgebaut. PP muss daher wie PE mit Stabilisatoren geschützt werden (Domininghaus, 1976).

PP ist wegen seines unpolaren Charakters chemisch sehr beständig. Gegen wässrige Lösungen von Salzen, starken Säuren und Alkalien ist PP bis etwa 120 °C beständig. Hingegen wird PP von starken Oxidationsmitteln bereits bei Raumtemperatur angegriffen. Große Beständigkeit zeigen die hochkristallinen Typen gegenüber polaren organischen Lösemitteln, Alkoholen, Estern, Ketonen, Fetten und Ölen. Bei erhöhter Temperatur lässt sich PP in wenig polaren Lösungsmitteln (z.B. Xylol, Tetralin und Decalin) lösen. Die Wasseraufnahme und Wasserdurchlässigkeit von PP ist gering. Kohlendioxid sowie niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe und Chlorkohlenwasserstoffe diffundieren durch PP (Baur, 2007). Die Dauereinsatztemperatur liegt bei maximal 100 °C, weshalb daraus auch hitzebeständige, mikrowellengeeignete Gefäße hergestellt werden. Kurzzeitig kann PP auch auf 140 °C erhitzt werden, aufgrund dessen es auch Einsatz in Kaffeemaschinen und Wasserkochern findet.

PP findet in der Lebensmittelindustrie, im Haushalt und in der Verpackungstechnik weitverbreiteten Einsatz: Becher (z.B. für Milchprodukte), Flaschenverschlüsse, Innenteile für Geschirrspülmaschinen, für kochfeste Folien, wiederverwendbare Behälter, Thermotransportboxen bzw. Warmhaltebehälter (in Form von geschäumtem/expandiertem PP, EPP), Verpackungsteile, Trinkhalme, Klebefolie, etc.

3.1.5.2 Analytik und Migration

Oligomere aus Polyolefinen, wie Polyethylen und Polypropylen bestehen vorwiegend aus gesättigten Kohlenwasserstoffen, meist mit verzweigten Ketten und als Gemisch einer großen Zahl von Isomeren, welche während der Polymerisation als Nebenprodukte entstehen und in Lebensmittel und Lebensmittelsimulanzien migrieren können. Diese Oligomere werden im Zusammenhang mit der Mineralölproblematik bei (Alt-)Papierverpackungen auch als Polyolefin Oligomeric Saturated Hydrocarbons (POSH) bezeichnet und sind in ihrer chemischen Struktur den Mineral oil saturated hydrocarbons (MOSH) identisch (Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), Kantonales Labor Zürich).

Die Oligomere aus den Polyethylenen verhalten sich analog zu den in Abbildung 3-21 dargestellten Strukturen der eigentlichen Polymere. Oligomere aus HDPE bestehen vorwiegend aus nicht verzweigten n-Alkanen mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen. LDPE ist vorwiegend verzweigt, das zeigt sich auch in den Oligomeren, die vor allem einen unaufgelösten „Haufen“ bilden, auf dem größere oder kleinere n-Alkane und weitere Signale stehen. Oligomere aus LLDPE sind immer verzweigt und bestehen aus Ethylen und dem Comonomer (vergleiche Abbildung 3-24) (Biedermann-Brem, 2012).

Oligomere aus Polypropylenen bilden charakteristische aufgelöste Peakgruppen bzw. unaufgelöste Peakhaufen mit Abständen, die auf die Monomereinheit Propen zurückgehen und drei Kohlenstoffatomen entsprechen (siehe Abbildung 3-24) (Biedermann-Brem, 2012). Aufgrund des Methylrests, welcher mit jedem Monomer eingefügt wird, besitzen die PP Oligomere eine stark verzweigte Struktur. Greenwood (Greenwood, 2006) untersuchte Extrakte von isotaktischem PP mittels GC/MS und identifizierte dabei ein komplexes Muster an Oligomeren. Abbildung 3-25 zeigt die möglichen Stellungsisomere und erklärt zusammen mit ungesättigten Verbindungen die Vielzahl an Peaks pro Gruppe.

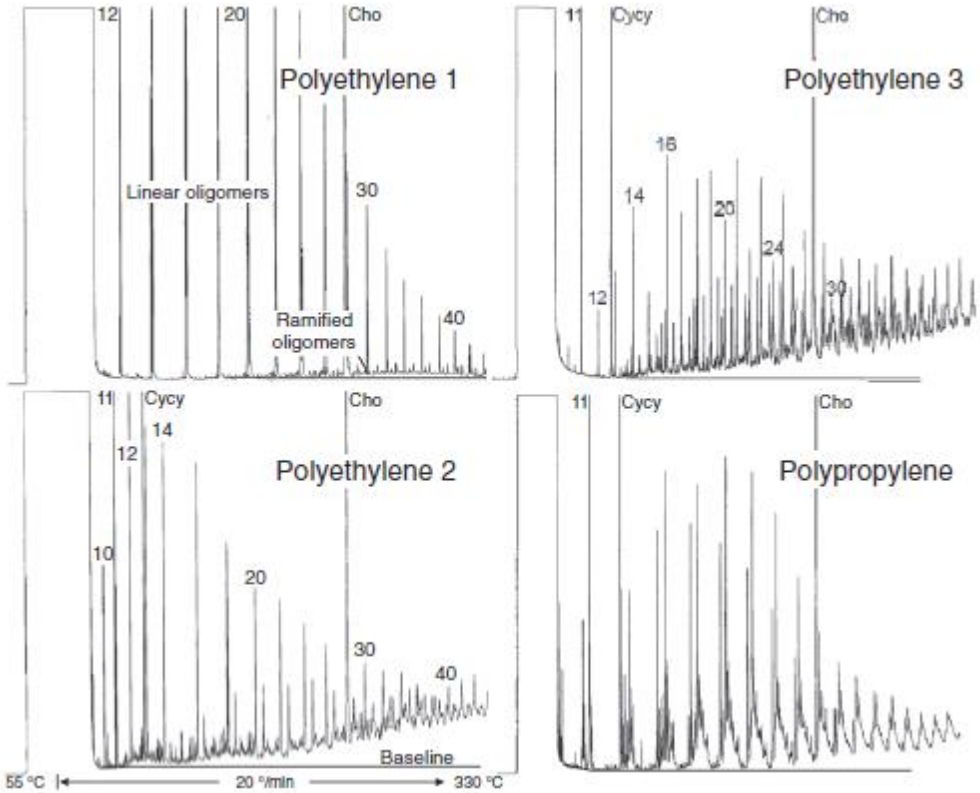


Abbildung 3-24: Charakteristischer „Fingerprint“ der Oligomere aus HDPE (Polyethylene 1), LDPE (Polyethylene 2), LLDPE (Polyethylene 3) und PP (Polypropylene) (Biedermann-Brem, 2012)

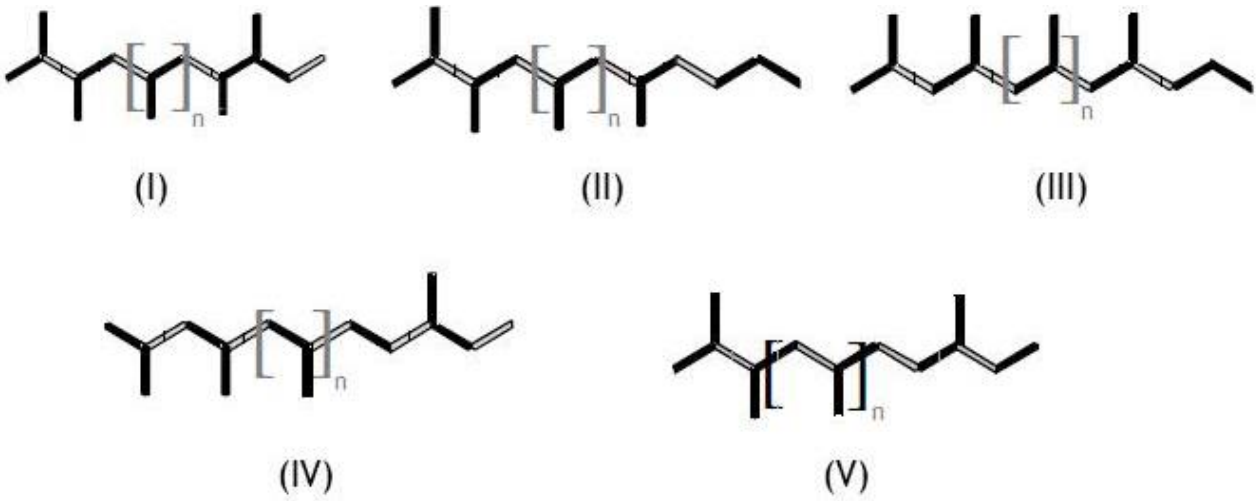


Abbildung 3-25: Strukturen I-V (mit n ≥ 0; z.B. n = 3 für das Oligomer C21) zeigt die von Greenwood (2006) mittels Massenspektren identifizierten Strukturen aus PP

Kasprick et al. (2011) untersuchten fetthaltige Lebensmittel und deren Verpackungen auf PE- und PP-Oligomere. Es wurde unter anderem ein pasteurisiertes Pesto (23 % Öl) in einem PA/PE-Beutel und in Öl eingelegte Paprika (50 % Öl) in einem PP- Becher analysiert. Beide Lebensmittel wiesen Oligomerverteilungen auf, welche dem PA/PE-Beutel bzw. dem PP-Becher entsprachen. Die entsprechenden Gehalte der Oligomere lagen deutlich über 0,6 mg/kg Lebensmittel. Fettreiche Lebensmittel, welche in der Verpackung pasteurisiert bzw. sterilisiert wurden, stellen den „worst-case“ dar.

Biedermann-Brem et al. (2012) untersuchten trockene Lebensmittel wie Cornflakes, Reis, Leinsamen und Säuglingsmilchnahrung, welche in PE-, PP- oder PE/PP-Beuteln ohne Umkarton verpackt waren. Es konnte jeweils ein Übergang von den entsprechenden Oligomeren detektiert werden.

Des Weiteren untersuchten sie feuchte bzw. fettige Lebensmittel, bei denen auch höhermolekulare Oligomere übergehen können. So konnte etwa in einem Pesto mit einem Fettgehalt von 49 % ein Übergang der Oligomere C16-C35 mit 25 mg/kg Lebensmittel gemessen werden.

Die Oligomere aus Polyolefinen sind strukturell ähnlich bzw. entsprechen der MOSH-Fraktion aus Mineralölen, welche sich unter anderem im menschlichen Körper anreichern können (BfR, 2009).

3.1.6 Polystyrol

3.1.6.1 Allgemeines: Herstellung und Eigenschaften

Polystyrole (PS) sind aus chemischer Sicht Polyvinylbenzole (siehe Abbildung 3-26), bei denen in der Regel die Phenylgruppen zufällig entlang der Kette verteilt sind. Dies führt dazu, dass sich keine kristallinen Bereiche ausbilden können. Daher handelt es sich um amorphe Thermoplaste. PS gehört zu den wichtigsten Kunststoffen für Konsumgüter.

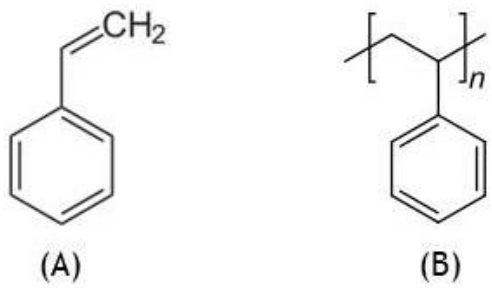


Abbildung 3-26: (A) Chemische Struktur des Monomeren Styrol, (B) chemische Struktur der sich wiederholenden Einheit im Polystyrol

Festes amorphes Polystyrol ist glasklar, hart und schlagempfindlich. Wegen seiner geringen Wärmebeständigkeit, liegt die kurzzeitige maximale Gebrauchstemperatur zwischen 75 und 90 °C, die langzeitige zwischen 60 und 80 °C. Ab einer Temperatur von 55 °C setzt eine Beschleunigung der Alterung ein. Taktizität beschreibt bei PS, inwieweit die Phenylgruppe in der Polymerkette gleichmäßig ausgerichtet (angeordnet) ist. Die Taktizität hat starke Auswirkungen auf die Eigenschaften des Kunststoffs. Standard-Polystyrol ist ataktisch (vergleiche Tabelle 3-4, in welcher der Rest R ein Phenylrest ist). Ataktisches PS besitzt keine Schmelztemperatur und liegt als amorpher Feststoff vor. Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften können der Tabelle 3-4 entnommen werden. Ataktisches PS ist ein kostengünstiger Kunststoff mit großem Marktanteil.

Tabelle 3-4: Zusammenfassung wichtiger physikalischer Eigenschaften von Polystyrolen

physikalische Eigenschaft	PS-at	PS-st	PS-it
Dichte in g/cm^3	1,04-1,09		
Schmelzpunkt in °C	-	270	240
Glastemperatur in °C	100	100	100
Kristallinität	amorph	teilkristallin	teilkristallin

PS ist unempfindlich gegen Feuchtigkeit und beständig gegen Salzlösungen, Laugen und nichtoxidierende Säuren. Ester, Ketone, aromatische und chlorierte Kohlenwasserstoffe wirken als Lösemittel und die Lösungen sind als Kleblacke verwendbar. PS ist UV-empfindlich. Unter Lichteinwirkung versprödet PS relativ schnell und neigt zur Spannungsrissbildung. Bei der Photooxidation von PS entstehen zahlreiche Zersetzungsprodukte (z.B. Hydroperoxide, Hydroxyl- und Carbonylverbindungen, aliphatische und aromatische Ketone, Peroxyester, flüchtige Verbindungen wie Benzaldehyd und Acetophenon).

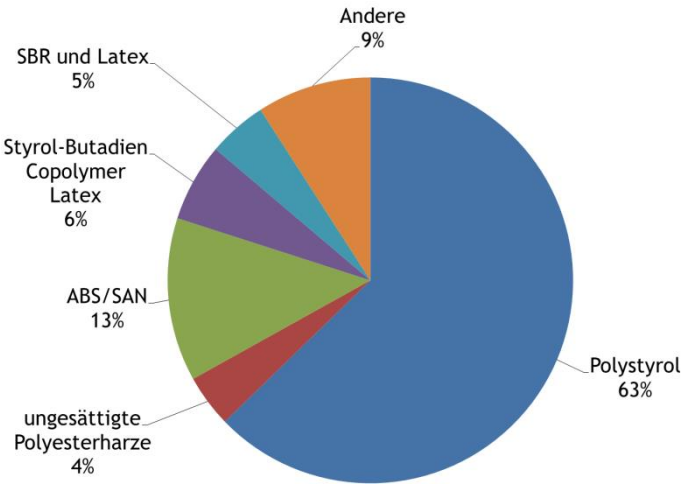


Abbildung 3-27: Prozentuale Verteilung der verschiedenen Polystyrol-Typen, weltweite Gesamtproduktion 17912 Tausend Tonnen im Jahr 1998 (WHO, 2002)

Modifikationen mit Kautschuk (HIPS, High Impact Polystyrene) sind zwar in ihrer Steifigkeit reduziert, haben dafür jedoch insbesondere bei niedrigen Temperaturen eine erhöhte Schlagfestigkeit. Die mangelnde Schlagfestigkeit und geringe chemische Beständigkeit des Polystyrols führte zu einer Reihe weiterer Modifikationen und Copolymere (Abts, 2016) (Verteilung siehe Abbildung 3-27). Gegenüber ataktischem PS zeichnen sich Copolymere von Styrol mit Acrylnitril (SAN) durch erhöhte Wärmeformbeständigkeit aus. Pfropfcopolymere aus Styrol, Butadien und Acrylnitril (ABS) sind schlagzähe Polymere. Blockcopolymere aus Styrol mit Butadien (SBS) sind im Gegensatz zu ABS glasklare, schlagzähe thermoplastische Polystyrole.
Geschäumtes Polystyrol ist weiß und undurchsichtig. Es hat im Vergleich zu festem Polystyrol eine geringere mechanische Festigkeit, aber eine höhere Elastizität.

Standard-PS findet hauptsächlich für kurzlebige, nicht technische Einsatzgebiete wie Einwegverpackungen für Lebensmittel, Pharmazeutika und Kosmetika Anwendung, so z.B. für Einwegtrinkbecher, Einmalbesteck, aber auch Joghurtbecher, Verpackungen für Honig, Kaffeesahne, Gebäck und Süßwaren.
Als geschäumtes/ expandiertes Polystyrol (EPS) findet es Einsatz für die Herstellung von Unterlagen, Schalen und Behältern für Fisch, Fleisch, Obst, Gemüse oder zur Mitnahme von Speisen in Restaurants und Imbissen.

3.1.6.2 Analytik und Migration

Aufgrund des relativ kostengünstigen Herstellungsprozesses sind Verpackungen aus PS weitverbreitet. Zurückgebliebene niedermolekulare Substanzen wie das verwendete Monomer Styrol und dessen Oligomere können in Lebensmittel migrieren.
Das Monomer Styrol hat beim Einatmen bekannte toxische Eigenschaften auf das zentrale Nervensystem und neurobiologische Effekte. Gentoxische Effekte wurden bei Humanzellen in vitro beobachtet. Hinsichtlich der krebserzeugenden Wirkung von Styrol beim Menschen schätzt die Internationale Krebsforschungsagentur (International Agency for Research on Cancer, IARC) Styrol 2002 als "möglicherweise krebserregend" ein. Derzeit hat die USEPA keine Klassifikation für

die Karzinogenität in ihrem „Integrated Risk Information System (IRIS)“ beschrieben. Vor wenigen Jahren wurde durch das National Toxicology Panel (NTP) Styrol als „möglicherweise krebserregend für Menschen“ eingestuft. Auf Grundlage dieser Klassifikationen des NTP von Styrol führt die Food and Drug Administration (FDA) eine Aktualisierung und Neubewertung der Styrolkonzentrationen in den Bedarfsgegenständen und in Lebensmitteln, welche in PS verpackt sind, durch (Genualdi et al., 2014).
Aufgrund der widersprüchlichen Berichte über die Andeutung möglicher östrogener Effekte der Styroldimere und –trimere (siehe Abbildung 3-28) wurden sie einer genauen Überprüfung unterzogen. Zurzeit ist unklar, in welchen Raten der Übergang der Styroldimere und –trimere aus der Verpackung ins Lebensmittel stattfindet (Genualdi et al., 2014).

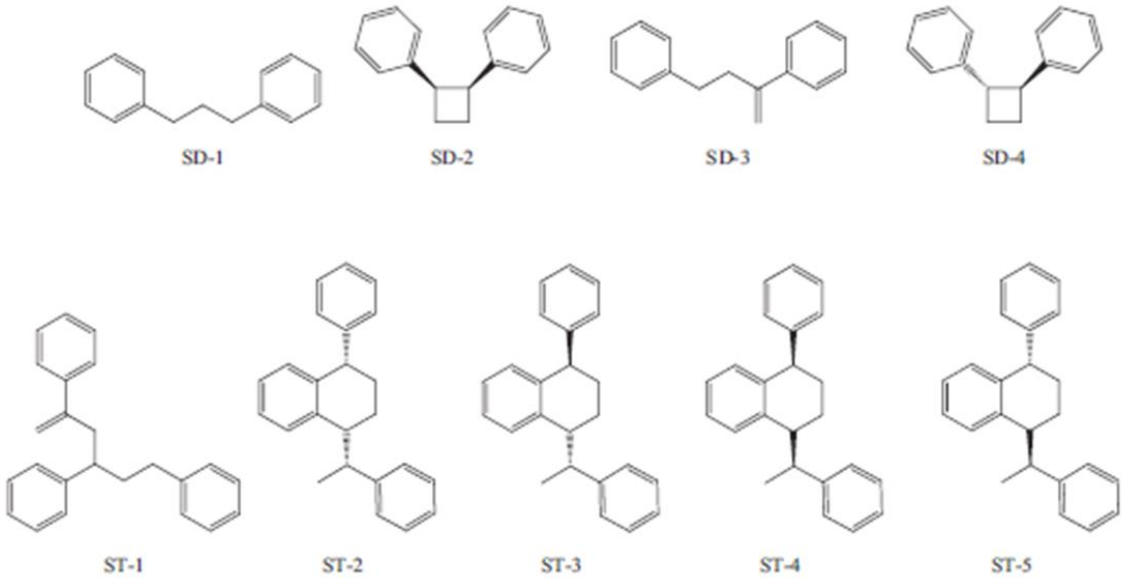


Abbildung 3-28: Chemische Strukturformeln der Styroldimer (SD-1-4) und der Styroltrimere (ST-1-5) (Nakai, 2014)

In einer Stellungnahme des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR) aus dem Jahr 2016 über mögliche gesundheitliche Risiken durch Styrol-Oligomere kommt das Institut zu dem Ergebnis, dass die von der amtlichen Lebensmittelüberwachung gemessenen 51 µg Styroldimere/-trimere pro kg Lebensmittel kein Gesundheitsrisiko darstellen. Dieser maximale Summenwert für Dimere und Trimere wurde bei einer Kunststofftasse erreicht, welche 2 Stunden bei 70 °C mit 50 % Ethanol getestet wurde.
In der EU wird das Styrol-Monomere in der Verordnung EU 10/2011 geregelt und unterliegt dem Globalmigrationsgrenzwert von 60 mg/kg Lebensmittel.
In einer Untersuchung von einer PS-Milchverpackungen konnte Abrantes (1993) 13 mg/kg des Monomeren Styrol und 43 mg/kg Styroldimere detektieren.
Genualdi et al. berichten 2014 über das Vorkommen von Dimeren und Trimeren in verschiedenen Bedarfsgegenständen. Das Styrolmonomer war mit bis zu 3100 mg/kg, die Styroldimeren 130 und 2900 mg/kg und die Styroltrimere zwischen 220 und 16.000 mg/kg enthalten. Auch Kawamura et al. (1998a) berichteten schon über das Vorkommen von Styroldimeren und Styroltrimeren, welche in ähnlichen Bereichen lagen, mit 90 – 1300 mg/kg bzw. 650 – 20770 mg/kg in verschiedenen Bedarfsgegenständen aus Polystyrol für den Lebensmittelkontakt. High-impact Polystyrol (HIPS)

gibt bei Migrationsuntersuchungen größere Mengen an Dimeren und Trimeren ab als Standardpolystyrol.

Genualdi et al. (2014) berichten weiter über den Styrolgehalt in Lebensmitteln, welche in PS verpackt waren (z.B. Joghurt, Nudelsuppe, rohes Huhn), sie fanden Werte zwischen 2,6 und 163 µg/kg. Zum Teil gleiche Lebensmittel wurden bereits früher von Gilbert & Startin (1983), Heikes et al. (1995) und Fleming-Jones & Smith (2003) untersucht, wobei die Werte für das Styrolmonomere in ähnlichen Bereichen lagen.

Untersuchungen von Genualdi et al. 2014 deuten mit Mengen < 5 µg/kg Lebensmittel auf eine geringe Migration der Dimere (rohes Huhn, Joghurt, Schokolade) hin, die Konzentration der Trimere lag in allen Fällen unterhalb der Bestimmungsgrenze von 2 µg/kg Lebensmittel. Kawamura et al. (1998b) berichten von Untersuchungen von instant Nudeln, welche in HIPS Becher verpackt waren. Die Summe der Trimere lag in allen Suppenproben unter 65 µg/kg Lebensmittel, Dimere konnten in keiner Probe oberhalb der Bestimmungsgrenze von 5 µg/kg Lebensmittel bestimmt werden.

3.2 Arbeitsschritt 2 (AS 2)

In AS2 wurden Vorversuche mit den von den Mitgliedern des Projektbegleitenden Ausschusses zur Verfügung gestellten Proben durchgeführt. Die Folien wurden jeweils einer Migration mit dem „worst case“-Lebensmittelsimulanz Ethanol 95% bei den Bedingungen 10 Tage/60°C unterzogen und die erhaltenen Migrationslösungen gescreent, um die Migranten zu bestimmen, die in den Kinetik-Experimenten spezifisch gemessen werden sollen. Weiterhin sollten mit Hilfe dieser Versuche sinnvolle Kinetikzeitpunkte ermittelt werden.

3.2.1 Herstellung der Migrationslösungen und Screening

Für die Migrationsuntersuchungen wurden die zu untersuchenden Proben in Migrationszellen gespannt und mit dem Lebensmittelsimulanz Ethanol 95% bedeckt. Die Proben wurden anschließend für 10 Tage bei 60°C gelagert, die jeweiligen Migrationslösungen aufgearbeitet und nach Zugabe eines Alkanstandards (Tridecan) am Gaschromatographen mit gekoppeltem Massenspektrometer (GC/MS) und am Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor (GC/FID) analysiert.

Die Quantifizierung der Migranten erfolgte semiquantitativ über den zugegebenen Alkanstandard.

Anhand der GC-Chromatogramme soll ermittelt werden, welche der nachgewiesenen Substanzen möglicherweise in relevanten Mengen auf reale Lebensmittel übergehen könnten.

Nachfolgend sind beispielhaft das GC-MS-Chromatogramm der Probe 2 (PP) und die Ergebnistabelle mit der qualitativen und semiquantitativen Auswertung des Screenings dargestellt.

3.2.1.1 Probe 2 (PP)

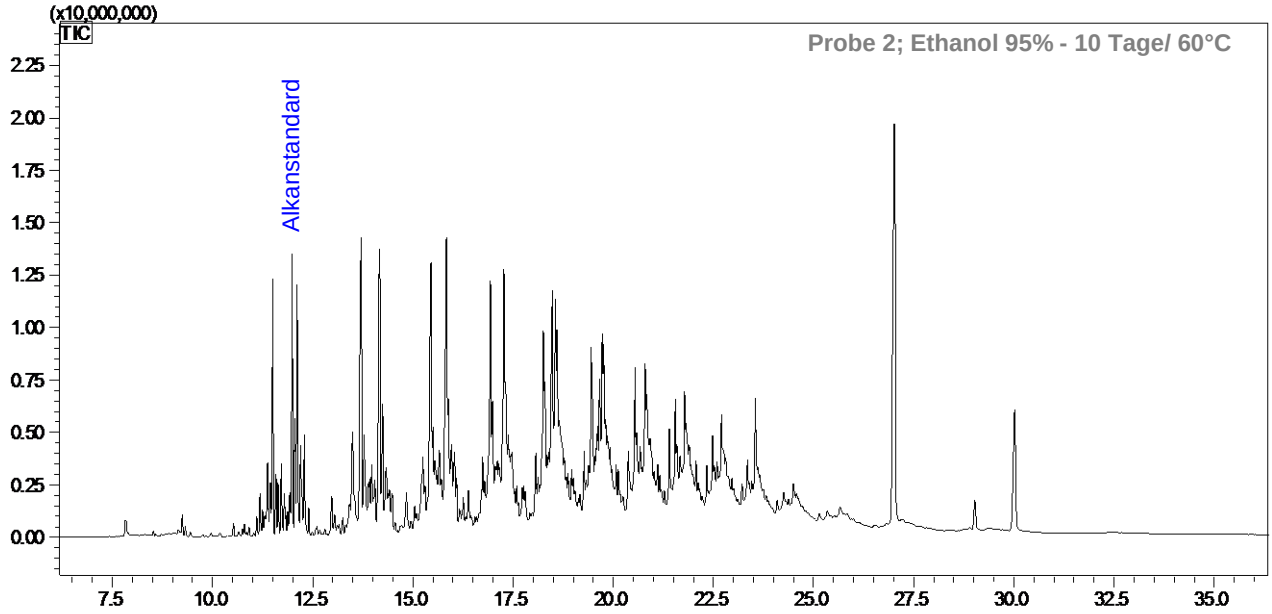


Abbildung 3-29: GC-MS-Chromatogramm des 95Et-Migrats nach 10 Tagen bei 60°C von Probe 2 (PP)

In der Screening-Tabelle werden keine aliphatischen Kohlenwasserstoffe bzw. Alkohole genannt.

Tabelle 3-5: Auswertung des Screenings der Migrationslösung von Probe 2 (PP)

Verbindung	Rt-MS	Ergebnis	
	[min.]	[µg/dm²]	[µg/kg] [1)]
Alkanstandard (Tridecan)	12,0	41,8	251
2,4-Ditert-Butylphenol (Abbau Irgafos 168)	15,5	13,9	83
Palmitinsäure	18,5	57,3	344
Aliphat. Kohlenwasserstoff + Ethyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl)propionat (=Abbau Irganox 1010/1076 oder 1135)	19,4	8,4	50
Stearinsäure	19,7	21,9	131
Erucasäureamid	23,5	20,0	120
Irgafos 168	27,0	135,1	810
Irganox 1076	29,0	7,8	47
Irgafos 168ox	30,0	48,1	288

[1)] EU-Konvention: 6 dm² Packstoff sind in Kontakt mit 1 kg Lebensmittel.

Es konnten eine Reihe an aliphatischen Kohlenwasserstoff-Verbindungen bzw. Alkoholen, welche Abbauprodukte des Kunststoffes darstellen, detektiert werden. Es handelt sich dabei größtenteils um Oligomere des Polyolefins.

3.3 Arbeitsschritt 3 (AS 3)

Ziel des AS 3 ist es, die Migranten aus AS 2 in Lebensmittelsimulanzien spezifisch zu bestimmen und Kinetik-Experimente durchzuführen, soweit möglich. Alternativ, falls eine spezifische Messung nicht möglich ist, soll semiquantitativ gemessen werden. Die experimentellen Arbeiten dieses Arbeitsschritts führten nur ausschließlich bei der Probe 2 (PP) zum Erfolg. Die übrigen Proben waren für diese Untersuchungen aufgrund ihrer Beschaffenheit ungeeignet. Die Ergebnisse für die Probe 2 (PP) sind in den nachfolgenden Abbildungen zusammengefasst.

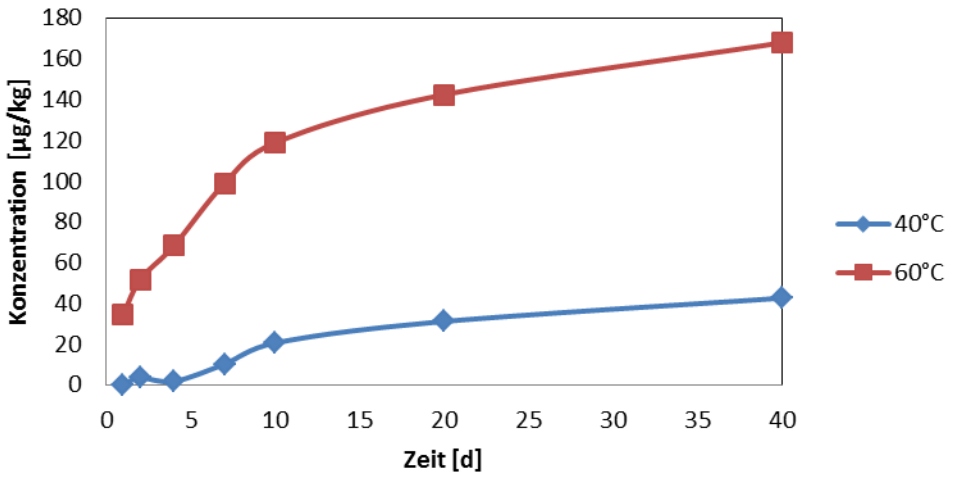


Abbildung 3-30: Migrationskinetik bei 40 und 60 °C in Ethanol 95% am Beispiel des Antioxidans 2,4-Di-tert.-butylphenol aus der Probe 2 (PP)

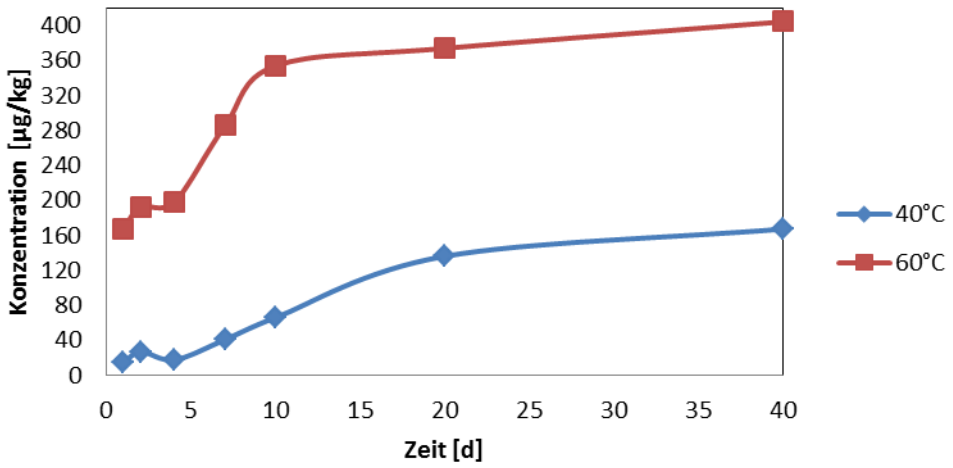


Abbildung 3-31: Migrationskinetik bei 40 und 60 °C in Ethanol 95 % am Beispiel des Antioxidans Erucasäureamid aus der Probe 2 (PP)

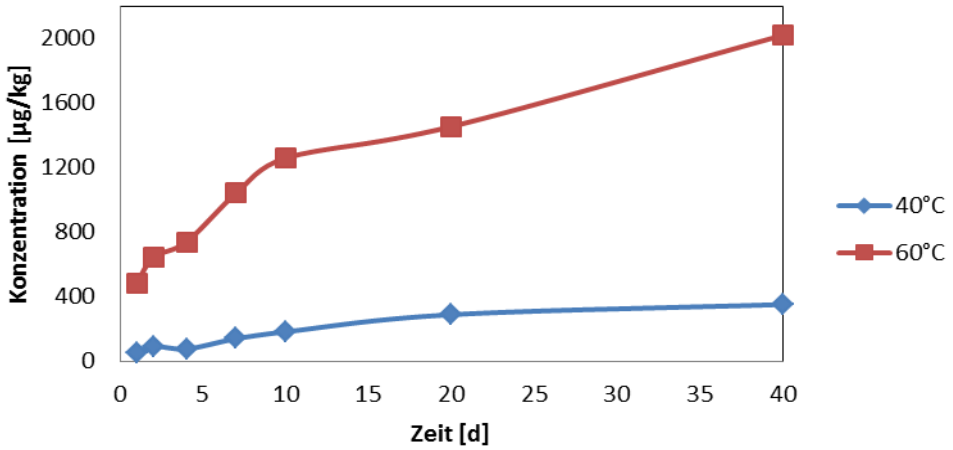


Abbildung 3-32: Migrationskinetik bei 40 und 60 °C in Ethanol 95 % am Beispiel des Antioxidans Irgafos 168 aus der Probe 2 (PP)

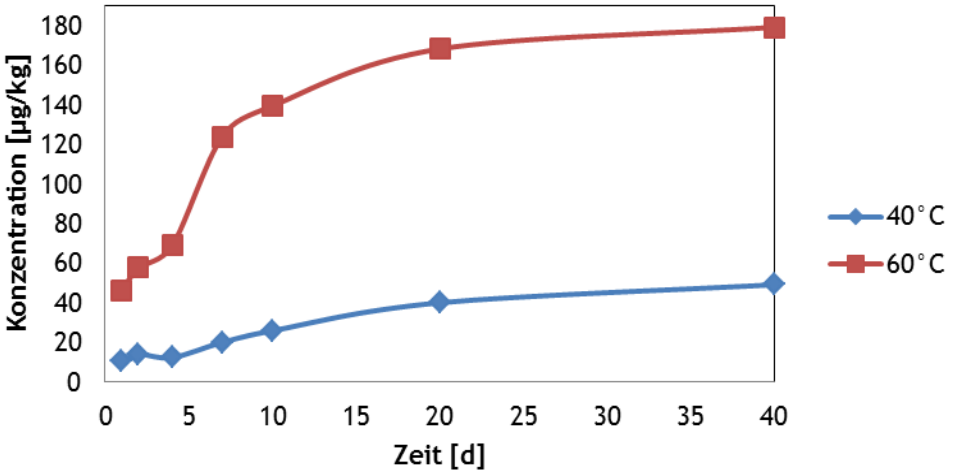


Abbildung 3-33: Migrationskinetik bei 40 und 60 °C in Ethanol 95 % am Beispiel des Antioxidans Irganox 1076 aus der Probe 2 (PP)

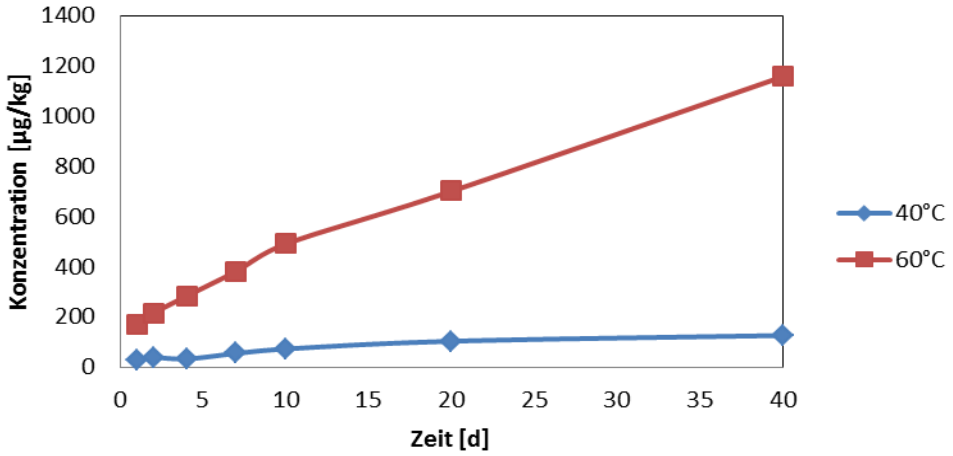


Abbildung 3-34: Migrationskinetik bei 40 und 60 °C in Ethanol 95 % am Beispiel des Antioxidans Irgafos 168ox aus der Probe 2 (PP)

3.4 Arbeitsschritt 4 (AS 4)

3.4.1 Polyolefine und Polystyrol

In AS 4 soll eine Summenmethode zur Detektion von Oligomeren mit Molekülmassen von <1000 Da aus den in AS 2 untersuchten Kunststoffmaterialien entwickelt werden.

Es wurde zunächst versucht, alle Oligomere mit Hilfe einer Hochtemperatur-GC-Methode an einer speziellen Hochtemperatur-GC-Säule zu bestimmen. Hierfür wurde bereits ein GC-On-Column-Injektor angeschafft und in Betrieb genommen.

Unter der HTGC versteht man Trennungen mit Endtemperaturen über 340 °C. In der „Normal“-GC (Endtemperaturen kleiner 340°C) sind eine Vielzahl an stationären Phasen verfügbar und verschiedene Injektions- und Detektionssysteme benutzbar. In der HTGC ist die Zahl der verfügbaren stationären Phasen deutlich kleiner und es werden unter anderem spezielle Injektionstechniken benötigt.

Eines der ersten Einsatzgebiete der HTGC war die Petrochemie. Für die Charakterisierung der höher siedenden Erdölfraktionen war die „Normal“-GC nicht mehr ausreichend. Eine der anspruchsvollsten Anwendungen der HTGC in der Petrochemie stellt die sogenannte „simulated distillation“ bzw. SimDist-Methode dar. Bei der SimDist-GC werden die Probenbestandteile in der Reihenfolge ihrer Siedepunkte eluiert und mittels FID detektiert. Die chromatographischen Retentionszeiten werden in die Siedepunkte umgerechnet, wobei n-Alkane mit bekanntem Siedepunkt zur Kalibrierung dienen. HTGC SimDist-Methoden decken den Siedepunktbereich von 35 bis 750 °C ab, was den Siedepunkten der n-Alkane von C5 bis C120 entspricht. Um eine vollständige Elution aller Komponenten in Reihenfolge ihrer Siedepunkte zu erreichen, wird die SimDist-GC mit dünnen Filmen einer unpolaren stationären Phase durchgeführt (Kaal & Janssen, 2007).

Da es sich bei Oligomeren aus HDPE um n-Alkane und bei PP um verzweigte Alkane handelt, wurde in Anlehnung an die HTGC SimDist-Methoden eine entsprechende HTGC-Methode entwickelt.

Wie aus Abbildung 3-35 ersichtlich wird, ist es mit dieser Methode möglich, Kohlenwasserstoffe mit einer Kettenlänge größer C70 zu erfassen, wobei C70 einem Molekulargewicht von 982 Da entspricht.

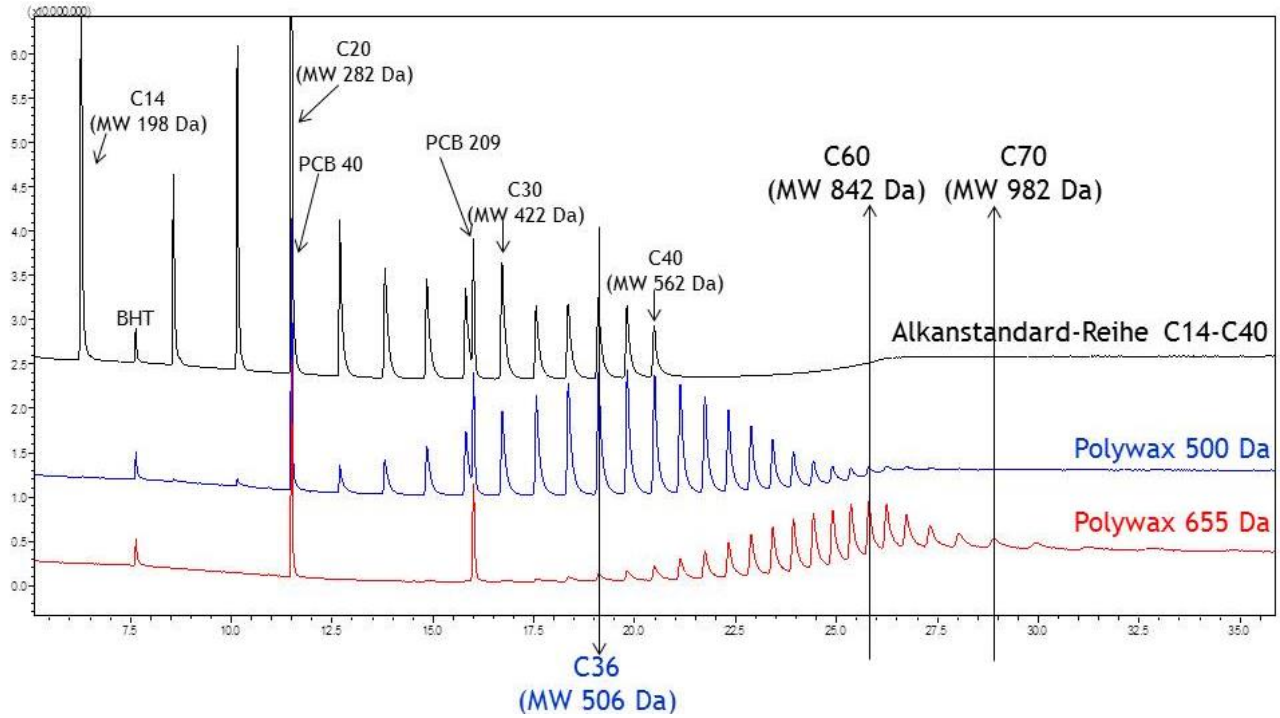


Abbildung 3-35: HTGC-MS-Chromatogramm einer Alkan-Standardreihe mit zwei polymeren hochmolekularen Kohlenwasserstoff-Wachsstandards und der Molekulargewichts-zuordnung

Im Rahmen der Methodenentwicklung zeigte sich, dass mit der entwickelten Hochtemperatur-GC-Methode Polyolefine- und PS-Oligomere bestimmt werden können. Die Hochtemperatur-GC-Methode steht inzwischen sowohl für das GC/MS wie auch für das GC/FID zur Verfügung.

Die Abbildung 3-36 zeigt die Abhängigkeit der Löslichkeit der hochmolekularen Alkane vom Lösungsmittel. Alkane größer einer Kohlenstoffanzahl von etwa C50 (Molekulargewicht 702 Da) lösen sich in höheren Konzentrationen nur noch in Toluol.

Die Abbildung 3-37 zeigt Hochtemperatur-GC-MS-Chromatogramme der Probe 2 (PP) bei unterschiedlichen Temperatur/Zeit-Bedingungen; es ist ersichtlich, dass bei hohen Temperaturen Kohlenwasserstoffe bis bzw. sogar größer 1000 Da migrieren und diese mit der entwickelten Methode erfasst werden können.

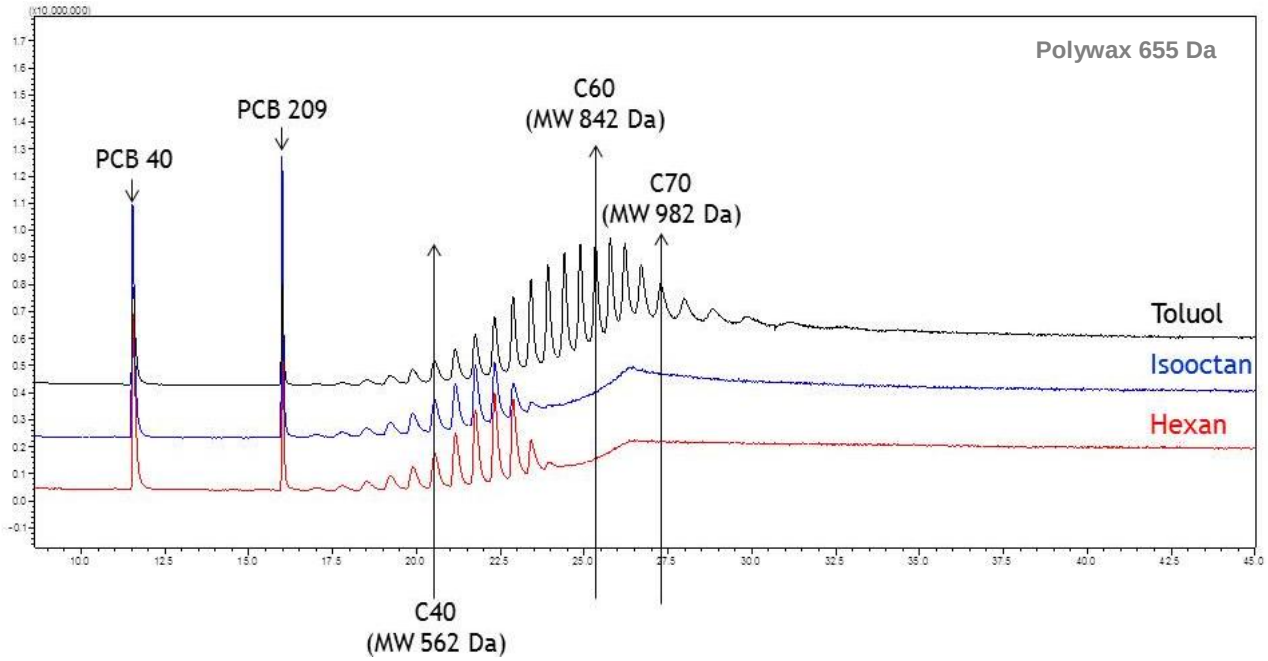


Abbildung 3-36: HTGC-MS-Chromatogramm des Polywax 655 Da in Toluol, Isooctan und n-Hexan zum Vergleich der Löslichkeiten

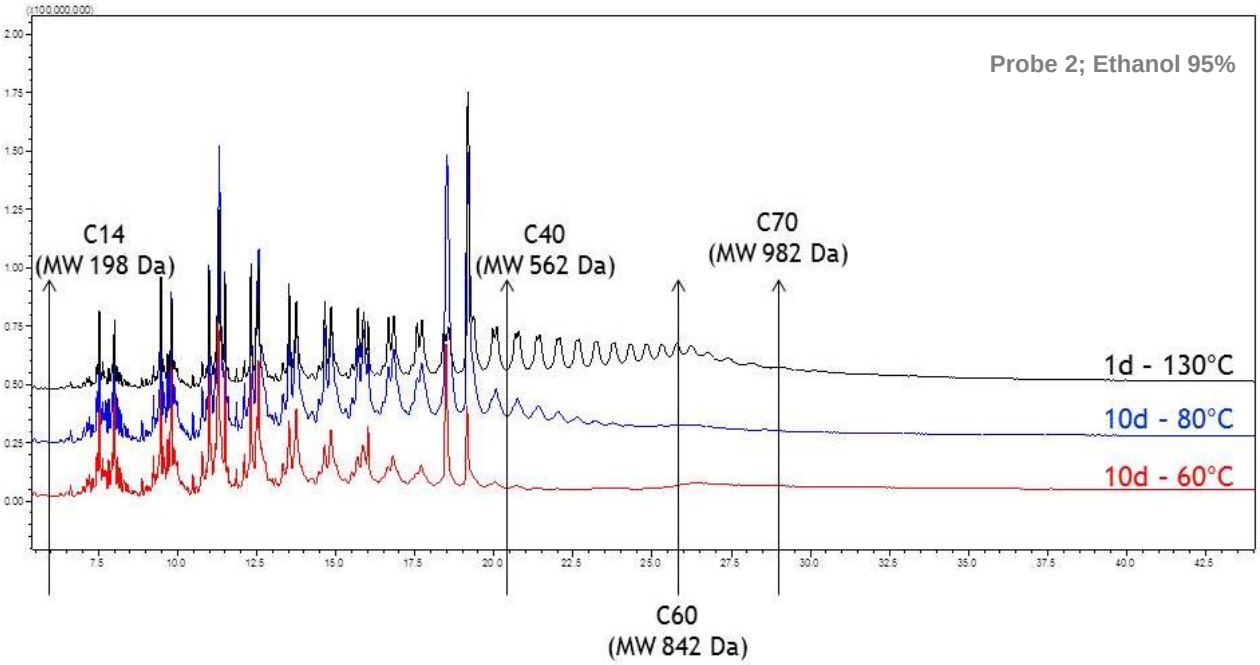


Abbildung 3-37: HTGC-MS-Chromatogramm der Probe 2 (PP) bei unterschiedlichen Temperatur/Zeit-Bedingungen mit der Molekulargewichtszuordnung

Ein großes Problem für die Routineanalytik stellt die in Abbildung 3-38 dargestellte Diskriminierung der höhermolekularen n-Alkane dar. Dieses Problem beschreibt auch Philp et al. (1995); der Unterschied zwischen der Fläche des C30 und der Fläche des C60 beträgt etwa $^{1}/_{3}$.

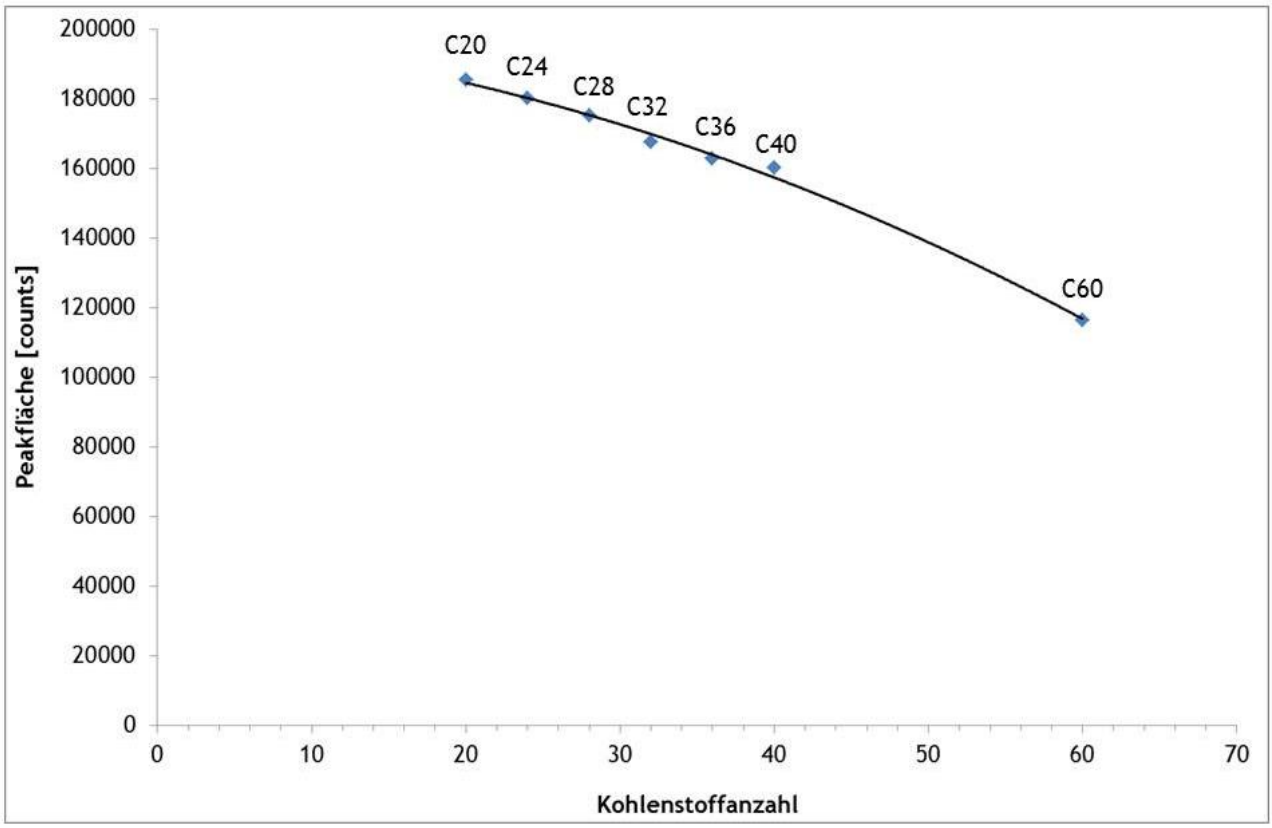


Abbildung 3-38: Peakflächen verschiedener n-Alkane, normiert auf eine Konzentration von 10 ppm auf einer Biodiesel MXT GC-Säule

Verursacht wird die Diskriminierung der höher molekularen n-Alkane unter anderem durch die erschwerte Elution von der GC-Säule bei einer Maximaltemperatur von 430°C aufgrund ihrer hohen Siedepunkte. Die Beziehung zwischen der Kohlenstoffanzahl (dem Molekulargewicht) der n-Alkane und Siede- bzw. Schmelzpunkt zeigt die Abbildung 3-39. Die Siedepunkte der n-Alkane nehmen ab etwa C50 nur noch langsam zu. Dabei gilt es zu beachten, dass die Siedepunkte unter konstanten Bedingungen gemessen wurden und in der HTGC immer ein konstanter Heliumfluss vorhanden ist, welcher das Verhalten der Siedepunkte der n-Alkane beeinflusst. Es ist unbekannt, welche GC-Ofentemperatur den Siedepunkten der höher molekularen n-Alkane entspricht. Daraus folgt, dass die Konzentrationen der höher molekularen n-Alkane durch die HTGC unterschätzt werden.

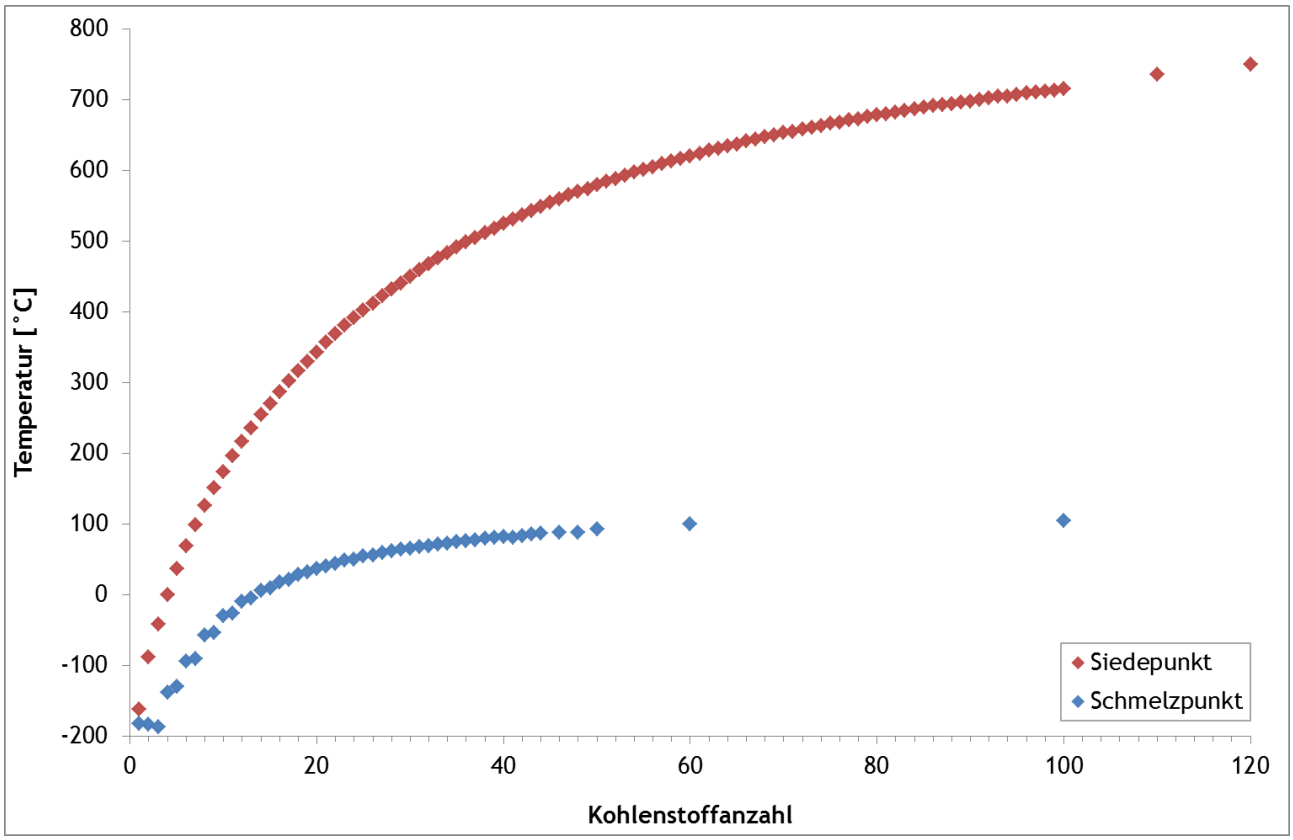


Abbildung 3-39: Schmelz- und Siedepunkte der n-Alkane aufgetragen nach der Kohlenstoffanzahl

Für die Kinetikexperimente spielt dieses Problem insofern keine Rolle, dass sowohl der $c_{P,0}$ als auch die jeweiligen Zeitpunkte durch den gleichen Fehler beeinflusst werden und dieser in Summe somit wegfällt.

Die Zuordnung der Retentionszeiten und damit die Identifizierung der Analyten aus HDPE wurde mittels Standards aus den geradzahligen Kohlenwasserstoffen C14 bis C40 und dem C60 durchgeführt (siehe Abbildung 3-40). Das Chromatogramm des Polywax 655 zeigt im Bereich C40-C60 und >C60 Peaks, welche weiteren geradzahligen n-Alkanen entsprechen, die durch die Addition von Ethen (C2) entstehen.

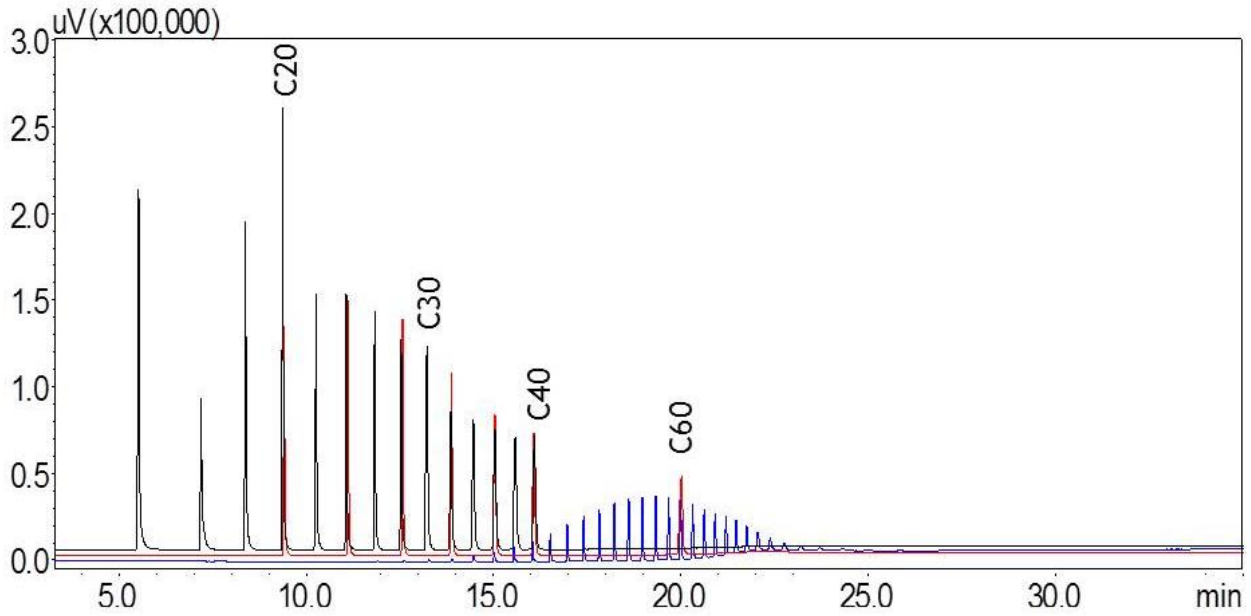


Abbildung 3-40: Übereinander gelegte GC/FID-Chromatogramme auf einer Biodiesel MXT GC-Säule eines Standards geradzahliger n-Alkane C14-C40 (schwarz), eines Standards mit C60 (rot) und einem Standard des Polywax 655 (blau)

Die Retentionszeiten der n-Alkane können mathematisch über den Retentionsindex (Kovats-Index) I bestimmt werden. Die Kalibierung der Retentionszeiten wurde mit den Standards der geradzahligen n-Alkanen C14-C40 und C60 durchgeführt. Der Kovats-Index I für die n-Alkane ist definitionsgemäß die Anzahl der Kohlenstoffatome im n-Alkan multipilziert mit 100 (z.B. C12 entspricht $I = 1200$). Mit der Gleichung 3-2 können die Retentionszeiten für die n-Alkane zwischen C40-C60 und >C60 abgeschätzt werden. Diese Abschätzung ist in Abbildung 3-41 dargestellt.

$$I = 100 * \left[n + (N - n) * \frac{t_{r(unbekannt)} - t_{r(n)}}{t_{r(N)} - t_{r(n)}} \right]$$

Gleichung 3-2: Berechnung des Kovats-(Retentions-)Indexes $\boldsymbol{I}$ für temperaturprogrammierte GC, $\boldsymbol{n} =$ Anzahl der Kohlenstoffatome des kleineren n-Alkans, $\boldsymbol{N} =$ Anzahl der Kohlenstoffatome des größeren n-Alkans, $\boldsymbol{t_r} =$ Retentionszeit

Die Abbildung 3-41 zeigt auch den Vergleich zwischen den mathematisch hergeleiteten Retentionszeiten und den mit dem Polywax 655 tatsächlich gemessenen Retentionszeiten. Im Bereich von C40-C60 stimmen die Werte sehr gut überein, für n-Alkane >C60 ist die Unsicherheit aufgrund des für die Kalibrierung fehlenden höheren Alkans deutlich größer.

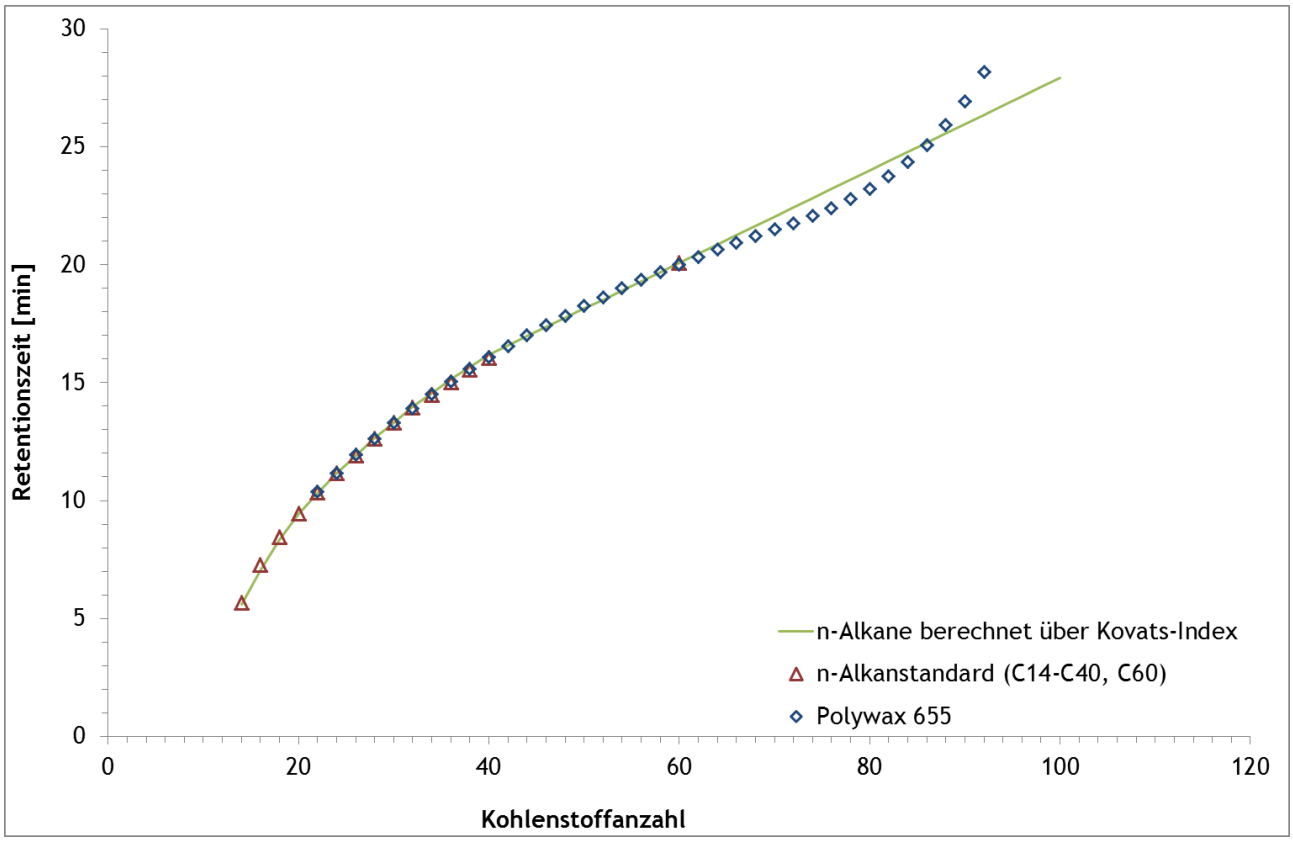


Abbildung 3-41: Mathematische Abschätzung der Retentionszeiten auf einer Biodiesel MXT GC-Säule für n-Alkane (grüne Linie), die Kalibrierung der Retentionszeiten erfolgte mit den geradzahligen n-Alkane C14-C40 und C60 (rote Dreiecke) und der Vergleich zu den berechneten Retentionszeiten mit dem Polywax 655 (blaue Rauten)

Verzweigte Alkane, wie sie im PP vorliegen, eluieren früher von der GC-Säule als die entsprechenden n-Alkane mit der gleichen Kohlenstoffanzahl. Das liegt daran, dass die Alkylierung in den verzweigten Alkanen das strukturelle Volumen verringert und somit auch die Wechselwirkungen mit der GC-Säulenphase (Greenwood et al., 2006). Je verzweigter ein Alkan im Vergleich zu seinem entsprechenden n-Alkan ist, umso früher eluiert es von der GC-Säule (Kissin, 1986). Das bedeutet, dass der Abstand der Retentionszeiten zwischen einem C18-PP-Oligomer und dem n-Alkan C18 noch relativ gering ist, aber z.B. bei C90 bereits einige Minuten ausmacht. Das zeigt auch die Abbildung 3-42 in welcher die relativen Retentionsfaktoren (RRF), also der Vergleich zwischen n-Alkanen und den verzweigten PP-Oligomeren gegen die Kohlenstoffanzahl, aufgetragen sind. Wie zu sehen ist, nehmen die RRF-Werte mit zunehmendem Molekulargewicht ab, was auf die zunehmende Verzweigung mit jedem weiteren hinzukommenden PP-Monomer (Propen) hindeutet.

$$RRF = \frac{I - 100 * n}{100}$$

Gleichung 3-3: Gleichung zur Berechnung der relativen Retentionsindices $\boldsymbol{RRF}$ für PP-Oligomere, mit $\boldsymbol{I}$ = Kovats-Index und $\boldsymbol{n}$ = Anzahl der Kohlenstoffatome des n-Alkans

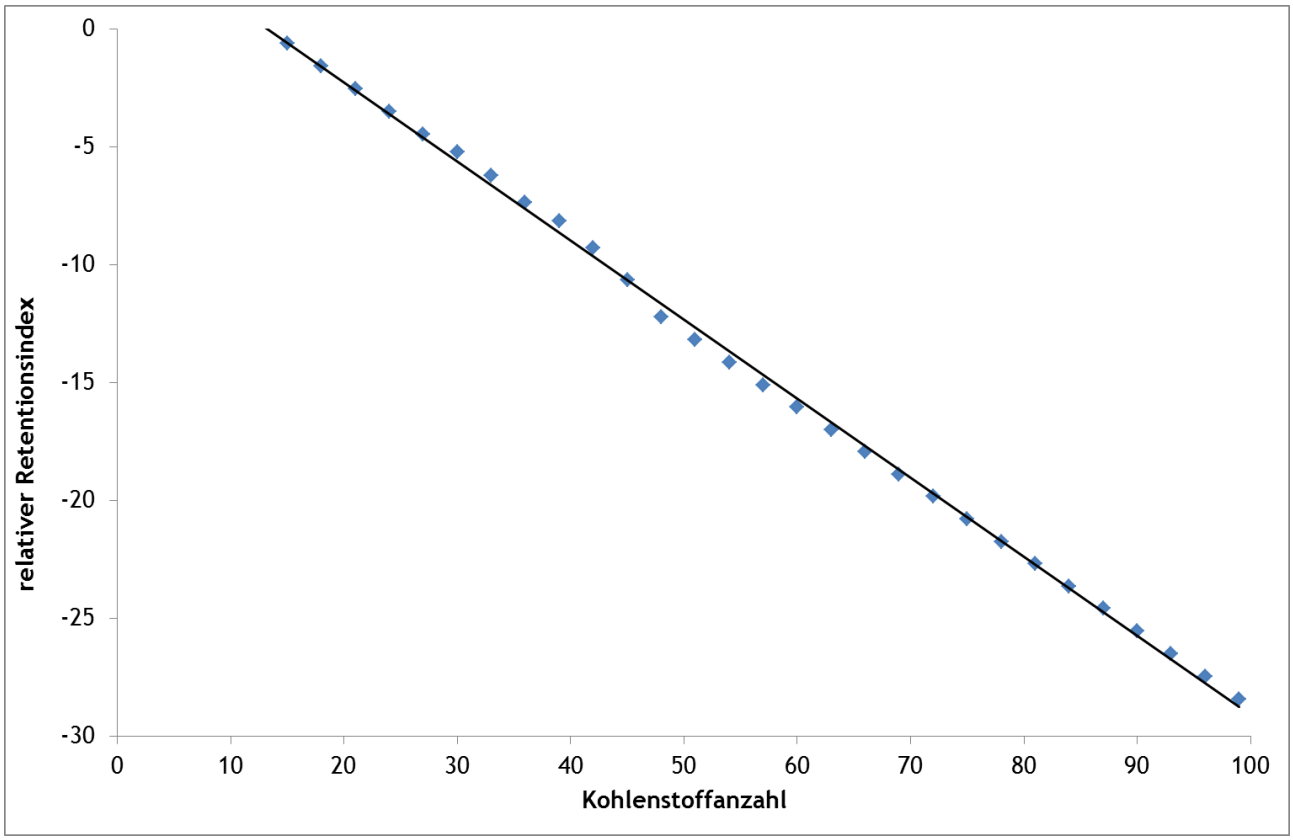


Abbildung 3-42: Graphische Darstellung der relativen Retentionsindices für PP-Oligomere

Die erhaltenen RRF-Werte stimmen auch relativ gut mit den von Greenwood et al. (2006) ermittelten RRF-Werten für PP-Oligomere (C15-C30) überein.

Eine Methode zur Bestimmung von PE/PP-Oligomeren (siehe Abbildung 3-43) aus Olivenöl bzw. Miglyol 812® (synthetisches Prüffett) wurde erfolgreich entwickelt.

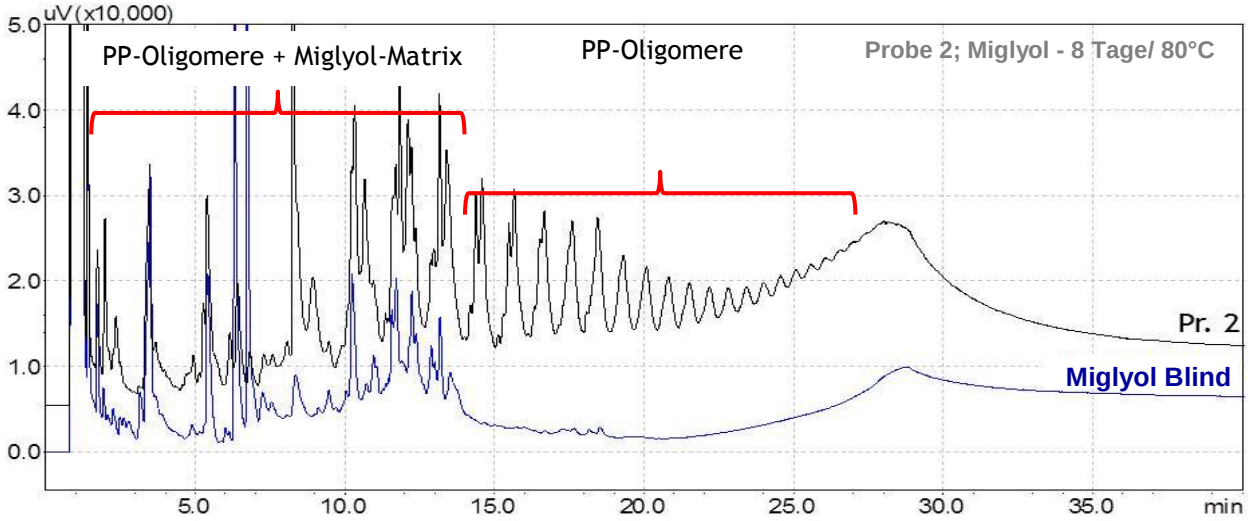


Abbildung 3-43: HTGC-FID-Chromatogramm der Probe 2 (PP) und dem Blindwert von Miglyol

Die Aufarbeitung des Olivenöls bzw. Miglyol 812® erfolgt durch Verseifung mit einer ethanolischen Kalilauge und anschließender Extraktion der Oligomere. Niedermolekulare Oligomere können jedoch nur unzureichend quantifiziert werden, da im Bereich niedriger Retentionszeiten die Überlagerung mit der Matrix (Olivenöl bzw. Miglyol 812®) problematisch ist (siehe Abbildung 3-43).

Auf der Basis der für die Polyolefine entwickelten HTGC-Methode können auch die PS-Oligomere detektiert werden. Die Abbildung 3-44 zeigt, dass mit dieser Hochtemperatur-GC-Methode auch PS-Oligomere bestimmt werden können, deren Molekulargewicht mehr als 994 Da beträgt.

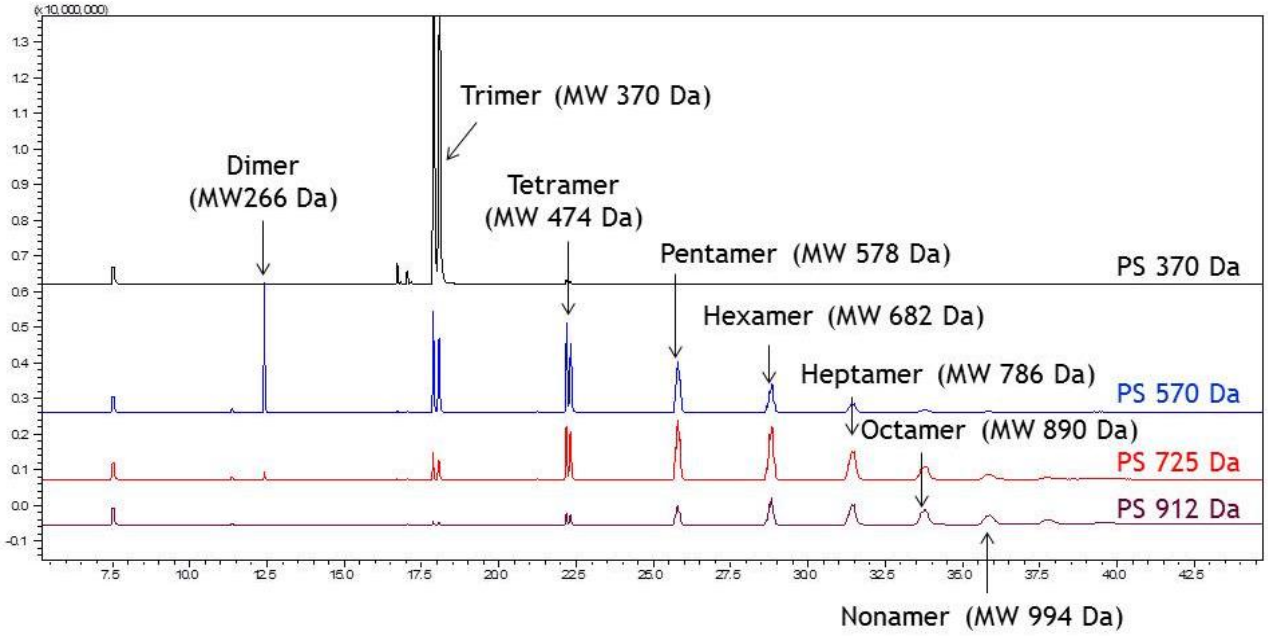


Abbildung 3-44: HTGC-MS-Chromatogramm verschiedener käuflicher PS-Standards auf der Fragmentmasse m/z 91 mit Molekulargewichtszuordnung

In Abbildung 3-46 ist das ethanolische Migrat der Probe 6 (PS) im Vergleich zum PS-Standard (PS 570 Da) dargestellt, mit Hilfe dessen die Molekulargewichte der Probe zugeordnet werden konnten. Die Retentionszeit- und Molekulargewichtsverschiebungen bei den käuflichen PS-Standards resultieren von der anionischen Polymerisation, welche mit Butyllithium als Initiator durchgeführt wurde. Daher besitzt jedes PS-Oligomer eine Butyl-Endgruppe Abbildung 3-45, weshalb sich das Molekulargewicht der PS-Oligomere aus der Summe des jeweiligen PS-Oligomers und einem Butan nach Gleichung 3-4 berechnet. Dabei handelt es sich bei n um den Grad der Oligomerisation und bei M_r um das Molekulargewicht des PS-Oligomers.

$$M_r = 104n + 58$$

Gleichung 3-4: Berechnung des Molekulargewichts der PS-Oligomere in den käuflichen PS-Standards

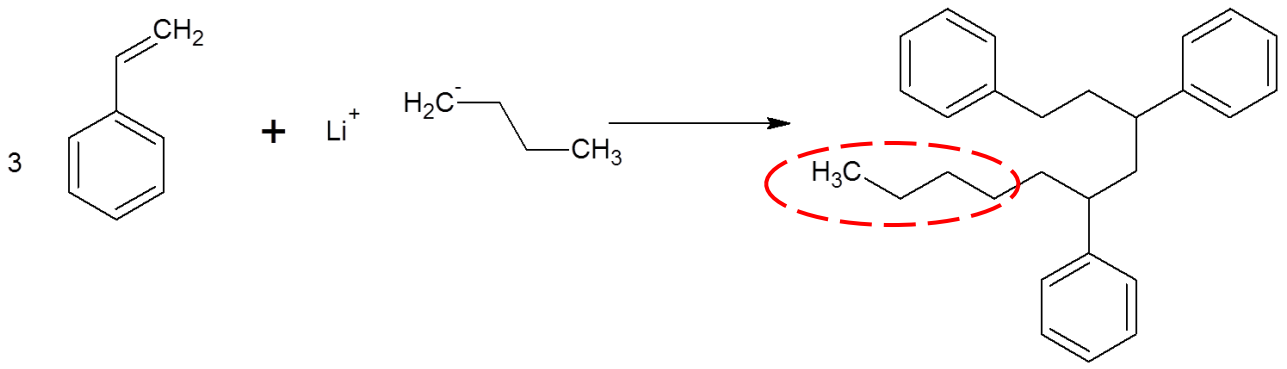


Abbildung 3-45: Anionische Polymersiation von Styrol mit Butyllithium, mit dem beispielhaften PS-Trimeren (Mw = 370 Da) und der Butyl-Endgruppe (rote Markierung)

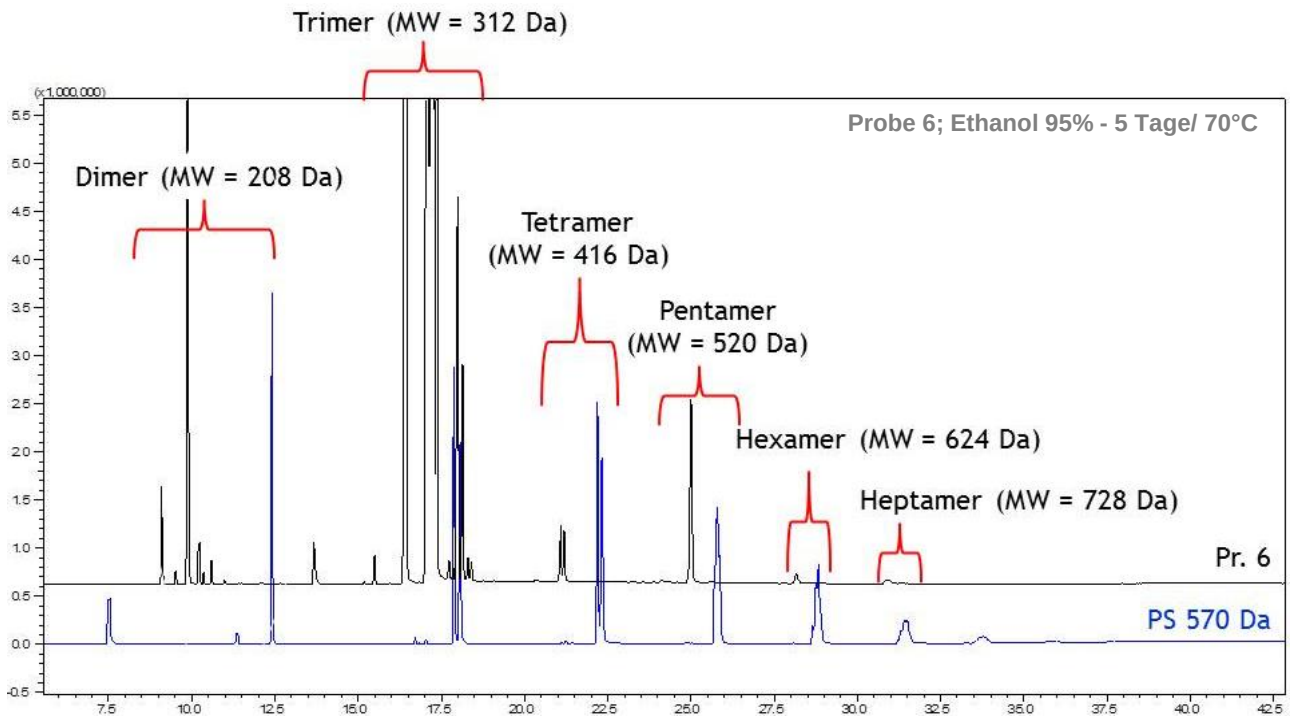


Abbildung 3-46: Hochtemperatur-GC-MS-Chromatogramm der Probe 6 (PS) mit der Zuordnung der Molekulargewichte aus dem PS-Standard 570 Da auf der Fragmentmasse m/z 91

Da sowohl die GC-Säule, als auch das GC/MS selber nach mehreren Analysen keine ausreichende Robustheit zeigten, wurde eine RP-HPLC/UV-Methode mit Hilfe käuflicher PS-Standards entwickelt, die Chromatogramme können der Abbildung 3-47 entnommen werden.

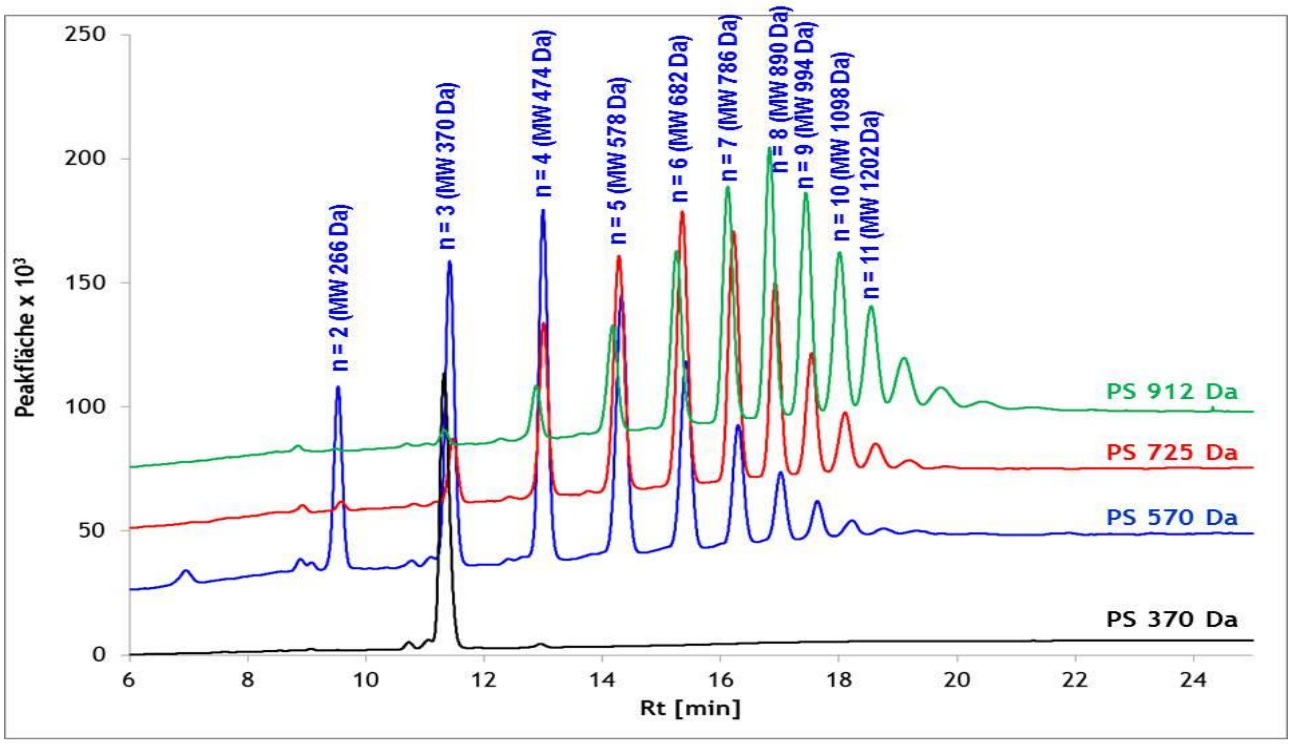


Abbildung 3-47: HPLC-Chromatogramme (UV-Spur 262 nm) käuflicher PS-Standards

Aus Abbildung 3-47 wird ersichtlich, dass mit der RP-HLC/UV-Methode auch noch PS-Oligomere größer dem PS-Decameren (1098 Da) detektiert werden können.

3.4.2 Polyamide

Da die für Polyolefine entwickelte HTGC-Methode auf die PA- und PET-Oligomere nicht zufriedenstellend übertragen werden konnte, wurden für diese Oligomere HPLC-Methoden entwickelt.

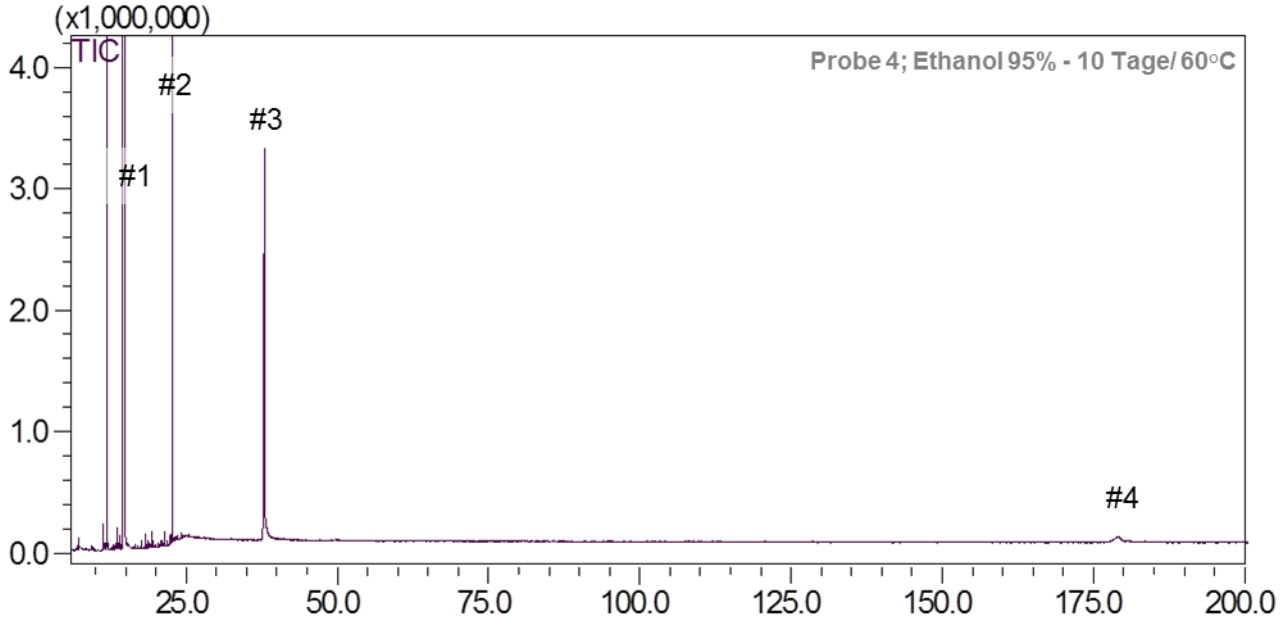


Abbildung 3-48: GC/MS-Chromatogramm eines Migrates der PA6-Folie (Probe 4) in Ethanol 95% nach 10 Tagen bei 60°C (#1: ε-Caprolactam, #2: PA6-Dimer, #3: PA6-Trimer, #4: PA6-Tetramer)

Mit den Methoden für das 10 ppb-Screening können das ε-Caprolactam, PA6-Dimer und höchstens noch das PA6-Trimer in einer angemessenen Genauigkeit und einem entsprechenden zeitlichen Rahmen semiquantitativ bzw. spezifisch bestimmt werden. Wie die Abbildung 3-48 zeigt besitzt das PA6-Tetramere bereits eine Retentionszeit von etwa 180 Minuten und eluiert entsprechend schlecht als extrem breiter Peak von der GC-Säule, was eine Quantifizierung ausschließt. Ein Grund dafür ist unter anderem die mit zunehmendem Molekulargewicht abnehmende Flüchtigkeit der PA-Oligomere. Daher ist die GC nicht das Mittel der Wahl um PA-Oligomere bis zu Molekulargewichten von 1000 Da quantifizieren bzw. nachweisen zu können. Für schwerflüchtige Verbindungen mit relativ hohem Molekulargewicht ist vor allem die HPLC von Bedeutung.

In der Literatur sind für die Bestimmung von Oligomeren aus Polyamiden unterschiedliche RP-HPLC-Methoden beschrieben, bei welchen immer Laufmittelgemische aus Methanol und Wasser zum Einsatz kommen (Bonifaci et al. (1991), Barkby & Lawson (1993), Begley et al. (1995), Sato-Valdez et al. (1997) und Heimrich et al. (2012)).

Zur Bestimmung der PA-Oligomere wurde im Rahmen dieses Projektes eine RP-HPLC/UV-Methode entwickelt, bei welcher sich das Laufmittel aus Wasser und Acetonitril zusammensetzt und bei 210 nm detektiert wird.

In Abbildung 3-49 ist das HPLC-Chromatogramm eines methanolischen Extraktes der PA6-Folie dargestellt, aus welchem hervorgeht, dass mit der entwickelten RP-HPLC/UV-Methode bis einschließlich dem PA6-Decameren mit Mw = 1130 Da detektiert werden kann. Die Zuordnung der UV-Signale im Chromatogramm wurde mit LC/MS-Experimenten durchgeführt.

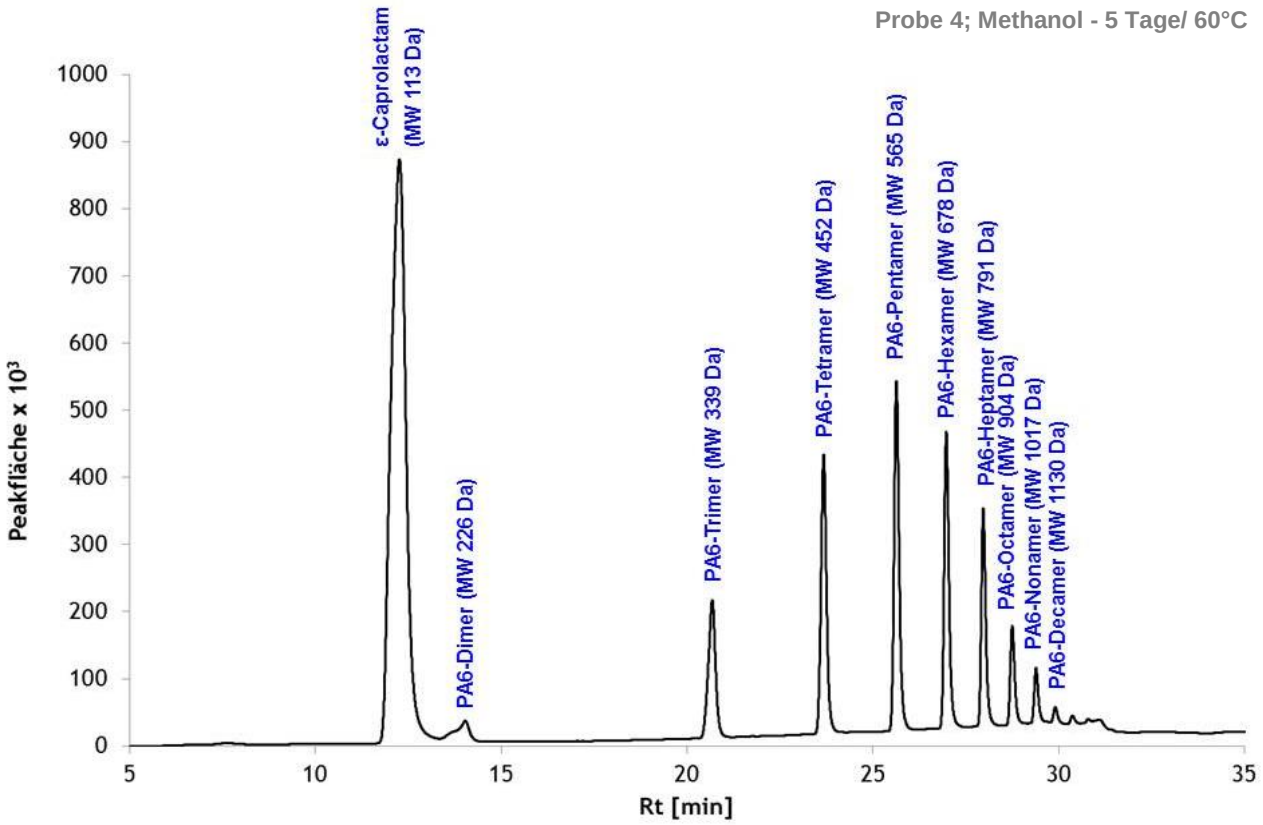


Abbildung 3-49: HPLC-Chromatogramm (UV-Spur 210 nm) eines Methanol-Extrakts der Probe 4A (PA6); die Oligomere und ihre Molekulargewichte wurden mittels LC/MS-Experimenten zugeordnet

Mit der gleichen RP-HPLC/UV-Methode können auch die PA6,6-Oligomere bis einschließlich dem Tetrameren mit Mw =904 Da detektiert werden. Abbildung 3-50 zeigt das Chromatogramm eines methanolischen Extraktes der PA6,6-Folie. Die Zuordnung der UV- Signale im Chromatogramm wurde mit LC/MS-Experimenten durchgeführt

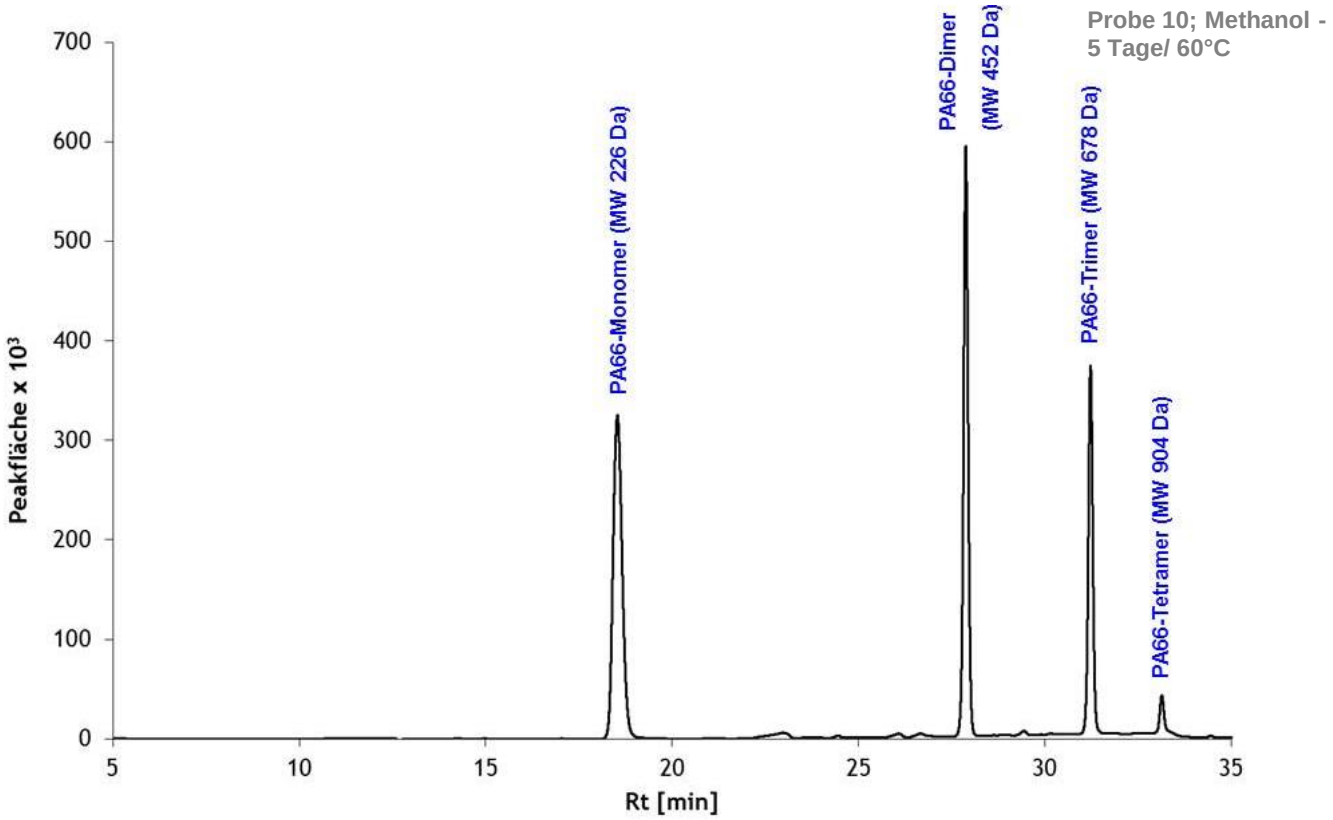


Abbildung 3-50: HPLC-Chromatogramm (UV-Spur 210 nm) eines Methanol-Extrakts der Probe 10 (PA6,6); die Oligomere und ihre Molekulargewichte wurden mittels LC/MS-Experimenten zugeordnet

Zur Quantifizierung der PA-Oligomere wird das RP-HPLC/UV-System mit ε-Caprolactam kalibriert. Für die Umrechnung von der Kalibriersubstanz auf die entsprechenden PA-Oligomere wurden für das PA6 Kalibrationen mit Reinsubstanzen der PA6-Oligomere (n = 1-4) und für PA6,6 mit dessen Dimer durchgeführt. Für PA6 sind die Kalibriergeraden für die PA6-Oligomere (n = 1-4) in Abbildung 3-51 und für PA6,6 in Abbildung 3-52 dargestellt, die entsprechenden Werte für die Responsefaktoren wurden nach Gleichung 3-5 gerechnet und können Tabelle 3-6 entnommen werden.

$$RF\ (PA6 - Oligomer) = \frac{Geradensteigung\ (\varepsilon - Caprolactam)}{Geradensteigung\ (PA6 - Oligomer)}$$

Gleichung 3-5: Berechnung des Responsefaktors RF zur Umrechnung von der Konzentration ε-Caprolactam auf die Konzentration des PA6-Oligomers (in Analogie für PA6,6-Oligomere)

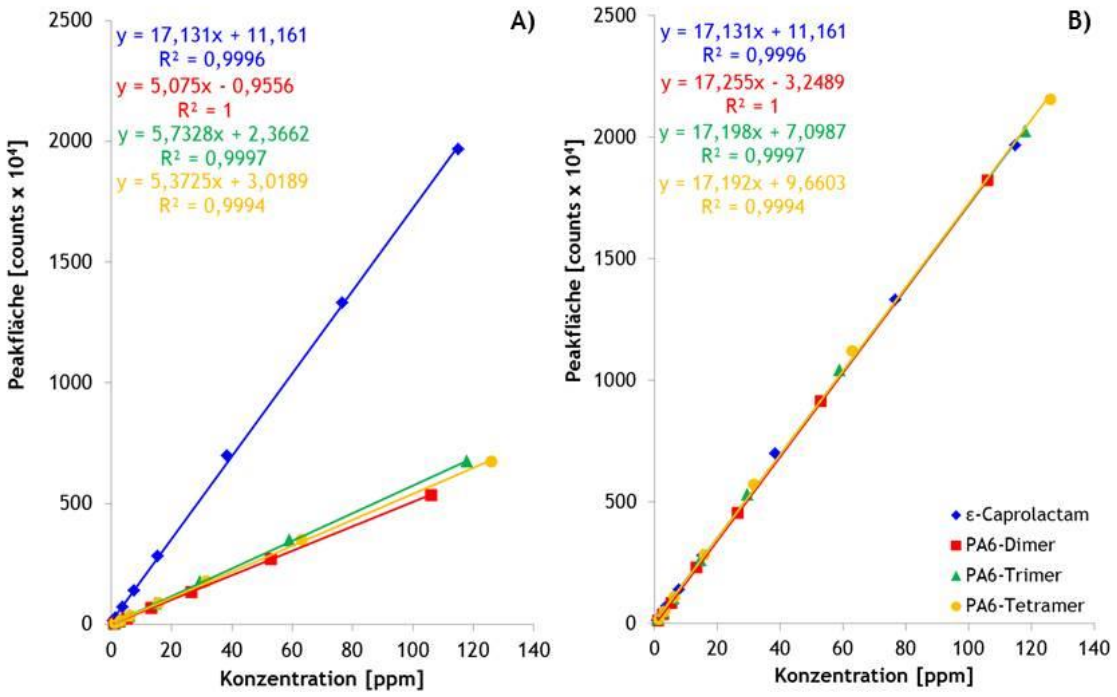


Abbildung 3-51: **A)** Kalibriergeraden für ε-Caprolactam und dessen Oligomere; **B)** Kalibriergeraden für ε-Caprolactam und dessen Oligomere korrigiert mit dem entsprechenden Responsefaktor, welcher der Tabelle 3-6 entnommen werden kann

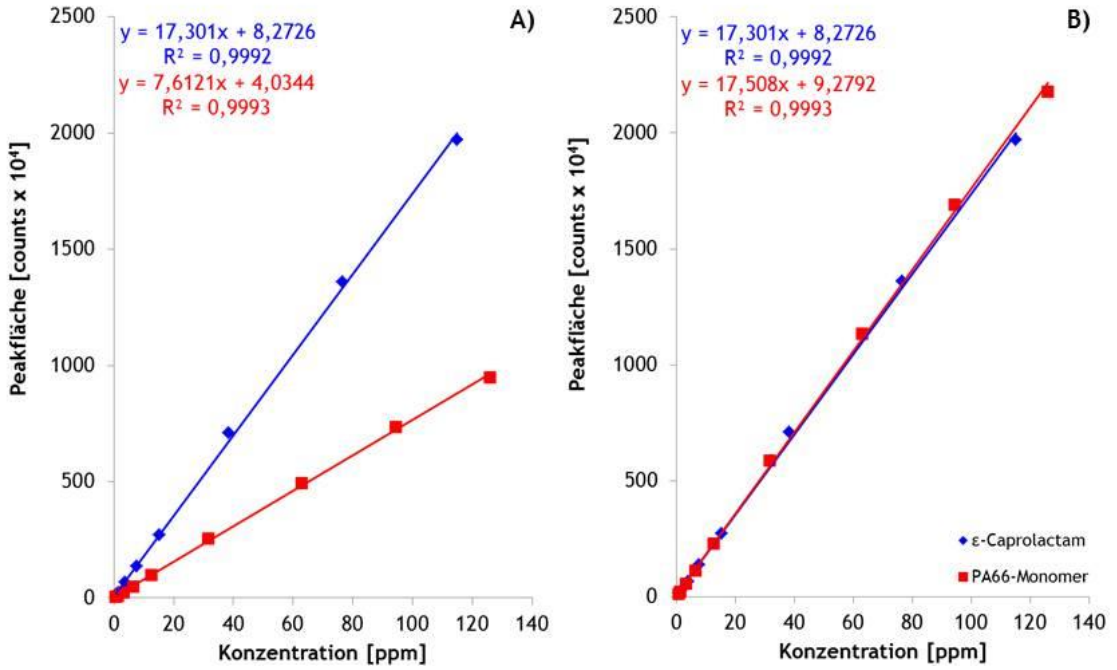


Abbildung 3-52: **A)** Kalibriergeraden für ε-Caprolactam und PA6,6-Monomer; **B)** Kalibriergeraden für ε-Caprolactam und PA6,6-Monomer korrigiert mit dem entsprechenden Responsefaktor, welcher der Tabelle 3-6 entnommen werden kann

Tabelle 3-6: Ermittelte Responsefaktoren für die Umrechnung der Konzentration ε-Caprolactam auf die entsprechenden PA6- bzw. PA6,6-Oligomere

PA6-Oligomer	Anzahl Wiederhol-einheit n	Response-faktor
ε-Caprolactam	1	1,0
PA6-Dimer	2	3,4
PA6-Trimer	3	3,0
PA6-Tetramer	4	3,2
höhere PA6-Oligomere	≥ 5	3,1

PA6,6-Oligomer	Anzahl Wiederhol-einheit n	Response-faktor
PA6,6-Monomer	1	2,3
höhere PA6,6-Oligomere	≥ 2	2,3

Die Aufarbeitung des Miglyol 812® erfolgte nach der Extraktionsmethode von Soto-Valdez et al. (1997). Dazu wurde das Miglyol 812® mit Diethylether verdünnt und mit einem Wasser/ Methanol-Gemisch extrahiert. Dabei gehen die PA-Oligomere in das Wasser/ Methanol-Gemisch über.

Für Wiederfindungsexperimente wurden die $c_{p,0}$-Lösungen des PA6 bzw. PA6,6 in verschiedenen Konzentrationen auf Miglyol 812® dotiert. Die durchschnittliche Wiederfindungsraten der PA-Oligomere aus Miglyol 812® sind der Tabelle 3-7 zu entnehmen. Alle Wiederfindungsraten sind ≥ 90,0 %.

Tabelle 3-7: Durchschnittliche Wiederfindungsraten der PA6- und PA6,6-Oligomere aus Miglyol 812®

PA6-Oligomere	durchschnittliche Wiederfindungsrate [%]
ε-Caprolactam	94,9
PA6-Dimer	105,9
PA6-Trimer	99,2
PA6-Tetramer	103,7
PA6-Pentamer	105,9
PA6-Hexamer	98,8
PA6-Heptamer	99,0
PA6-Octamer	--- [1)]
PA6-Nonamer	--- [1)]

PA6,6-Oligomere	durchschnittliche Wiederfindungsrate [%]
PA6,6-Monomer	109,8
PA6,6-Dimer	113,3
PA6,6-Trimer	95,2
PA6,6-Tetramer	--- [1)]

[1)] Die Konzentration des entsprechenden Oligomers war in der Stammlösung zu gering; die Konzentrationen der Wiederfindungsexperimente waren < BG

3.4.3 PET

Zur Bestimmung der PET-Oligomere wurde die RP-HPLC/UV-Methode nach Begley & Hollifield (1990) implementiert (siehe Abbildung 3-53). Da für die Methodenentwicklung keine aufgereinigten PET-Oligomere vorlagen, wurde die Probe 1 (PET) in einem Gemisch aus HFIP und DCM gelöst und die hochmolekularen Anteile mit Aceton ausgefällt. Die erhaltene Lösung wurde für die Entwicklung der HPLC-Methode verwendet.

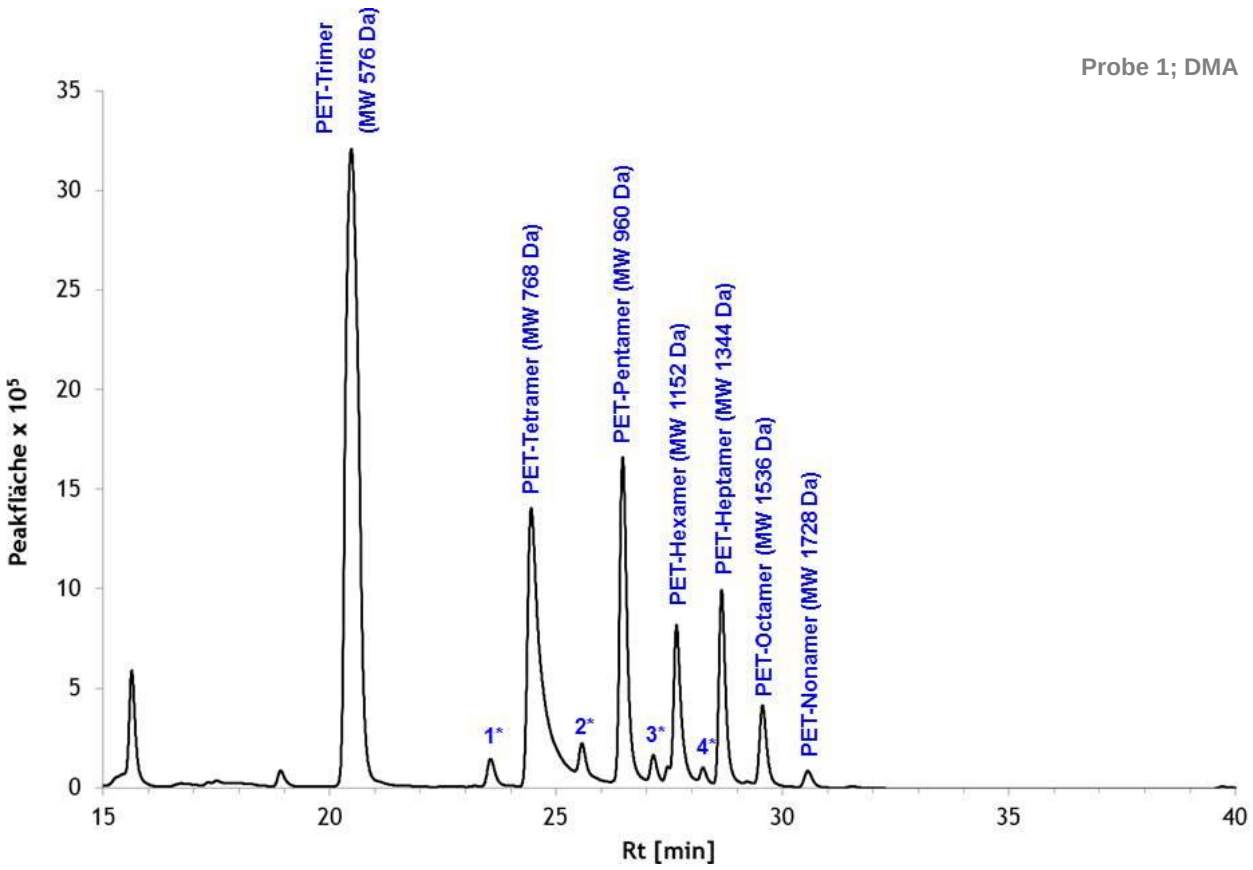


Abbildung 3-53: HPLC-Chromatogramm (UV-Spur 232 nm) der in DMA gelösten Probe 1 (PET); die Oligomere und ihre Molekulargewichte wurden mittels LC/MS-Experimenten zugeordnet (die Zuordnung kleiner markierter Peaks ist Tabelle 3-8 zu entnehmen)

Tabelle 3-8: Zuordnung kleiner Peaks zu Abbildung 3-53 mit Hilfe von Massenspektren aus dem LC/MS-Chromatogramm

Peak	Bezeichnung	Molekulargewicht [Da]
1*	PET-Tetramer-Ether	812
2*	PET-Pentamer-Ether	1004
3*	PET-Hexamer-Ether	1196
4*	PET-Heptamer-Ether	1388

Wie bereits zu Beginn angesprochen standen keine reinen PET-Oligomere für die Quantifizierung zur Verfügung. López-Cervantes et al. (2003) beschreiben eine Extraktions- und Aufreinigungsmethode, nach welcher das PET-Trimere in ausreichender Reinheit für die Quantifizierung aus der PET-Folie erhalten werden konnte (siehe Abbildung 3-54).

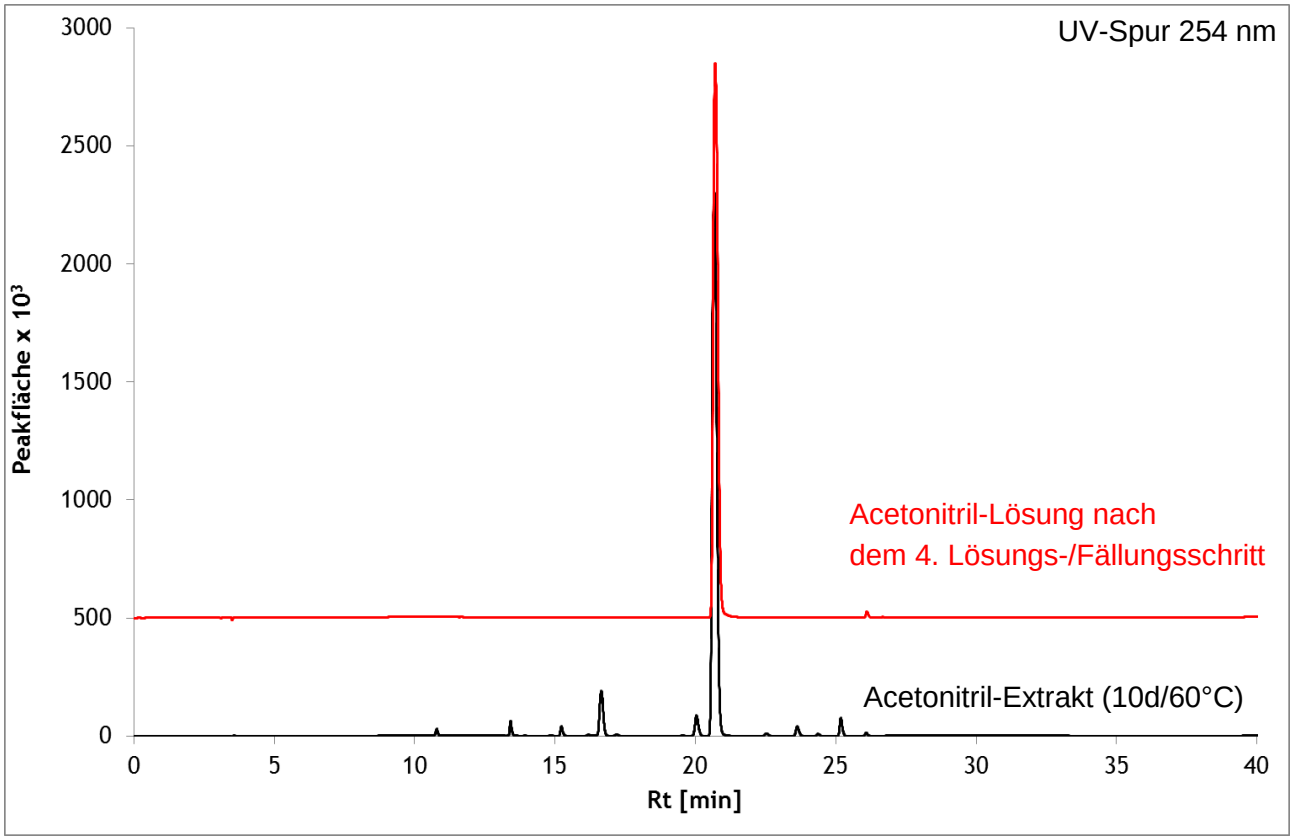


Abbildung 3-54: HPLC-Chromatogramme des Acetonitril-Extraktes (schwarz) und des aufgereinigten PET-Trimeren (rot)

3.5 Arbeitsschritt 5 (AS 5)

Dieser Arbeitsschritt umfasst die Migration der Oligomere in Lebensmittelsimulanzien und deren spezifische Bestimmung. Hierzu wurden Kinetik-Experimente durchgeführt.

3.5.1 PET

Zur Bestimmung der $c_{p,0}$'s wurde die PET-Folie in einem HFIP/DCM-Gemisch, wie in Barnes et al. (1995) beschrieben, gelöst und aufgearbeitet. Die Abbildung 3-55 zeigt die bestimmten Konzentration der einzelnen PET-Oligomere, sowie deren Summe. Das PET-Trimere stellt mit knapp 60 % der Summe aller cyclischen Oligomere das Oligomere mit der höchsten Konzentration dar.

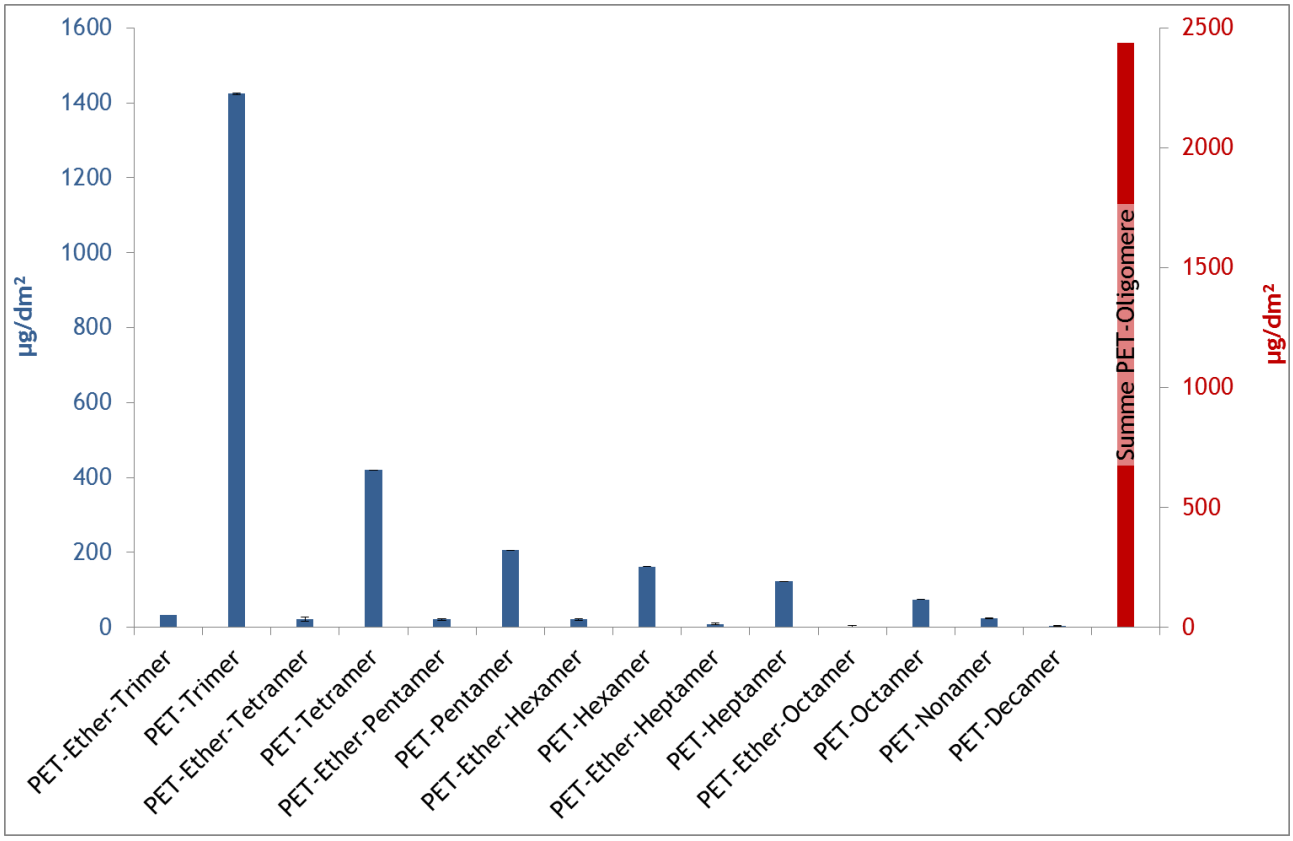


Abbildung 3-55: Anfangskonzentration ($c_{p,0}$) der PET-Oligomere in der PET-Folie (Probe 1)

Die Bestimmung der Migration von PET-Oligomeren in Lebensmittelsimulanzien wässriger bzw. ethanolischer Art erscheint aufgrund der Möglichkeit von Umesterung bzw. Hydrolyse zumindest bei hohen Temperaturen als unmöglich. Daher wurden die Migrationsuntersuchungen mit Olivenöl durchgeführt. Die Aufarbeitung des Olivenöls erfolgte mit einer n-Hexan/ Acetonitril-Extraktionsmethode, welche von Begley & Hollifield (1990) beschrieben wurde.

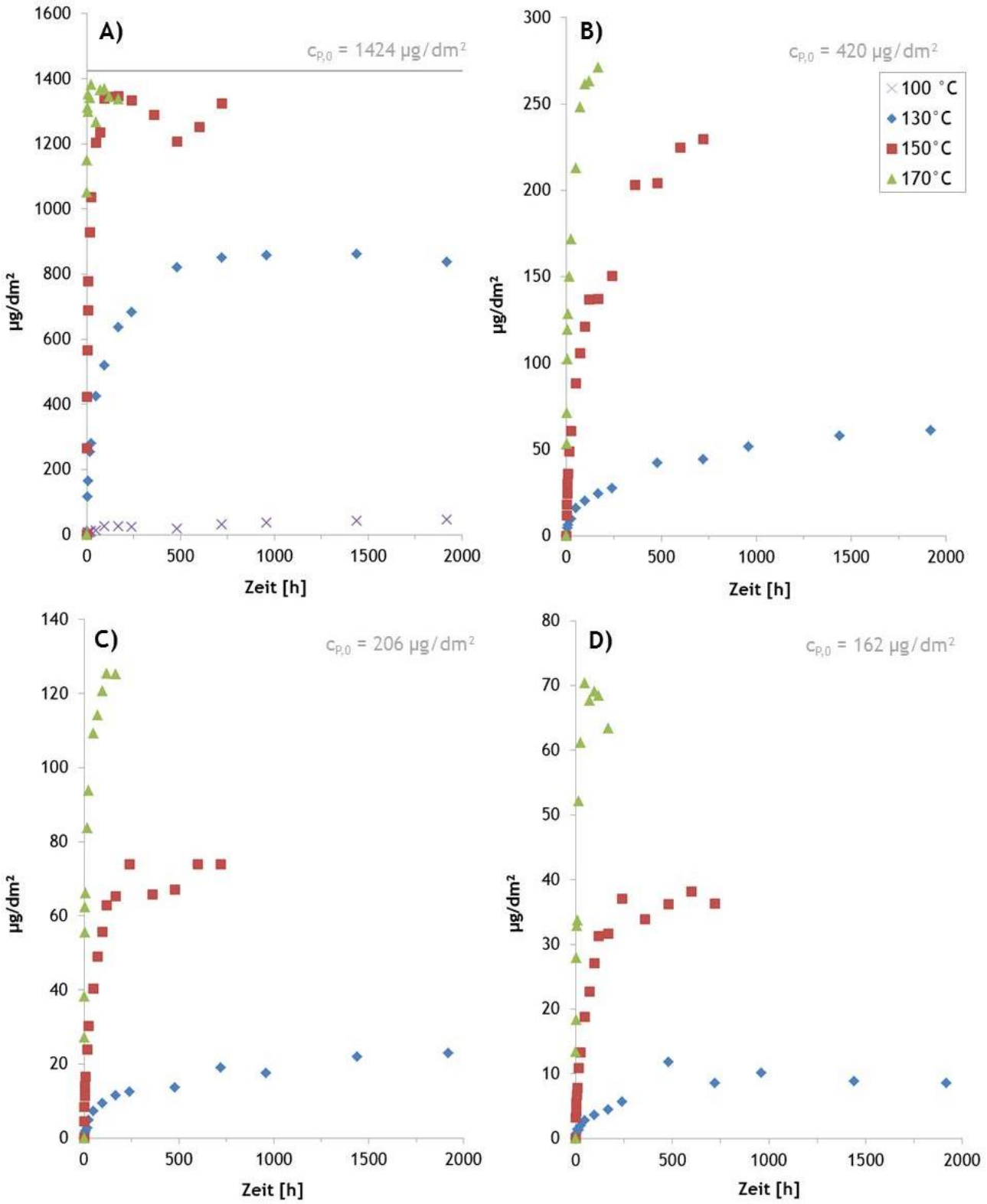


Abbildung 3-56: Konzentrationsverlauf der Migration der PET-Oligomere in Olivenöl; **A)** PET-Trimer, **B)** PET-Tetramer, **C)** PET-Pentamer und **D)** PET-Hexamer

Für Wiederfindungsexperimente wurde das PET-Trimere in verschiedenen Konzentrationen auf Olivenöl dotiert. Die durchschnittliche Wiederfindungsrate des PET-Trimeren aus Olivenöl beträgt 90,6 %.

Zur Bestimmung der Migrationsparameter wurden Kinetikexperimente mit Olivenöl bei verschiedenen Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur (siehe Tabelle 3-11) durchgeführt.

Die Abbildung 3-56 zeigt den zeitlichen Konzentrationsverlauf des PET-Trimeren, des potentiellen Hauptmigranten (siehe Abbildung 3-55) bei den untersuchten Temperaturen.

Die Migrationsexperimente bei 100 °C zeigten nur den Übergang des PET-Trimeren in das Olivenöl. Bei den Experimenten mit Temperaturen ≥ 130 °C konnten auch die höheren cyclischen Oligomere bis zum PET-Hexameren mit Mw 1152 Da detektiert werden.

3.5.2 Polyamide – PA6 und PA6,6

Die Anfangskonzentrationen der PA-Oligomere in den beiden PA-Folien wurde in Anlehnung an die Methode von Begley et al. (1995) bestimmt. Dazu wurden die PA-Folien in einem Gemisch aus HFIP/ DCM gelöst und die hochmolekularen Reste mit Methanol gefällt. Die mit HPLC/UV ermittelten $c_{p,0}$-Werte für die Oligomere sind für PA6 in Abbildung 3-57 und für PA6,6 in Abbildung 3-58 dargestellt.

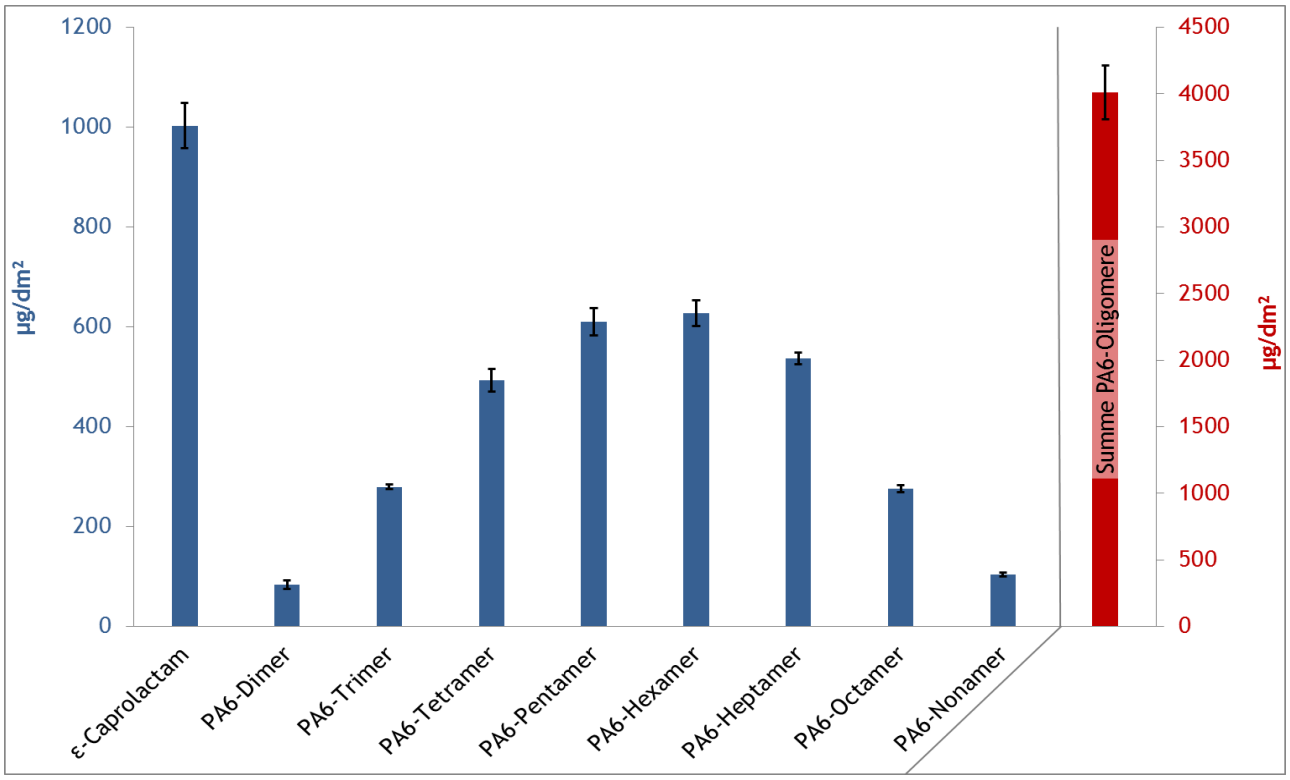


Abbildung 3-57: Anfangskonzentration ($c_{p,0}$) der PA6-Oligomere in der PA6-Folie (Probe 4A)

Aus Abbildung 3-57 geht hervor, dass im PA6 das Monomere ε-Caprolactam in der höchsten Konzentration vorliegt, das PA6-Dimere besitzt die geringste Konzentration.

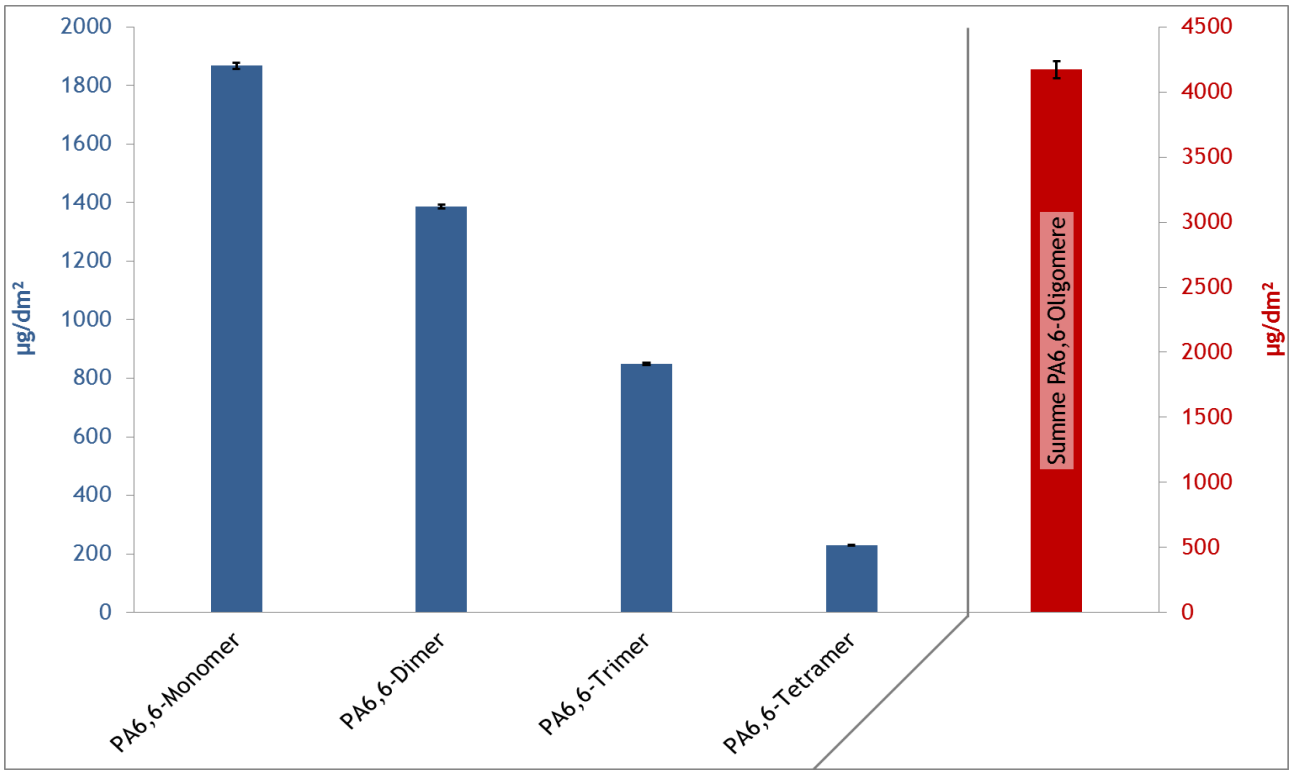


Abbildung 3-58: Anfangskonzentration ($c_{p,0}$) der PA6,6-Oligomere in der PA6,6-Folie (Probe 10A)

In der PA6,6-Folie liegt das PA6,6-Monomere in der höchsten Konzentration vor, die Konzentrationen der Oligomere nehmen hin zum PA6,6-Tetramer kontinuierlich ab.

Die Migration der PA6- und PA6,6-Oligomere wurde in das Lebensmittelsimulanz 95% Ethanol bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

Mit 95% Ethanol konnte bei der PA6-Folie der Übergang bis zum PA6-Nonamer mit Mw 1017 Da detektiert werden, welches jedoch in den Migrationen bei 40 °C nicht mehr überging. Das ε-Caprolactam sowie das PA6-Dimere, PA6-Trimere und PA6-Tetramere befinden sich bei allen drei Temperaturen bereits nach kurzer Kontaktzeit im Gleichgewichtszustand. Beispielhaft sind in Abbildung 3-59 die Konzentrationsverläufe für das ε-Caprolactam und das PA6-Dimere, PA6-Trimere und PA6-Tetramere dargestellt.

Der Vergleich der RP-HPLC-Methode mit den GC-Methoden des 10 ppb-Screenings zeigt, dass mit den GC-Methoden bei weitem nicht alle PA-Oligomere erfasst werden, welche aber tatsächlich migrieren.

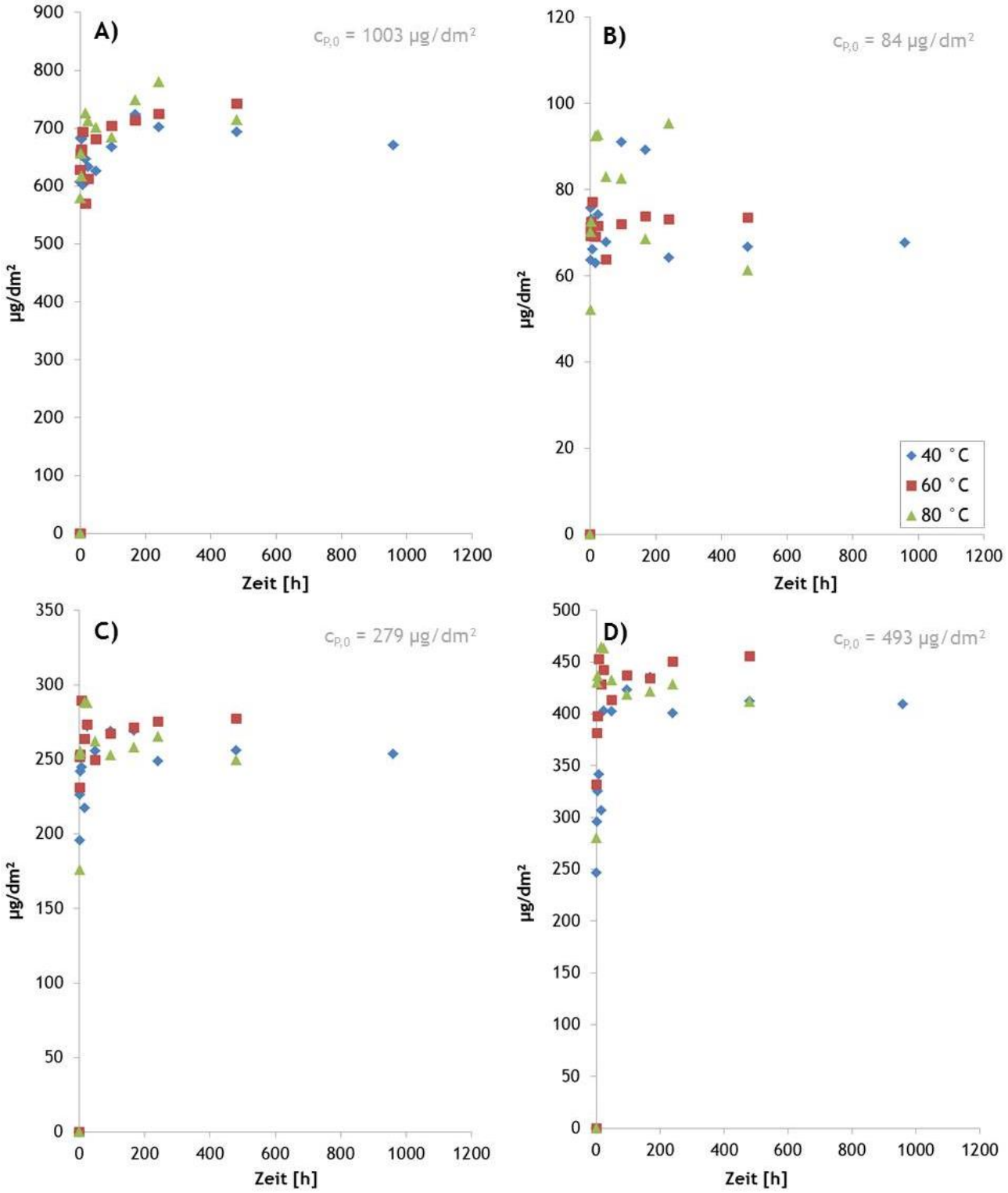


Abbildung 3-59: Konzentrationsverlauf der Migration in 95 % Ethanol des **A)** ε-Caprolactam (Mw = 113 Da), **B)** PA6-Dimeren (Mw = 226 Da), **C)** PA6-Trimeren (Mw = 339 Da) und **D)** PA6-Tetrameren (Mw = 452 Da)

Bei der PA6,6-Folie konnte der Übergang bis zum PA6,6-Tetrameren mit einem Mw von 904 Da beobachtet werden. Die Abbildung 3-60 zeigt die zeitlichen Konzentrationsverläufe für das

PA6,6-Monomere, PA6,6-Dimere, PA6,6-Trimere und PA6,6-Tetramere bei unterschiedlichen Temperaturen.

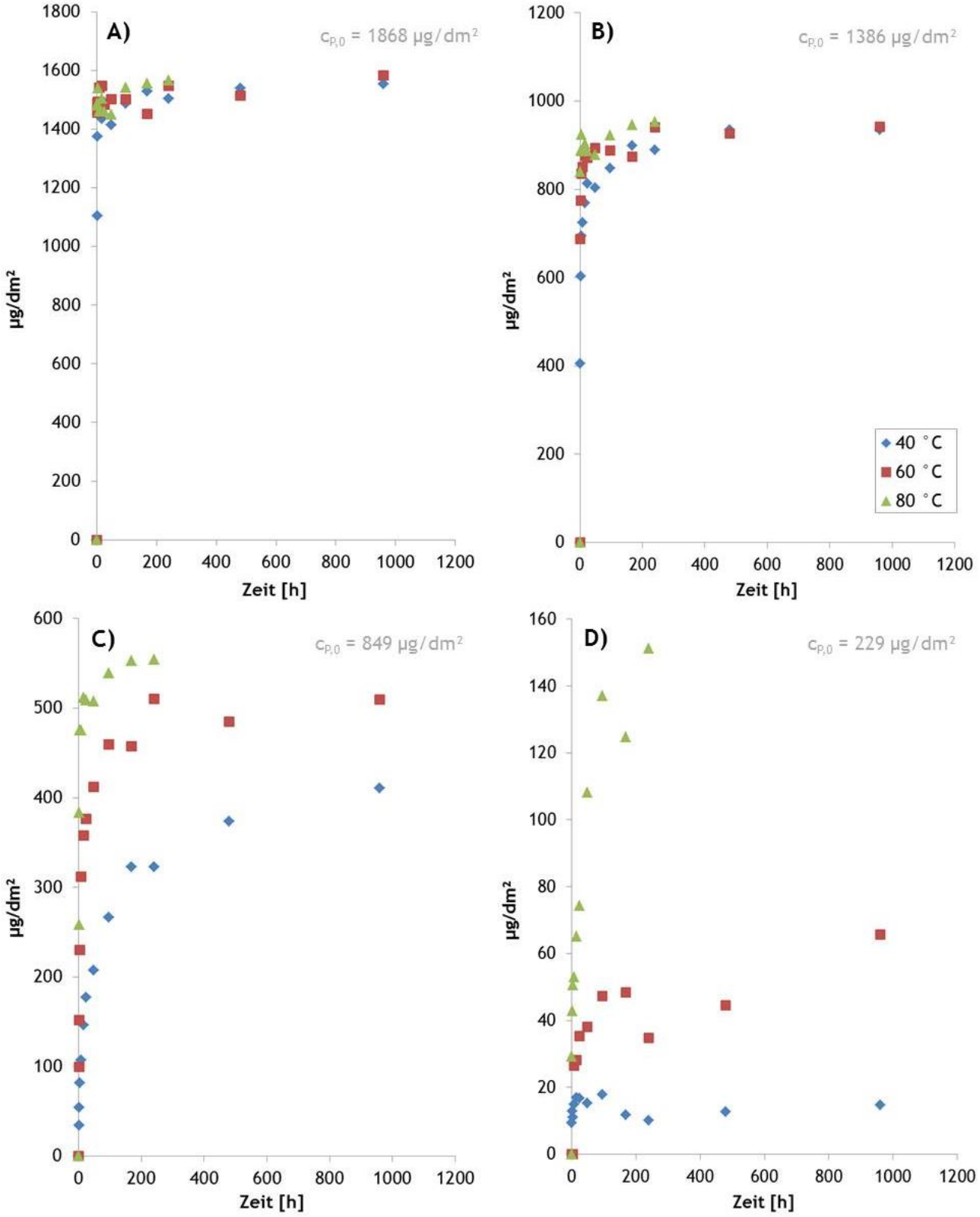


Abbildung 3-60: Konzentrationsverlauf der Migration in 95 % Ethanol des **A)** PA6,6-Monomeren (Mw = 226 Da), **B)** PA6,6-Dimeren (Mw = 226 Da) ,**C)** PA6,6–Trimeren (Mw = 678 Da) und **D)** PA6,6-Tetramer (Mw = 904 Da)

Die Abbildung 3-60 zeigt, dass mit 95 % Ethanol die Konzentration des PA6,6-Monomeren sich schon nach wenigen Stunden auch bei der niedrigsten Temperatur im Gleichgewicht befindet.

Da Polyamide mit wässrigen bzw. ethanolischen Simulanzien quellen, kommt es zu einer erleichterten Migration der Oligomere. Um genauere Migrationsdaten und die Realität im Lebensmittel abzubilden, wurden Kinetikstudien mit Öl durchgeführt. Da die Detektion der PA-Oligomere mittels UV-Detektor bei 210 nm stattfindet und Olivenöl relativ hohe Blindwerte erzielt, wurden die Migrationen mit Miglyol 812® bestimmt.

Zur Bestimmung der Migrationsparameter der PA6- und PA6,6-Folie wurden Kinetikexperimente mit Miglyol 812® bei verschiedenen Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur im thermoplastischen Bereich (siehe Tabelle 3-12 und Tabelle 3-13) durchgeführt. Dies lässt eine erleichterte Migration der Oligomere erwarten.

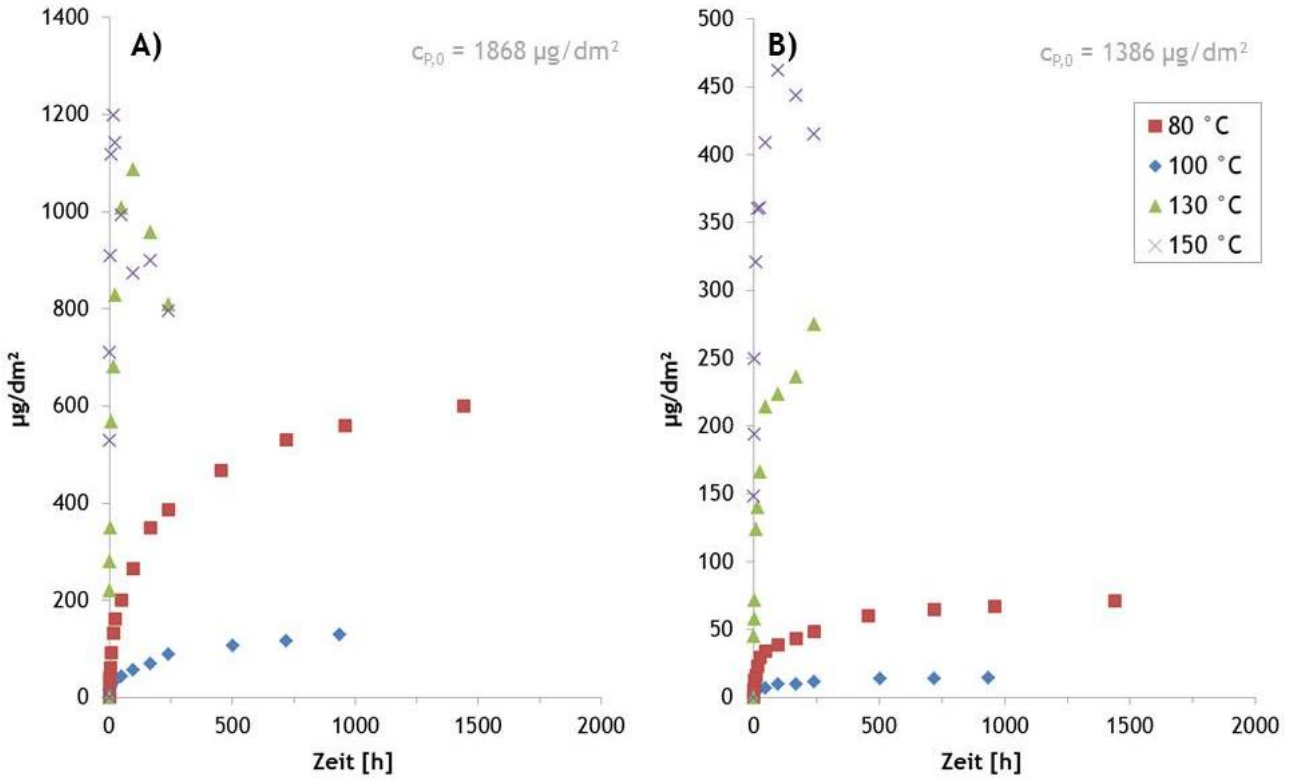


Abbildung 3-61: Konzentrationsverlauf der Migration des **A)** PA6,6-Monomeren (Mw = 226 Da) und **B)** PA6,6-Dimeren (Mw = 452 Da) in Miglyol 812®

Aus der PA6,6-Folie gehen nur das PA6,6-Monomer und das PA6,6-Dimere in das Miglyol 812® über. Der zeitliche Konzentrationsverlauf für beide PA6,6-Oligomere bei den verschiedenen Temperaturen kann der Abbildung 3-61 entnommen werden.

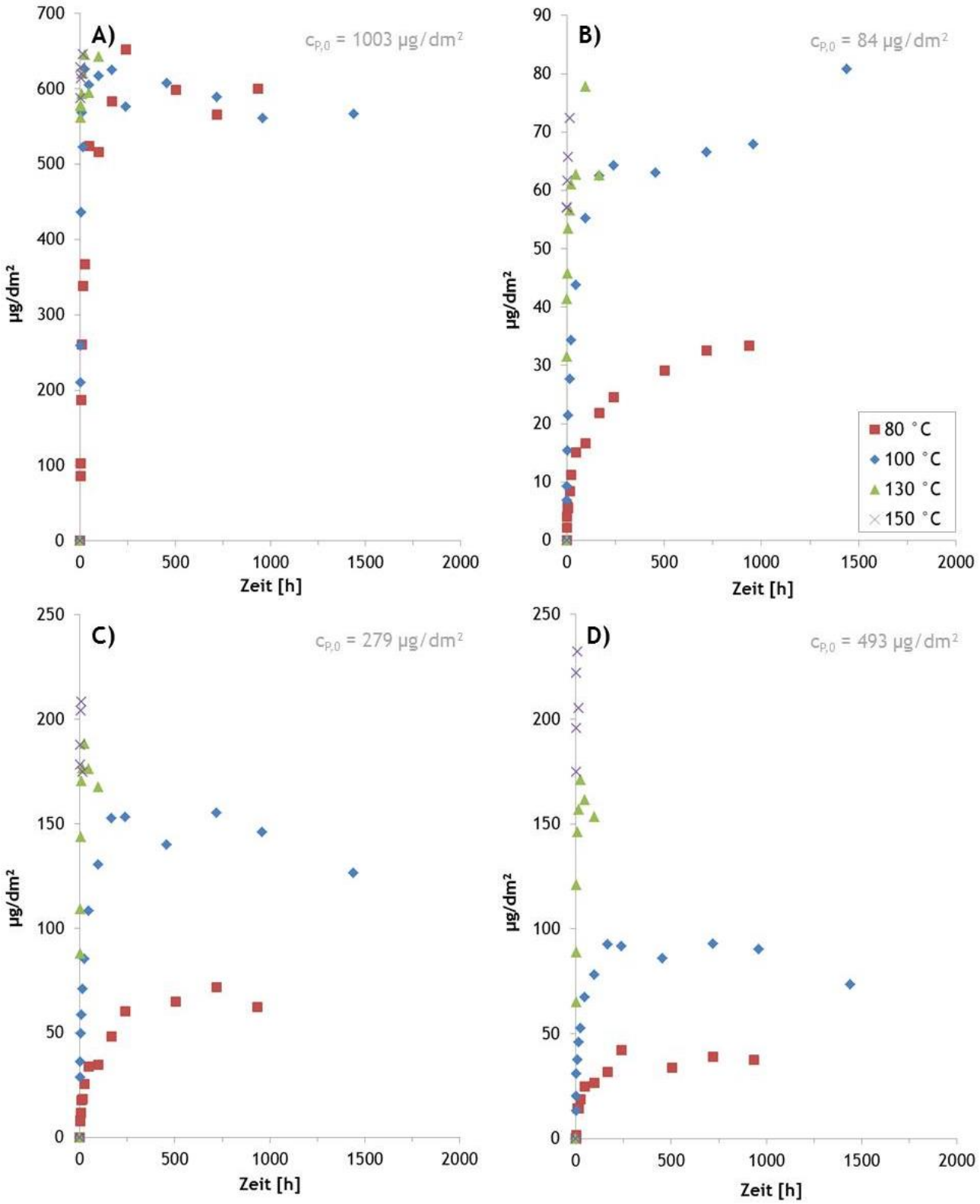


Abbildung 3-62: Konzentrationsverlauf der Migration in Miglyol 812® des **A)** ε-Caprolactam (Mw = 113 Da), **B)** PA6-Dimeren (Mw = 226 Da), **C)** PA6-Trimeren (Mw = 339 Da) und **D)** PA6-Tetrameren (Mw = 452 Da)

Bei den Migrationsuntersuchungen mit Miglyol 812® konnte aus der PA6-Folie der Übergang nur bis zum PA6-Pentameren detektiert werden. Der Konzentrationsverlauf für die Migration in das Miglyol 812® ist in Abbildung 3-62 beispielhaft für das ε-Caprolactam und das PA6-Dimere, PA6-Trimere und PA6-Tetramere dargestellt.

Zur Kontrolle, ob die PA-Folien eine bedeutende Wechselwirkung mit Miglyol 812® besitzen, wurden beide Folien in Kontakt mit Miglyol 812® gebracht, anschließend die Folien mit n-Hexan extrahiert und der erhaltene Rückstand ausgewogen. Die prozentuale Miglyolaufnahme kann der Tabelle 3-9 entnommen werden.

Tabelle 3-9: Durchschnittliche Miglyolaufnahme des PA6 und PA6,6 nach 10 Tagen bei 100 °C

Folie	durchschnittliche Miglyolaufnahme [%]
PA6	0,9
PA6,6	0,6

Da Wechselwirkungen zwischen Tenax® als festes Lebensmittelsimulanz und der PA6- bzw. PA6,6-Folie ausgeschlossen werden können, wurden bei 100 °C mit beiden Folien Kinetik-experimente durchgeführt.

Die Abbildung 3-63 zeigt den Konzentrationsverlauf der Migration von ε-Caprolactam aus der PA6-Folie auf das Tenax®. Gleichzeitig wurde für die Stoffbilanz der Restgehalt an ε-Caprolactam in der PA6-Folie gemessen. Die Stoffbilanz, also die Summe aus Migration und Restgehalt, zeigt, dass diese zu jedem Zeitpunkt in etwa dem $c_{P,0}$ entspricht. Damit kann ausgeschlossen werden, dass größere Mengen des Migranten ε-Caprolactam nicht vom Tenax® eluiert werden, was zu falschen Rückschlüssen führen würde.

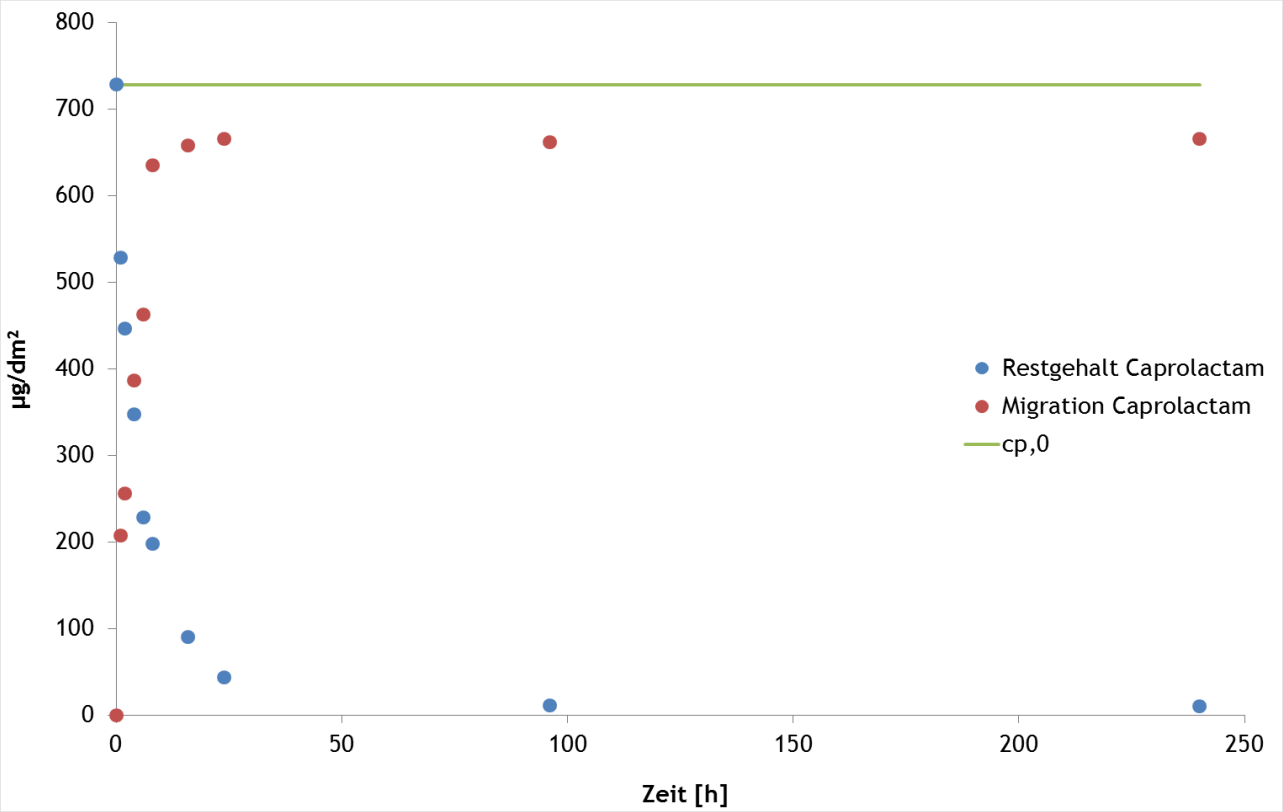


Abbildung 3-63: Konzentrationsverlauf der Migration des ε-Caprolactam auf Tenax® bei 100 °C und die gleichzeitige Abnahme im Polyamid 6

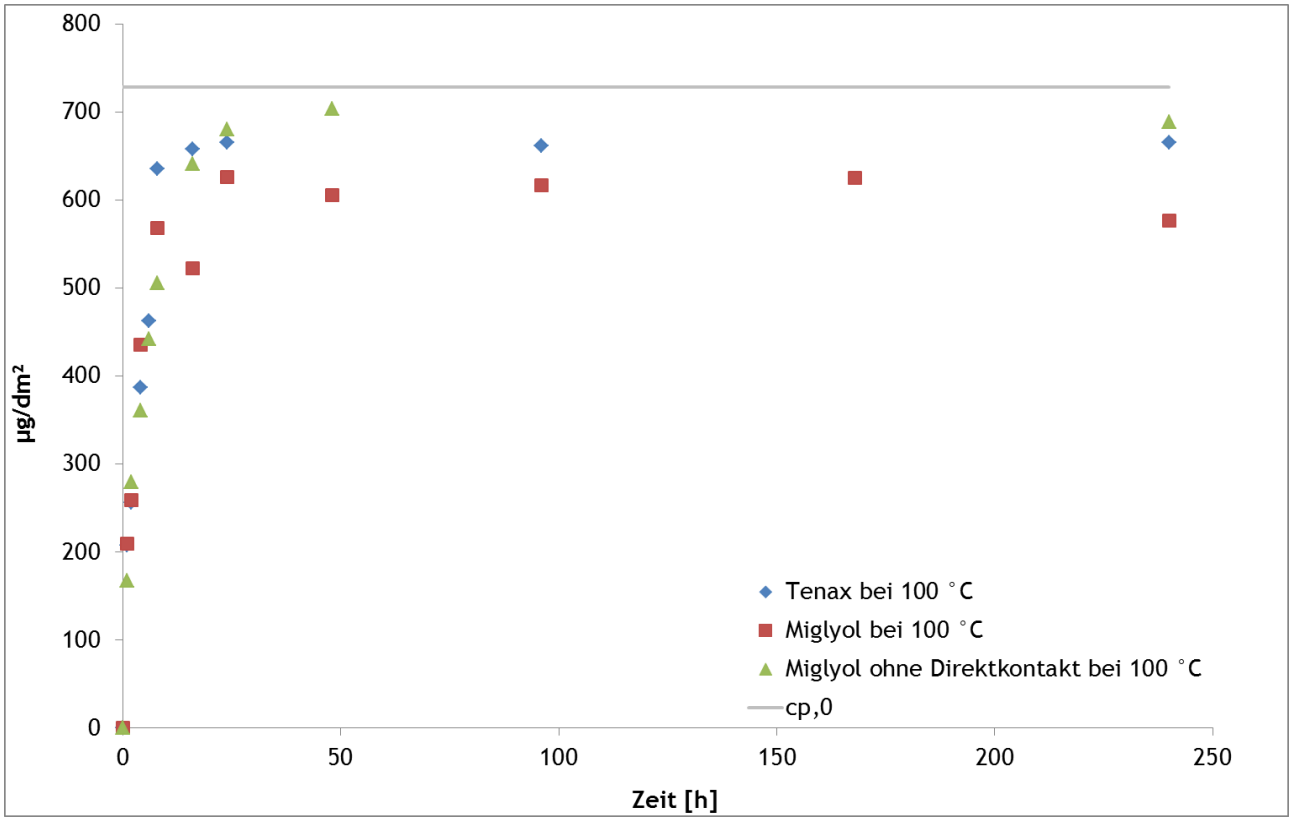


Abbildung 3-64: Vergleich der Migration von ε-Caprolactam auf Miglyol 812® mit und ohne Direktkontakt sowie Tenax® bei 100°C

Aus Abbildung 3-64 wird ersichtlich, dass mit Miglyol 812® sowohl bei direktem Kontakt zwischen Miglyol und PA6-Folie, wie auch ohne direktem Kontakt und mit Tenax® annähernd die gleichen Migrationsraten erreicht werden. Das bestätigt, dass zwischen Miglyol 812® und der PA6-Folie keine bedeutenden Wechselwirkungen stattfinden.

3.5.3 Polyolefine – HDPE, LDPE und PP

Die Anfangskonzentrationen der HDPE-Oligomere (n-Alkane) und der PP-Oligomere wurden durch Mehrfachextraktion der Folien mit Ethanol 95 % bei 130°C mittels GC/FID bestimmt. Die ermittelten $c_{p,0}$-Werte für die Oligomere sind für HDPE in Abbildung 3-65 und für PP in Abbildung 3-66 dargestellt.

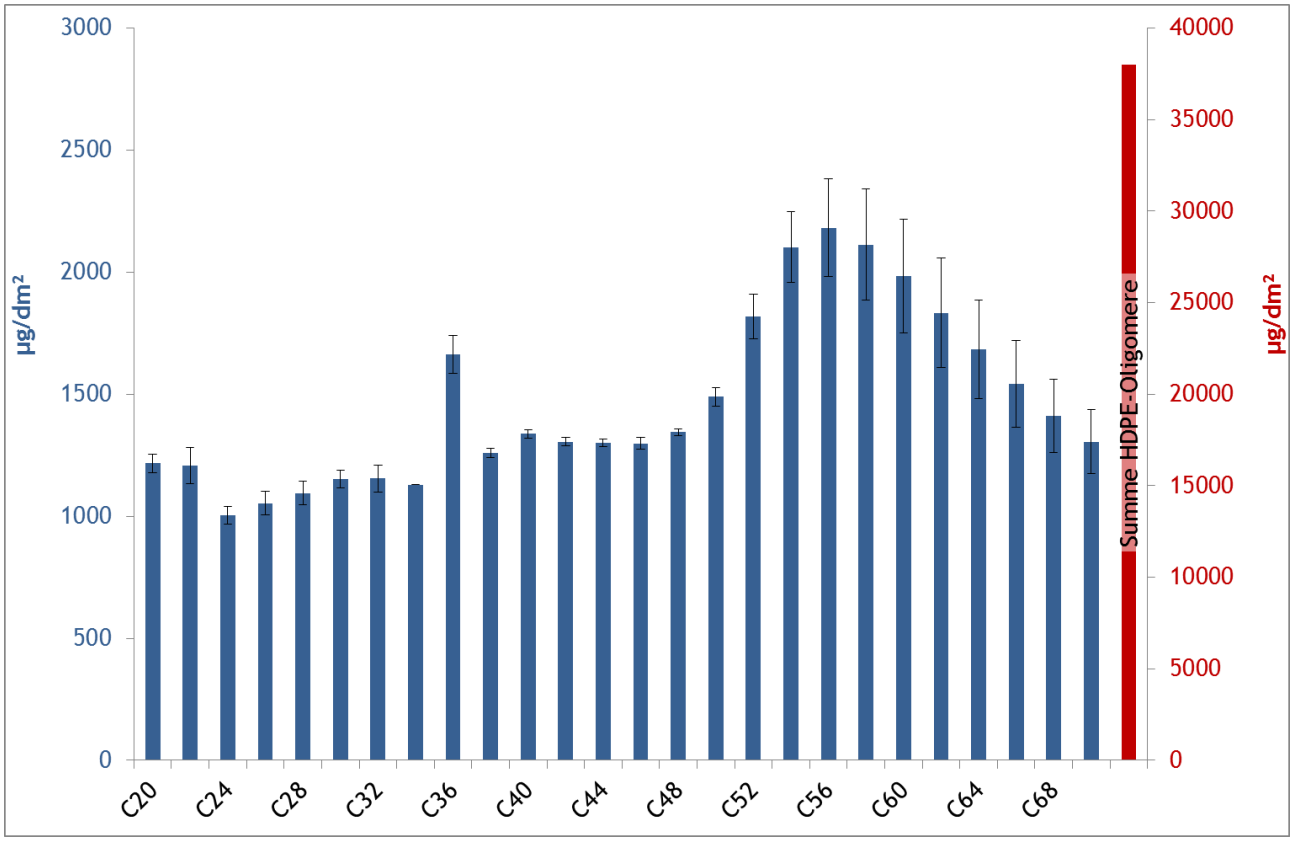


Abbildung 3-65: Anfangskonzentration ($c_{p,0}$) der HDPE-Oligomere

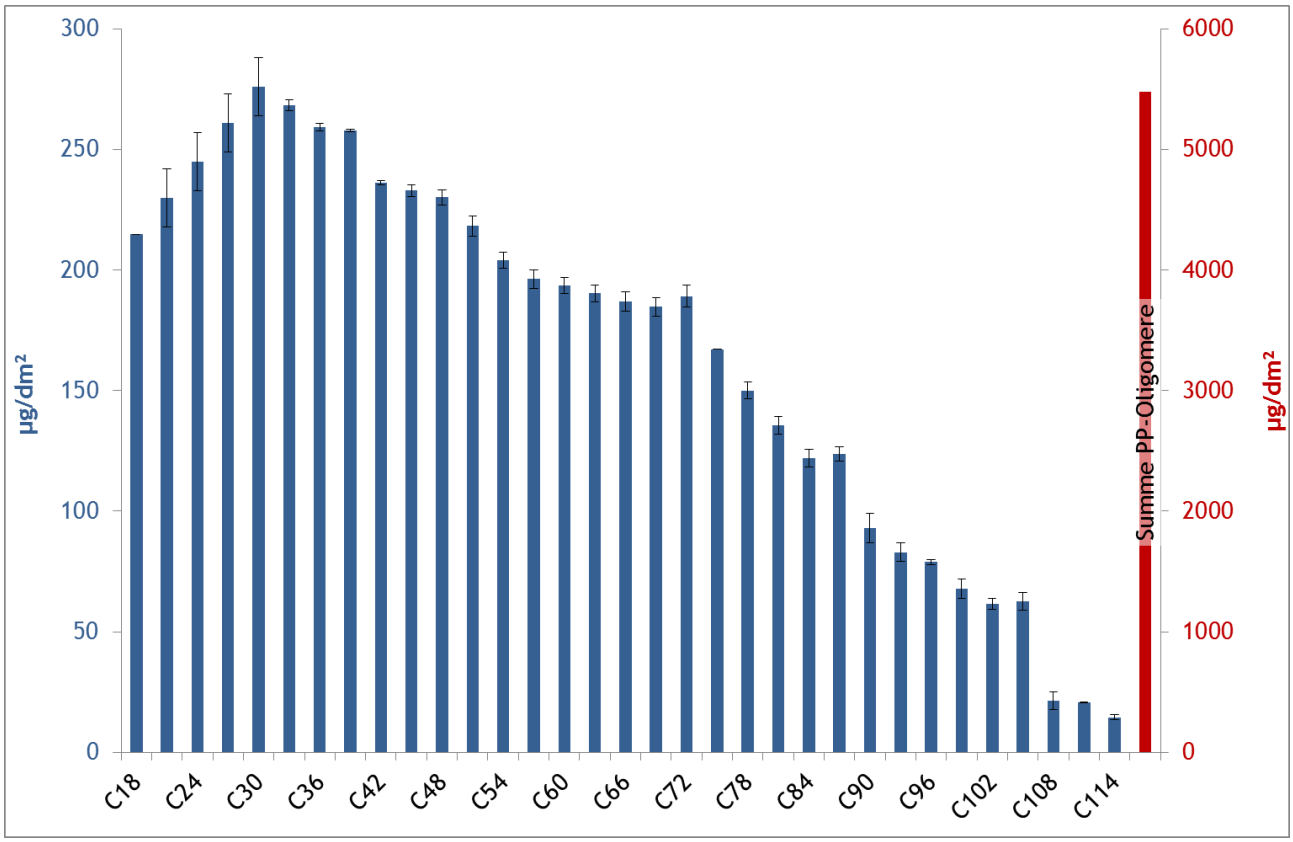


Abbildung 3-66: Anfangskonzentration ($c_{p,0}$) der PP-Oligomere in der PP-Folie (Probe 2)

Die Migration der HDPE- und PP-Oligomere wurde in das Lebensmittelsimulanz 95% Ethanol bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

Aus Abbildung 3-67 gehen die zeitlichen Konzentrationsverläufe für die n-Alkane C20, C28, C36 und C44 in 95 % Ethanol dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass in 95 % Ethanol nur die niederen Alkane migrieren, die Migration der höheren Alkane wird durch deren Löslichkeit in 95 % Ethanol begrenzt.

Die Abbildung 3-68 zeigt die zeitlichen Konzentrationsverläufe für die n-Alkane C20, C28, C36 und C44 in Miglyol 812®. Es wird deutlich, dass die Menge der Migration der n-Alkane aus dem HDPE in Miglyol 812® deutlich größer ist, als in 95% Ethanol. Dies liegt daran, dass Miglyol 812® im Gegensatz zu 95 % Ethanol viel unpolarer ist und sich daher die n-Alkane besser in Miglyol 812® lösen.

Polyolefine können sowohl mit Ethanol 95 % als auch mit Miglyol 812® Wechselwirkungen eingehen. Das liegt daran, dass Polyolefine von Natur aus unpolare Eigenschaften besitzen. Daher sollte Ethanol 95 %, das mittelpolar ist schwache und Miglyol 812® das unpolar ist starke Wechselwirkungen zeigen. Zur Prüfung wieviel Miglyol 812® beide Proben aufnehmen wurden diese in Kontakt mit Miglyol 812® gebracht, anschließend wurden sie mit n-Hexan extrahiert und der erhaltene Rückstand ausgewogen. Die prozentuale Miglyolaufnahme kann der Tabelle 3-10 entnommen werden.

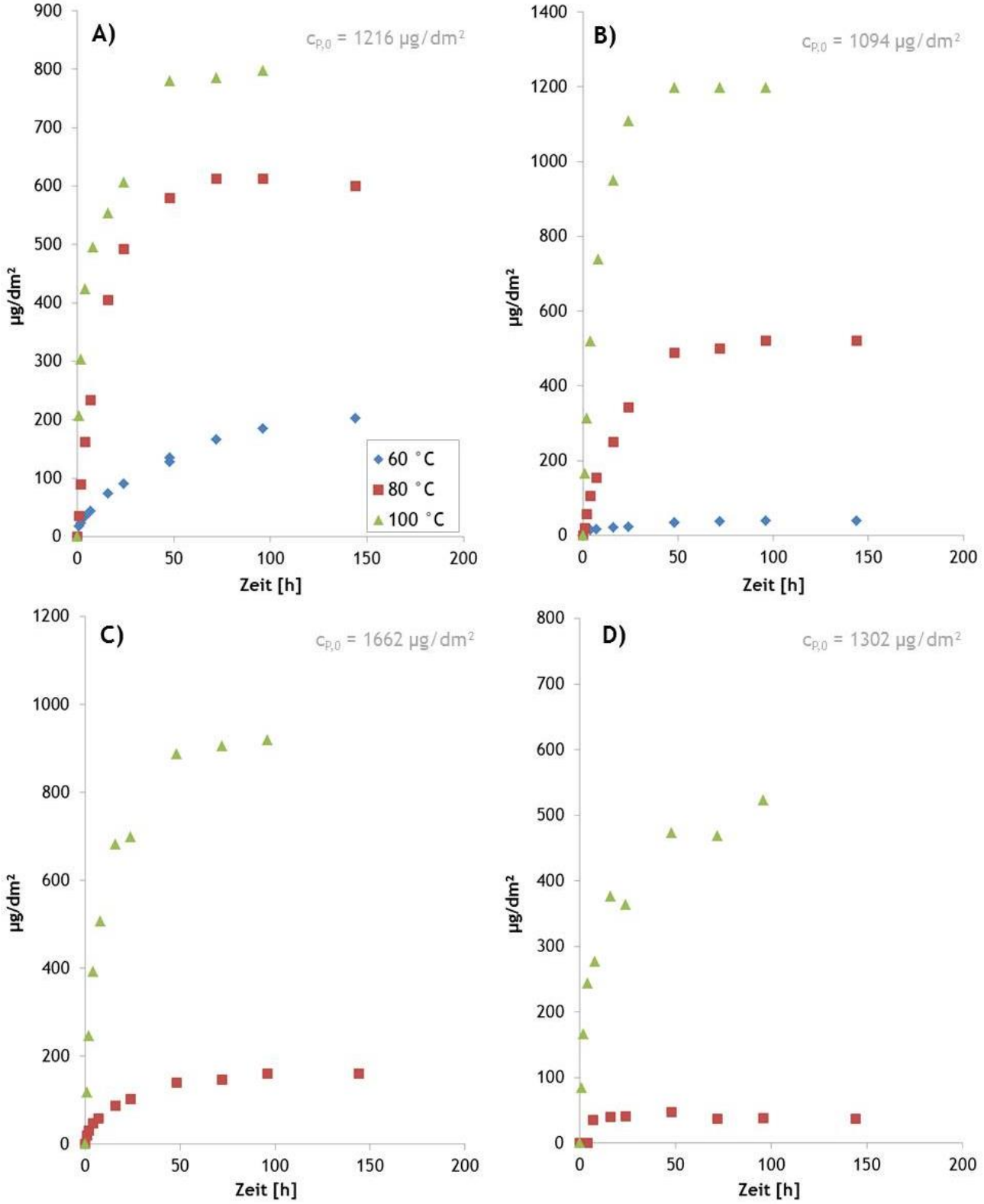


Abbildung 3-67: Konzentrationsverlauf der Migration in 95 % Ethanol des **A)** C20 (Mw = 283 Da), **B)** C28 (Mw = 395 Da) ,**C)** C36 (Mw = 507 Da) und **D)** C44 (Mw = 619 Da)

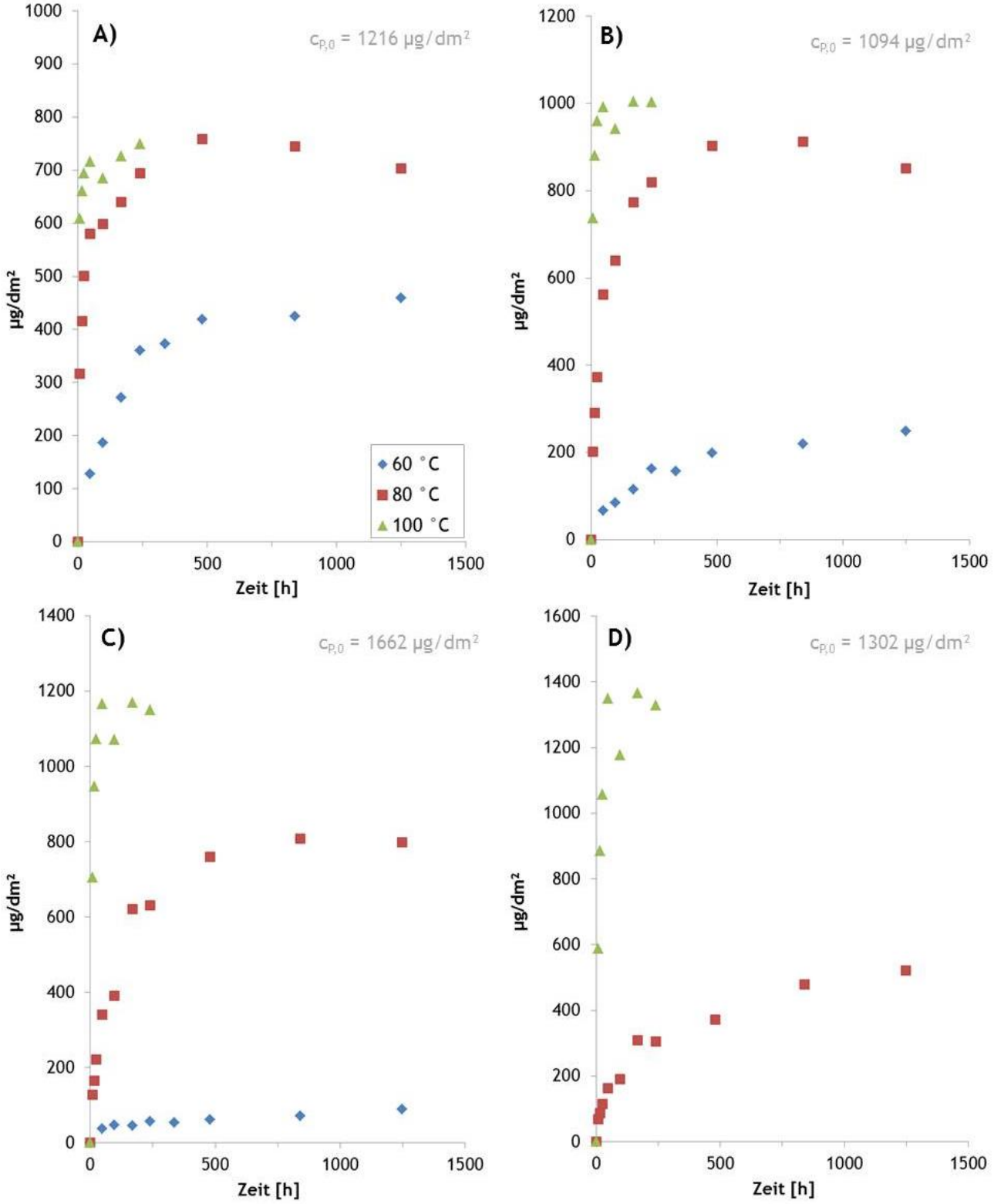


Abbildung 3-68: Konzentrationsverlauf der Migration in Miglyol 812® des **A)** C20 (Mw = 283 Da), **B)** C28 (Mw = 395 Da) ,**C)** C36 (Mw = 507 Da) und **D)** C44 (Mw = 619 Da)

Tabelle 3-10: Durchschnittliche Miglyolaufnahme von HDPE und PP nach 10 Tagen bei 100 °C

Folie	durchschnittliche Miglyolaufnahme [%]
HDPE	5,5
PP	3,8

Bei Aufnahmemengen zwischen 4 und 6% Miglyol 812® kann davon ausgegangen werden, dass das Miglyol 812® in diesem Fall wie ein Weichmacher auf die beiden Polymere wirkt. Das bedeutet, dass das in die Polyolefine hineindiffundierende Miglyol 812® quasi als „Transporter“ für die Oligomere wirkt und diese aus dem Polymer herausschleppt. Dieses Phänomen würde gleichzeitig dazu führen, dass die gemessenen Diffusionskoeffizienten und Aktivierungsenergien für die HDPE- bzw. PP-Oligomere zu hoch wären. Aus diesem Grund wurden mit beiden Polymeren Kinetikexperimente mit Tenax® durchgeführt. Da Tenax® fester Natur ist, sind Wechselwirkungen zwischen Simulanz und Polymer nicht zu erwarten. Jedoch muss der Migrant um auf das Tenax® migrieren zu können zuerst in den Dampfraum übergehen. Die Flüchtigkeit der Oligomere sinkt aber mit steigendem Molekulargewicht aufgrund des sinkenden Dampfdrucks. Für die kleinen Oligomere ist der Dampfdruck hoch genug, damit sie in den Dampfraum übergehen können.

Ein anderer Lösungsansatz, um an die polymerspezifischen Parameter wie Diffusionskoeffizienten und Aktivierungsenergien zu gelangen, ist ein Experiment, in welchem das Polymer eine Substanz aufnimmt, welche in den Dampfraum gebracht wird. Bei diesem Experiment können Wechselwirkungen ausgeschlossen werden, da das Polymer nicht im Kontakt mit der flüssigen Phase der Substanz steht. Das Prinzip des Experiments zeigt Abbildung 3-69.

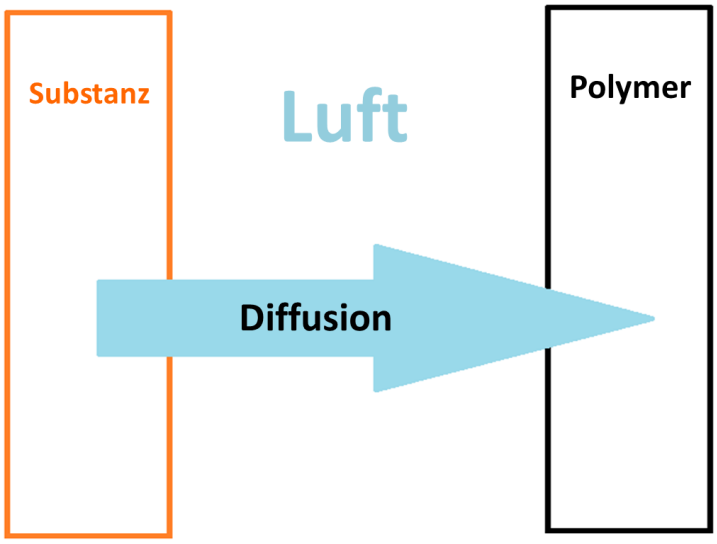


Abbildung 3-69: Prinzip des Diffusionsexperiments

Den zeitlichen Verlauf der Konzentrationszunahme von 1-Octanol in HDPE zeigt Abbildung 3-70 und in PP Abbildung 3-71.

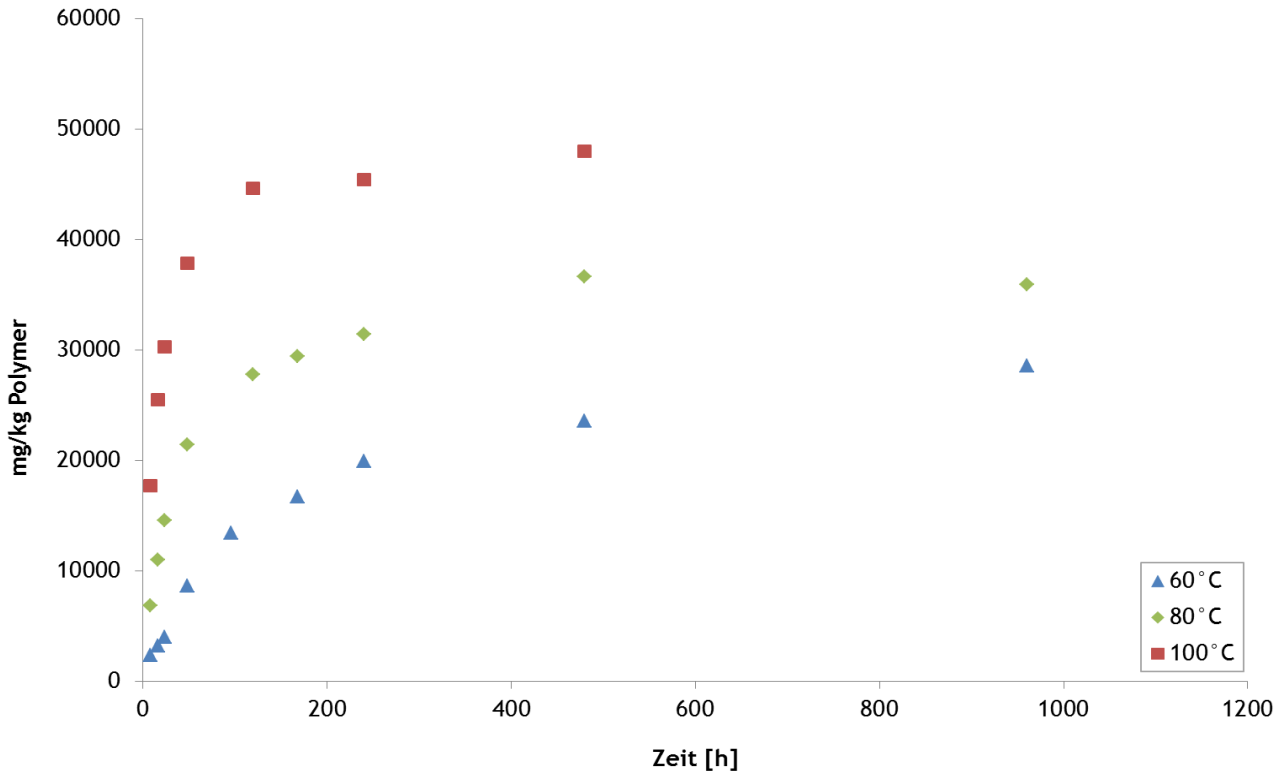


Abbildung 3-70: Diffusion von 1-Octanol über den Dampfraum in HDPE bei verschiedenen Temperaturen

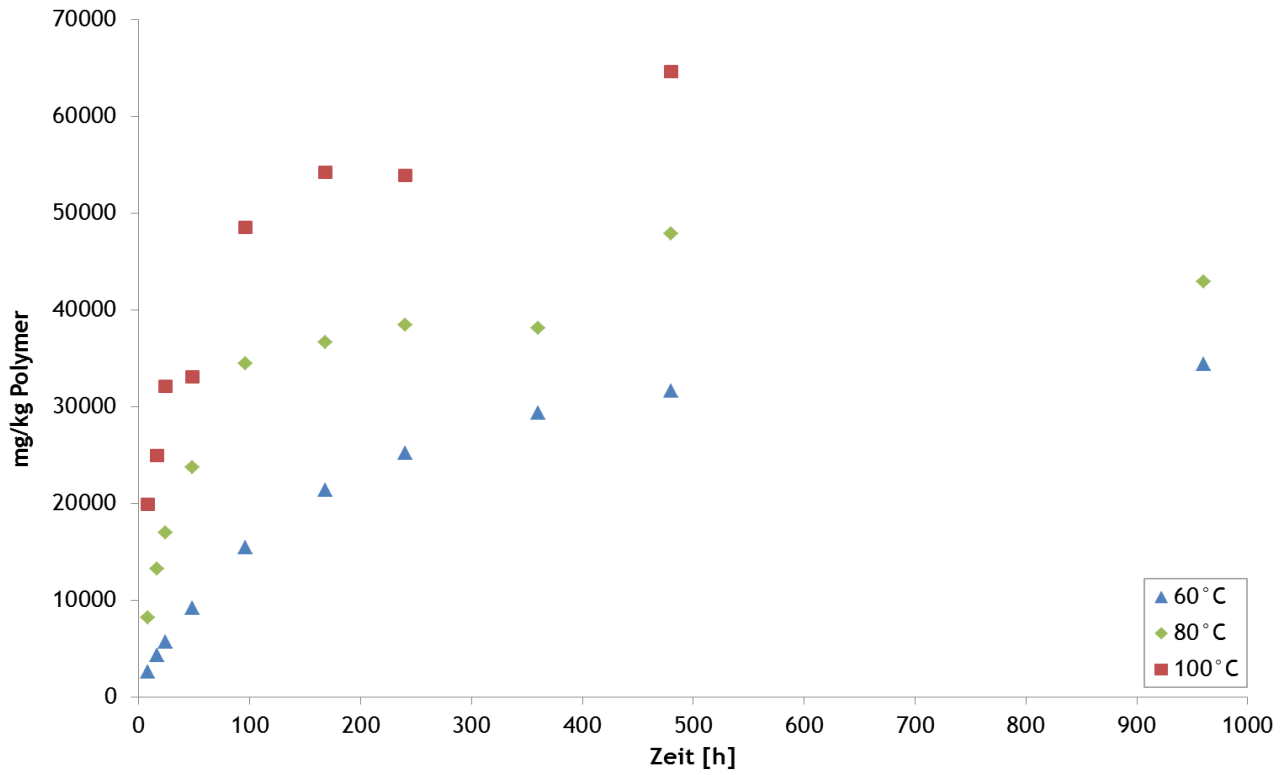


Abbildung 3-71: Diffusion von 1-Octanol über den Dampfraum in PP bei verschiedenen Temperaturen

Die Konzentrationsverläufe für die Diffusion von 1-Octanol über den Dampfraum sind für das HDPE in Abbildung 3-70 und für das PP in Abbildung 3-71 dargestellt.

Die Abbildung 3-72 zeigt das GC-Chromatogramm des untersuchten LDPEs, bei welchem die migrierenden PE-Oligomere in einem nicht aufgelösten Berg enthalten sind. Daher konnten bei den Kinetikexperimenten keine einzelnen Oligomere ausgewertet werden und es wurde jeweils der gesamte Berg betrachtet. Es ist daher auch im Weiteren kein Modelling mit der FABES-Software MIGRATEST©EXP möglich.

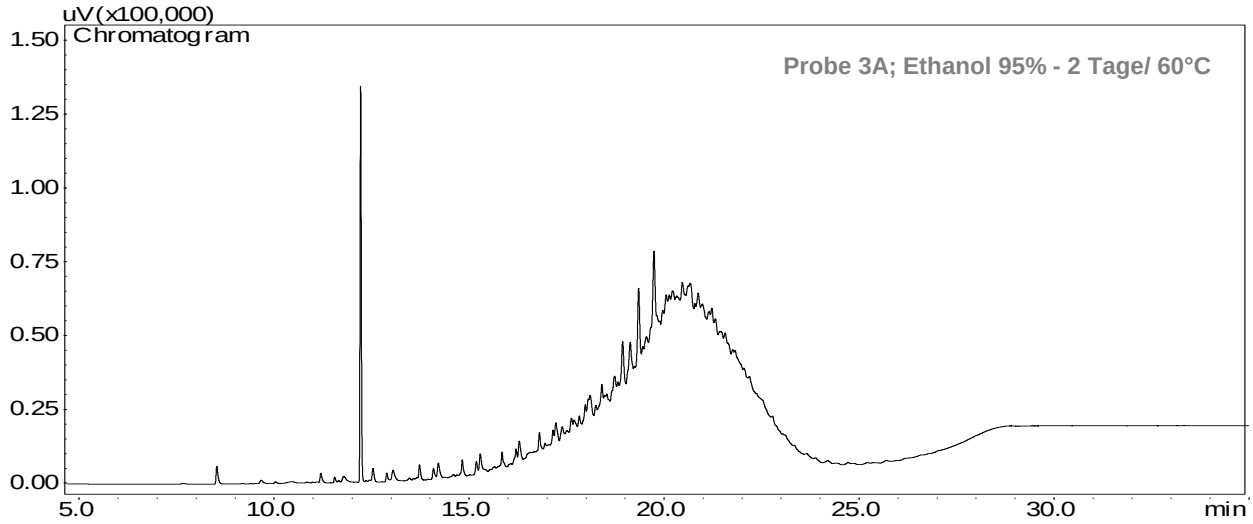


Abbildung 3-72: HTGC-Chromatogramm einer Migrationslösung der untersuchten LDPE-Folie (Probe 3A)

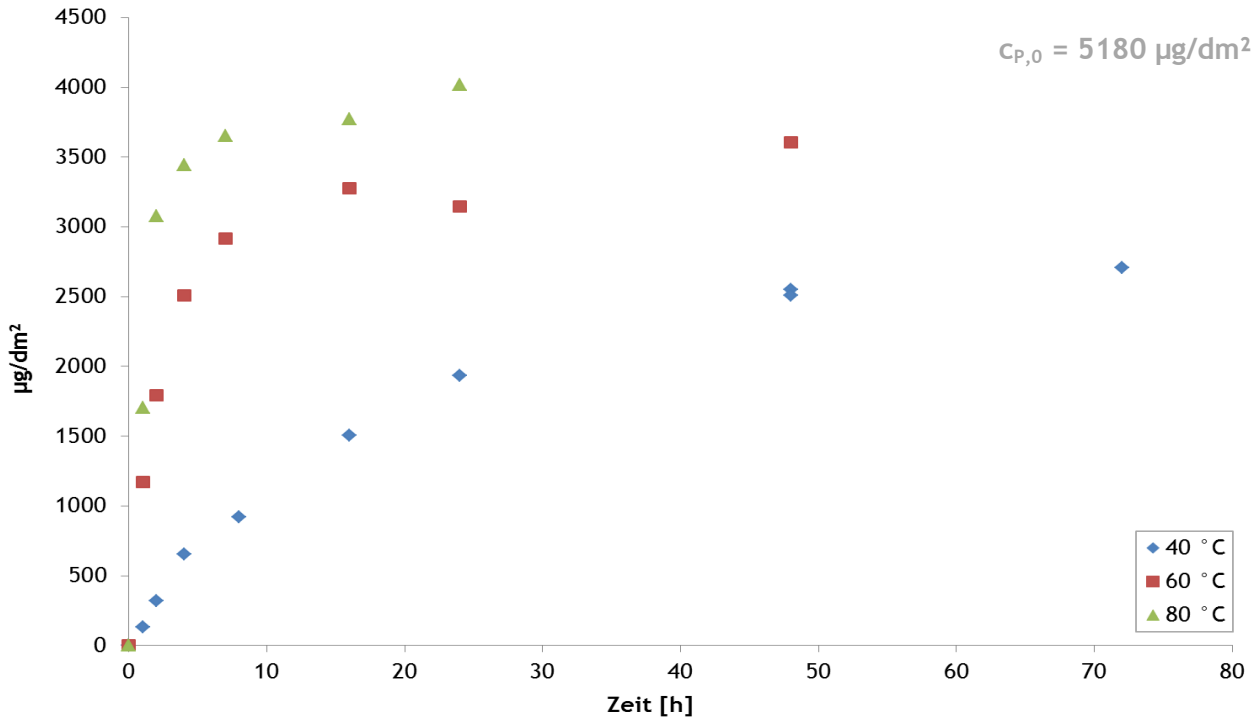


Abbildung 3-73: Konzentrationsverlauf der Migration in 95% Ethanol des Kohlenwasserstoff-Bergs

Die Abbildung 3-73 zeigt die zeitlichen Konzentrationsverläufe der Migration der PE-Oligomere aus der LDPE-Folie in 95 % Ethanol. Die Werte für die Migration in Miglyol 812® können der Abbildung 3-74 entnommen werden.

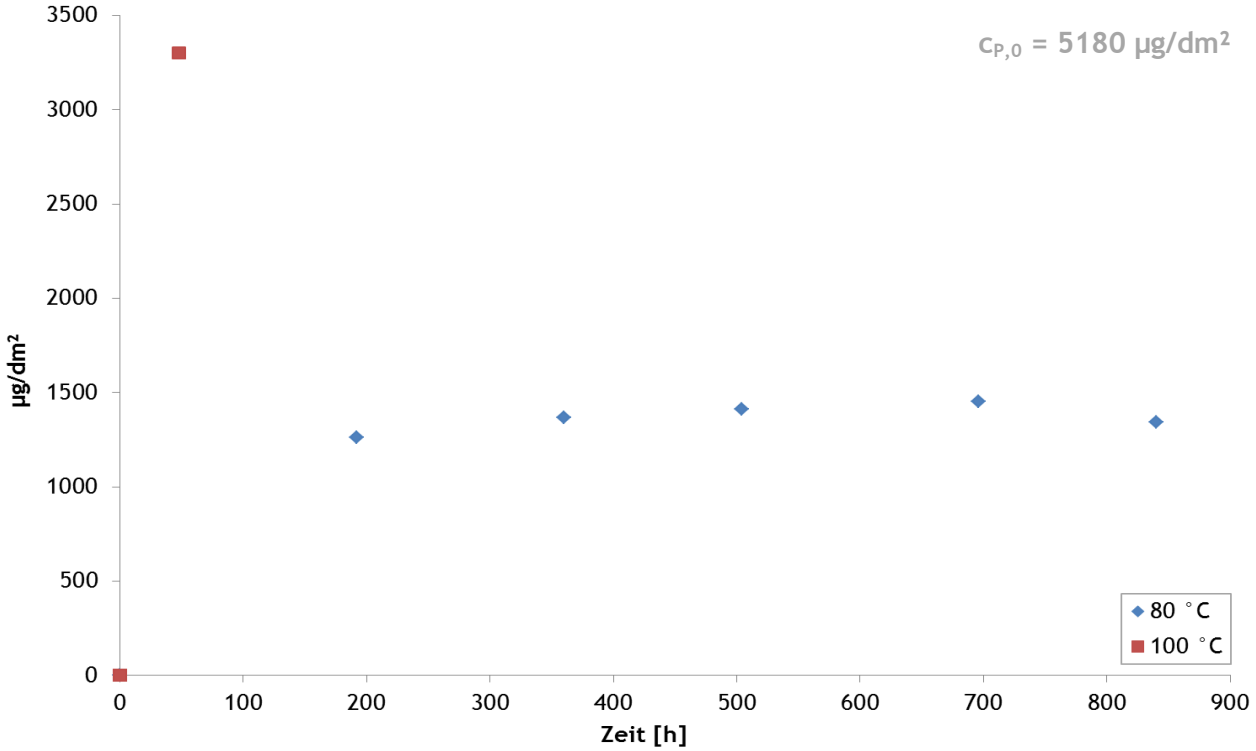


Abbildung 3-74: Konzentrationsverlauf der Migration in Miglyol 812® des Kohlenwasserstoff-Bergs

3.5.3.1 PS

Die untersuchten PS-Becher zeigten als einziges PS-Oligomer das PS-Trimere.

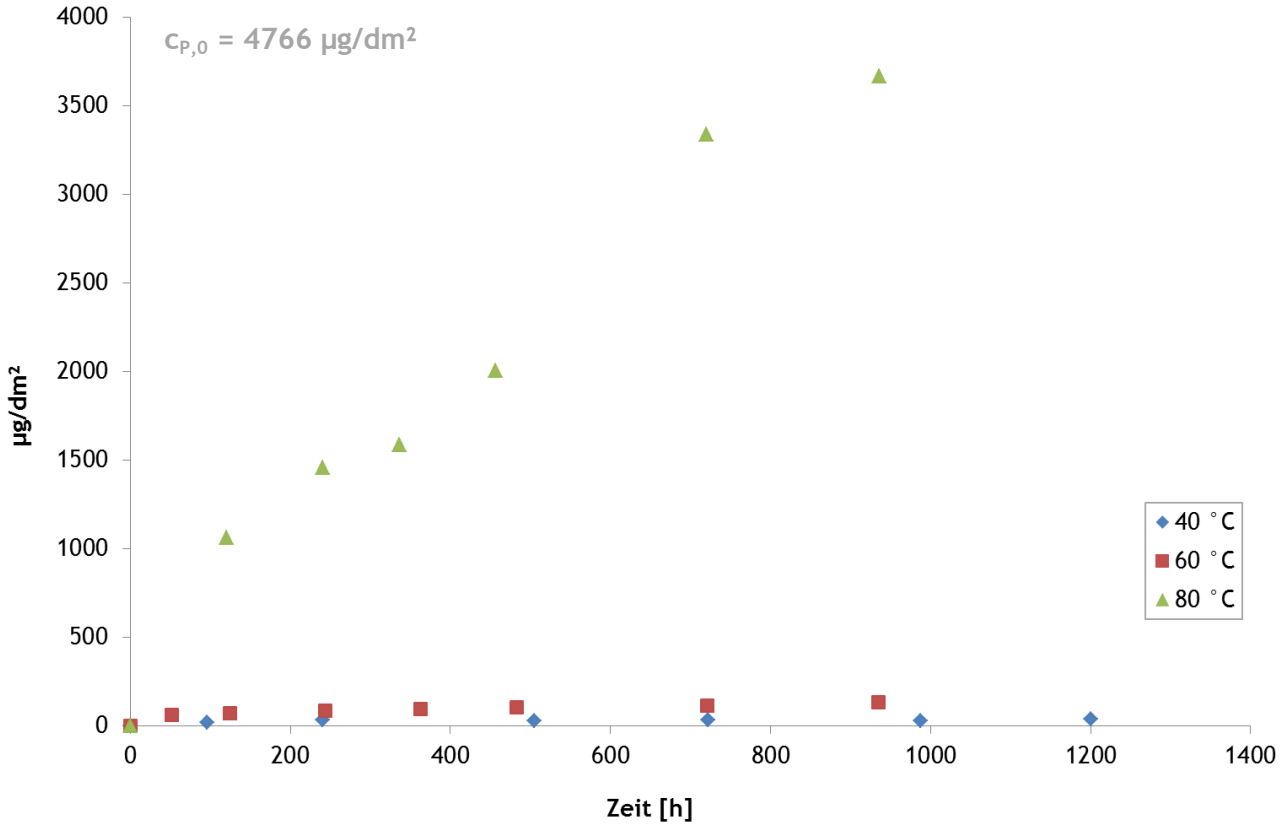


Abbildung 3-75: Konzentrationsverlauf der Migration in 95 % Ethanol des PS-Trimeren

Die Abbildung 3-75 zeigt die zeitlichen Konzentrationsverläufe der Migration des PS-Trimeren aus den PS-Bechern in 95 % Ethanol.

3.6 Arbeitsschritt 6 (AS 6) – Modelling

In AS 6 sollen die Migrationen aus AS 2 bis AS 5 mit der Migrationssoftware MIGRATEST© EXP der FABES Forschungs-GmbH gemodelt werden. Die FABES-Software MIGRATEST©EXP basiert auf numerischen Lösungen (Finite Differenzen Methode (FDM)).

Mit den erhaltenen Rohdaten der Diffusionskoeffizienten D_P und der Verteilungskoeffizienten $K_{P/L}$ für die Migration in Lebensmittel(-simulanzien) können die Diffusionskoeffizienten D_P berechnet werden.

3.6.1 Grundlagen

Bei einer bestimmten Temperatur T kann der Diffusionskoeffizient D_P einer Substanz, mit dem relativen Molekulargewicht M_r, mit der **“*FABES*-D$_p$ Formel”** (Gleichung 3-6) in einer Polymermatrix berechnet werden (Piringer, 1994).

$$D_P = D'_P * \exp\left(A_P - 0{,}1351 * M_r^{\frac{2}{3}} + 0{,}003 * M_r - \frac{10454}{T}\right)$$

Gleichung 3-6: *FABES*-D$_P$ Formel zur semi-empirischen Abschätzung von Diffusionskoeffizienten $\boldsymbol{D_P}$

und:

$$A_P = A'_P - \frac{\tau_P}{T}$$

Gleichung 3-7: Berechnung des polymerspezifischen $\boldsymbol{A_P}$-Parameters

mit:	$D'_P = 10^4$	pre-exponentialler Faktor $\left(\frac{cm^2}{\sec}\right)$
	A'_P	materialspezifischer Parameter
	τ_P	materialspezifischer Diffusionsaktivierungsenergie Parameter (K)
	M_r	relatives Molekulagewicht des Migranten
	T	Temperatur (K)

Die polymerspezifische Temperaturkonstante τ_P zur Berechnung des A_P-Parameters in Gleichung 3-7 wird mit Hilfe von Gleichung 3-8 ermittelt.

$$\tau_P = \frac{A_{P,1} - A_{P,2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

mit: $\boldsymbol{T_i}$ Temperatur $\boldsymbol{i}$ des Migrationsexperiments

$A_{P,i}$ A_P-Parameterwert bei der Temperatur T_i

Gleichung 3-8: Mathematische Herleitung des polymerspezifischen Parameters $\boldsymbol{\tau_P}$

Die Abbildung 3-76 zeigt als Beispiel die Auswertung des Kurvenfittings mit Hilfe der experimentell ermittelten Datenpunkte für die PET-Folie (Probe 1) im Kontakt mit Olivenöl bei 150 °C mit der FABES-Modelling-Software MIGRATEST© EXP. Durch Anpassung der Parameter A_P und des Verteilungskoeffizient $K_{P/L}$ wird mit der Software die bestmögliche Kurve ermittelt und damit der Diffusionskoeffizient D_P, welcher der Temperatur entspricht, erhalten.

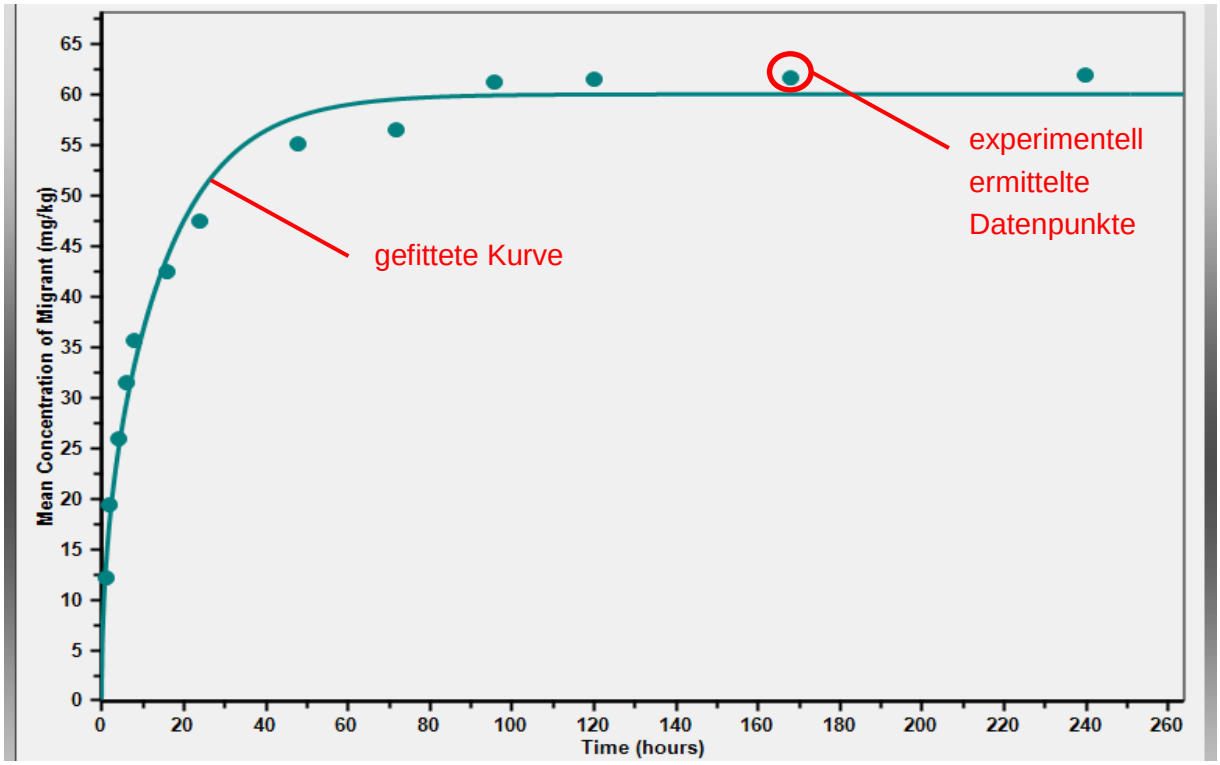


Abbildung 3-76: Auswertung der experimentellen Datenpunkte mit der FABES-Software MIGRATEST© EXP am Beispiel der PET-Folie (Probe 1) im Kontakt mit Olivenöl bei 150 °C

Für jedes der untersuchten Polymere können die Diffusionskoeffizienten der Migranten in Anlehnung an die Arrheniusgleichung (Gleichung 3-9) gegen die Temperatur aufgetragen werden.

$$D_P = D_P^0 * \exp\left(-\frac{E_D}{R * T}\right)$$

Gleichung 3-9: Ausdruck des $\boldsymbol{D_P}$ nach Arrhenius

mit:	D_P^0	pre-exponentieller Faktor $\left(\frac{cm^2}{\text{sec}}\right)$
	E_D	Diffusionsaktivierungsenergie $\left(\frac{J}{\text{mol}}\right)$
	T	Temperatur (K)
	R	Gaskonstante $R = 8{,}314 \frac{J}{mol*K}$

In der Abbildung 3-77 sind beispielhaft die Arrhenius-Plots für die PET-Oligomere dargestellt.

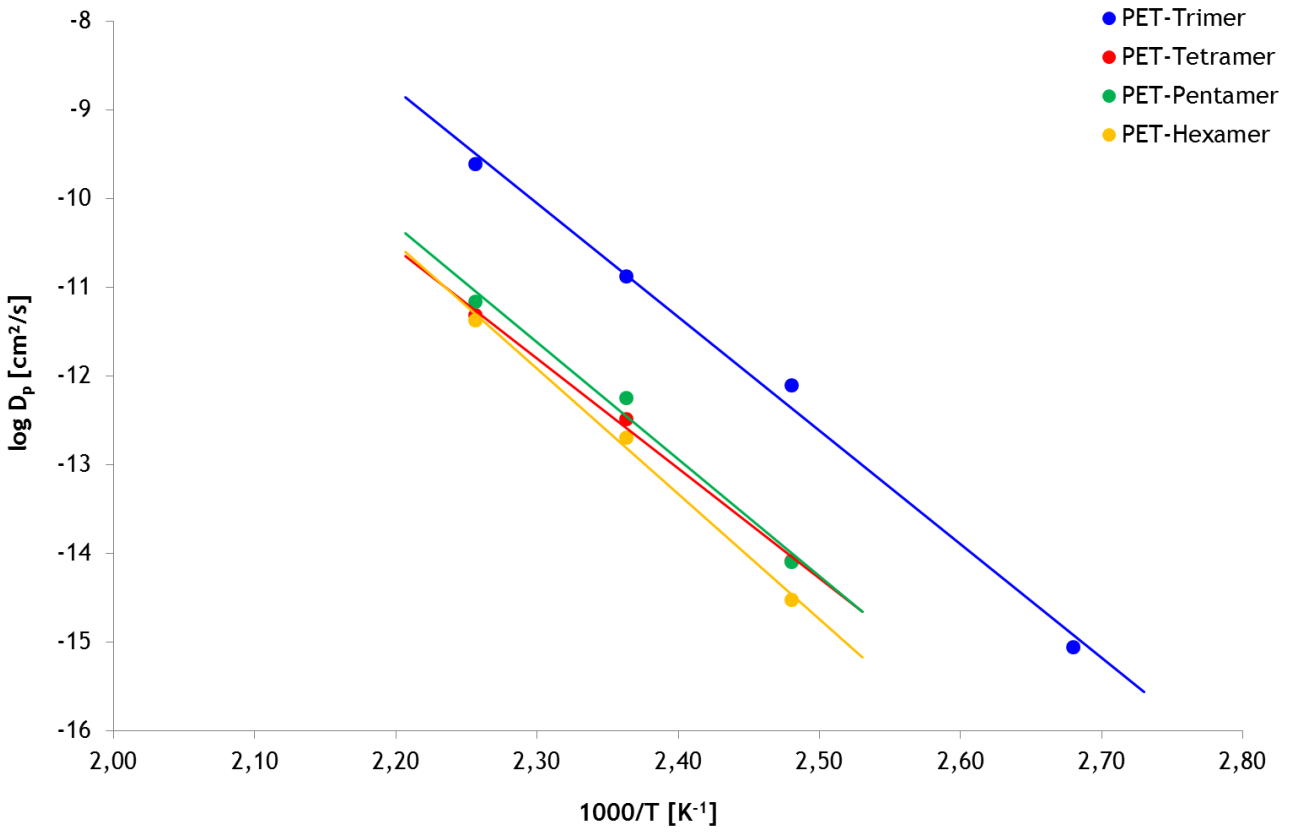


Abbildung 3-77: Arrhenius-Plots der Diffusionskoeffizienten für die Migration der PET-Oligomere (Probe 1) in Miglyol 812®

Mit der nachfolgenden Gleichung 3-10 können die Aktivierungsenergien für die Diffusion der Migranten im Polymer berechnet werden.

$$E_D = (\tau_P + 10454) * R$$

Gleichung 3-10: Berechnung der Aktivierungsenergie für die Diffusion

Eine andere Möglichkeit, Diffusionskoeffizienten und die Aktivierungsenergie der Diffusion für thermoplastische Polymere abzuschätzen, liegt in der mathematischen Beziehung (Gleichung 3-11) zwischen dem relativen Molekulargewicht $M_{r,P}$ und dem Schmelztemperatur $T_{m,P}$ des Polymers sowie dem relativen Molekulargewichts des Migranten $M_{r,i}$ (Piringer, 2008).

$$D_{P,i} = D_u * \exp\left(\alpha_P + w_{i,e} - w_{P,e} * 0{,}14 * (14 * j + 2)^{\frac{2}{3}} - \frac{W * w_{j,e}^{\frac{2}{3}} * T_{m,P} * R}{R * T}\right)$$

mit:

$D_u = 10^4 \frac{cm^2}{s}$ $\quad$ $W = 10{,}089$

$i = \frac{M_{r,i}-2}{14}$ $\quad$ $w_{i,e} = \left(1 + \frac{2\pi}{i}\right)^{\frac{i}{e}}$

$j = i^{\frac{1}{3}}$ $\quad$ $w_{j,e} = \left(1 + \frac{2\pi}{j}\right)^{\frac{j}{e}}$

$P = \left(\frac{M_{r,P}}{14}\right)^{\frac{1}{3}}$ $\quad$ $w_{P,e} = \left(1 + \frac{2\pi}{P}\right)^{\frac{P}{e}}$

$\alpha_P = \alpha'_P - \frac{\tau_P}{T}$

Gleichung 3-11: Berechnung des Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit des relativen Molekulargewichts und der Schmelztemperatur des Polymers

Der Ausdruck i in der Gleichung 3-11 beschreibt die Anzahl der Kohlenstoffatome in einem n-Alkan der Formel C_iH_{2i+2}. Mit Hilfe des mathematischen Ausdrucks $\frac{M_{r,i}-2}{14}$ wird der jeweilige Migrant auf das dem relativen Molekulargewicht entsprechende n-Alkan umgerechnet.

Der Ausdruck $w_{P,e}$ in der Gleichung 3-11 ist eine mathematische Beschreibung der Eigenschaften der Polymermatrix, wobei der Migrant durch $w_{i,e}$ definiert wird. Der α_P-Wert stellt wiederum eine polymerspezifische Konstante dar.

Das Produkt $0{,}14 * (14 * j + 2)^{\frac{2}{3}}$ im dritten Term entspricht der Querschnittsfläche des Migranten und beschreibt den „Widerstand“, welchen der Migrant bei dessen Diffusion in der Polymermatrix erfährt. Der vierte Term der Gleichung 3-11 beschreibt die Aktivierungsenergie für die Diffusion, welche mit Gleichung 3-12 bestimmt werden kann. T ist die Temperatur, bei welcher das Migrationsexperiment durchgeführt wird.

$$E_{A,i} = (w * w_{j,e}^{\frac{2}{3}} * T_{m,P} + \tau_P) * R$$

Gleichung 3-12: Berechnung der Aktivierungsenergie der Diffusion in Abhängigkeit der Schmelztemperatur

Die Abbildung 3-78 zeigt den Vergleich zwischen den experimentell bestimmten und mittels der Arrheniusgleichung errechneten Aktivierungsenergien (Gleichung 3-9) mit den mittels Gleichung 3-12 berechneten Aktivierungsenergien für die Diffusion der PET-Oligomere. Der Tabelle 3-11 können $M_{r,P}$ und $T_{m,P}$ für die untersuchte PET-Folie entnommen werden.

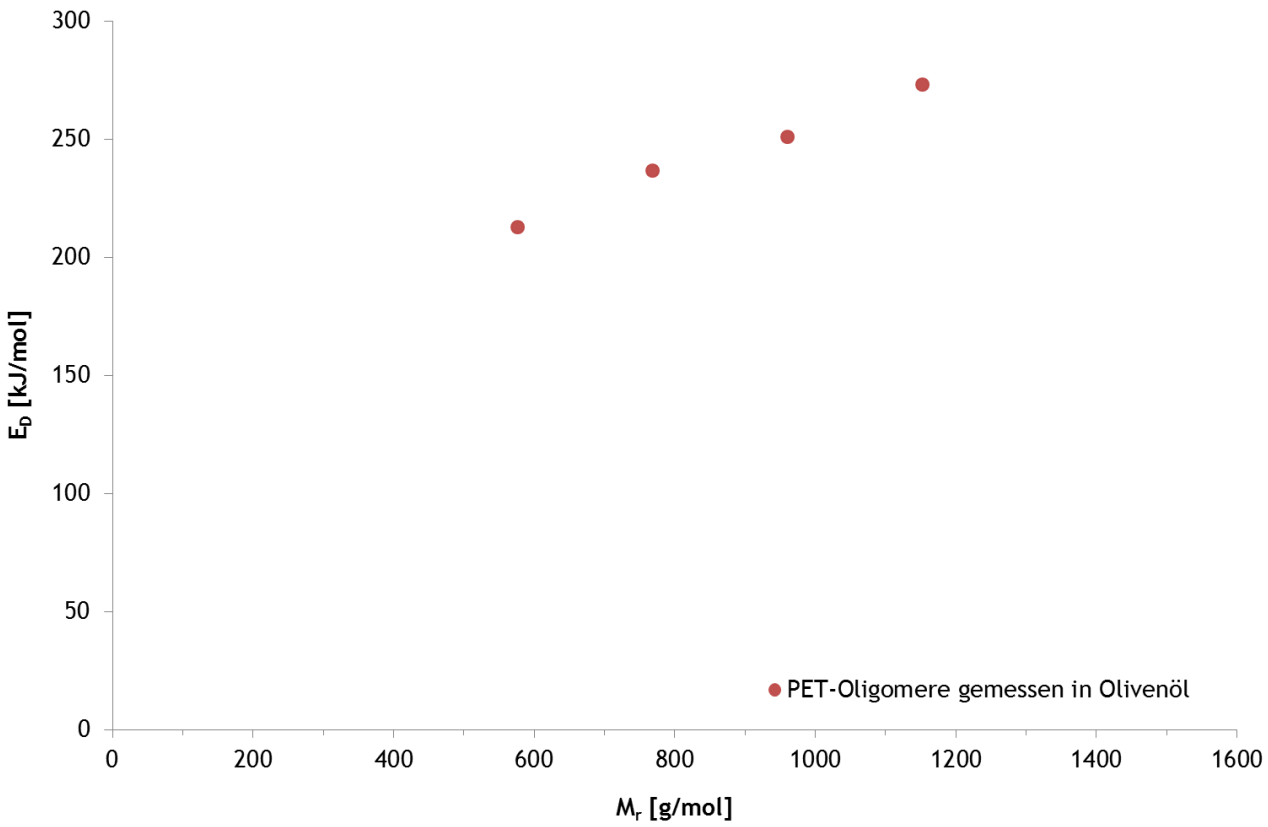


Abbildung 3-78: Mit Gleichung 3-10 berechnete Aktivierungsenergien für die Diffusion der PET-Oligomere (n= 3–6) aus der PET-Folie, bei Migrationstemperaturen über der Glasübergangstemperatur

3.6.2 PET

Zur genauen Charakterisierung der PET-Folie wurden DSC-Experimente und die Bestimmung der Molmassenverteilung mittels GPC/SEC (siehe Abbildung 3-79) durchgeführt. Die erhaltenen Daten sind der Tabelle 3-11 zu entnehmen.

Tabelle 3-11: Daten aus den DSC-Experimenten und der Molmassenbestimmung der PET-Folie

Schmelztemperatur [°C]	254
Glasübergangstemperatur [°C]	81,3
M_n [Da]	10.000
M_w [Da]	50.800
M_z [Da]	85.600
M_p [Da]	41.200
prozentualer Anteil Mw < 500 Da	1,27
prozentualer Anteil Mw < 1000 Da	2,56

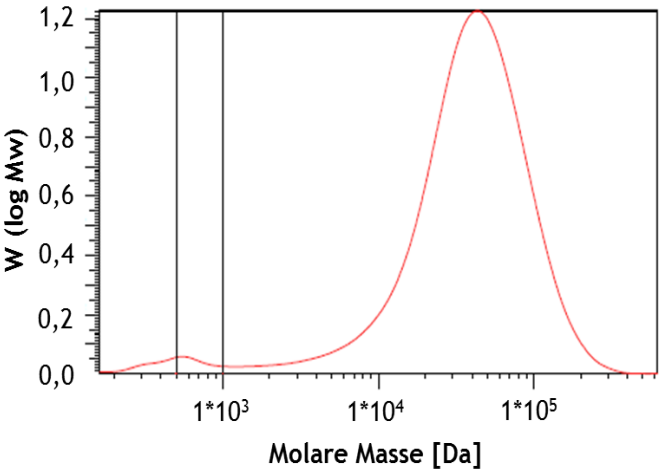


Abbildung 3-79: Molmassenverteilung der PET-Folie

Der Abbildung 3-80 können die D_P-Kurven für die Diffusion der PET-Oligomere in Olivenöl für die untersuchten Temperaturen 100-170°C entnommen werden, welche mit Gleichung 3-6 an die experimentell ermittelten D_P-Werte angepasst wurden.

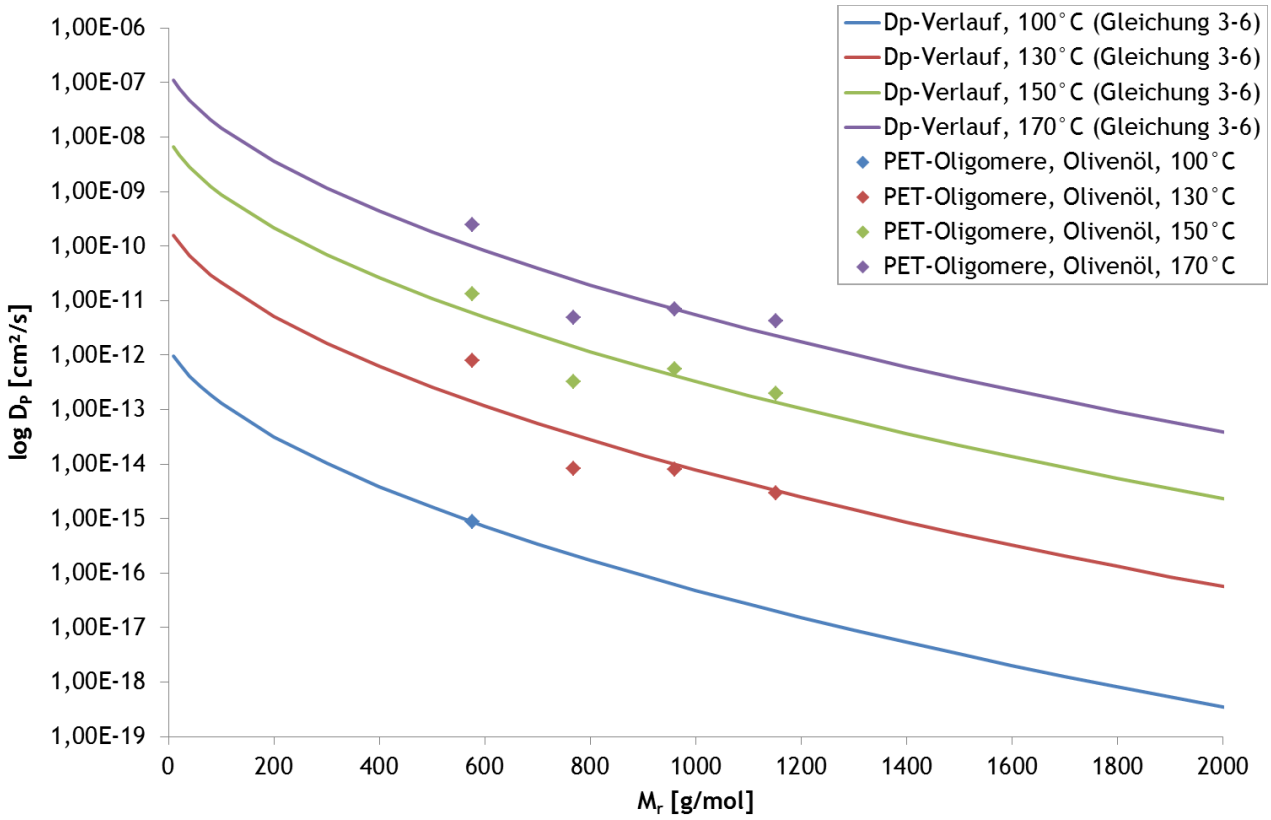


Abbildung 3-80: Gemessene Diffusionskoeffizienten der PET-Oligomere bei Temperaturen zwischen 100 und 170°C mit Olivenöl

Wie zu erwarten war zeigt Abbildung 3-80, dass die Diffusionskoeffizienten der PET-Oligomere mit steigendem Molekulargewicht abnehmen und mit steigender Temperatur die Diffusionskoeffizienten zunehmen.

3.6.3 Polyamide

3.6.3.1 PA6

Zur genauen Charakterisierung der PA6-Folie wurden DSC-Experimente und die Bestimmung der Molmassenverteilung mittels GPC/SEC durchgeführt. Die für die PA6-Folie ermittelten Daten sind der Tabelle 3-12 zu entnehmen und die Molmassenverteilung in Abbildung 3-81 dargestellt.

Tabelle 3-12: Daten aus den DSC-Experimenten und der Molmassenbestimmung der PA6-Folie

Schmelztemperatur [°C]	217
Glasübergangstemperatur [°C]	52,4
M_n [Da]	11.500
M_w [Da]	98.100
M_z [Da]	184.000
M_p [Da]	69.300
prozentualer Anteil Mw < 500 Da	1,14
prozentualer Anteil Mw < 1000 Da	2,25

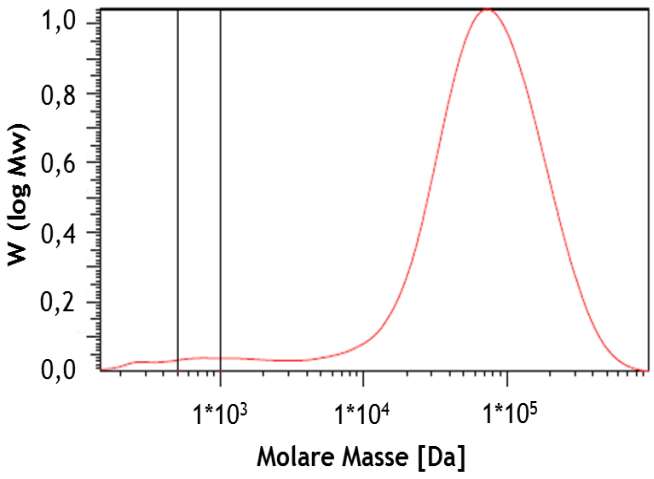


Abbildung 3-81: Molmassenverteilung der PA6-Folie

Der Abbildung 3-82 können die D_P-Kurven für die Diffusion der PA6-Oligomere für die untersuchten Temperaturen 80-150°C entnommen werden, welche mit Gleichung 3-6 an die experimentell ermittelten D_P-Werte angepasst wurden.

Die Diffusionskoeffizienten der PA6-Oligomere nehmen mit steigendem Molekulargewicht ab, mit steigender Temperatur nehmen die Diffusionskoeffizienten zu (vgl. Abbildung 3-82).

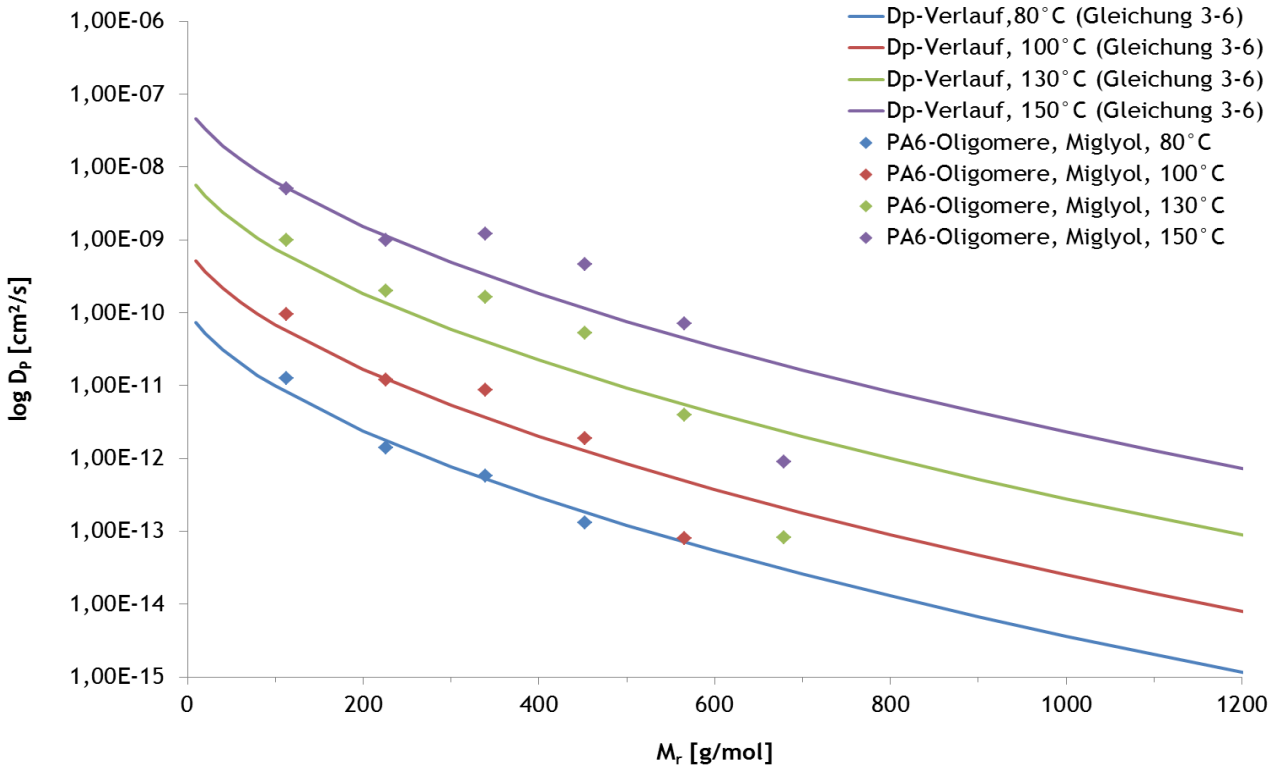


Abbildung 3-82: Gemessene Diffusionskoeffizienten der PA6-Oligomere bei Temperaturen zwischen 80 und 150°C mit Miglyol 812®

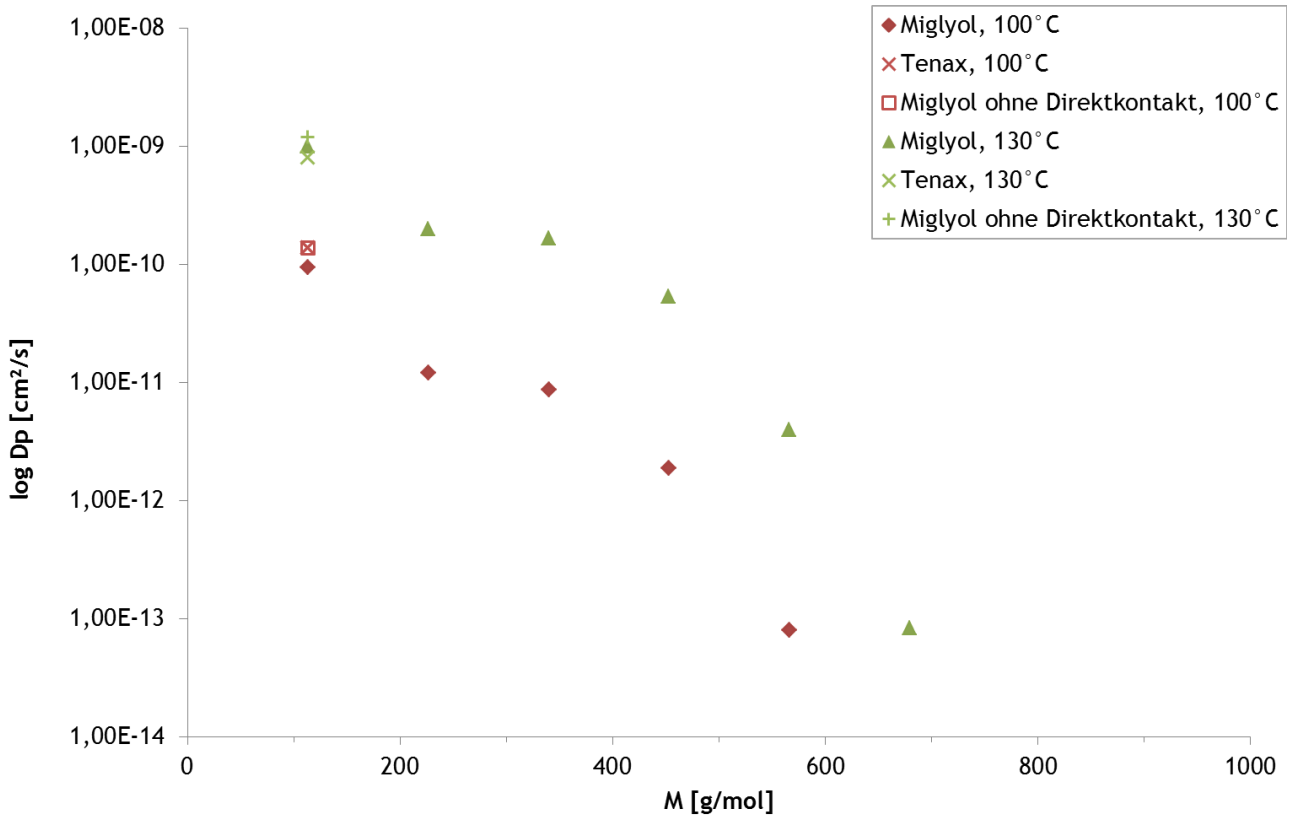


Abbildung 3-83: Vergleich der Diffusionskoeffizienten für ε-Caprolactam bei 100 °C und 130 °C in Miglyol 812® und Tenax®

Die Experimente, bei welchen Wechselwirkungen zwischen der PA6-Matrix und dem Lebensmittel(-simulanz) ausgeschlossen werden können, zeigen, dass die Diffusionskoeffizienten für das ε-Caprolactam nur unwesentlich unterschiedlich sind zu dem Kinetikexperiment, bei welchem das Miglyol 812® sich im Direktkontakt mit der PA6-Folie befand (vgl. Abbildung 3-83).

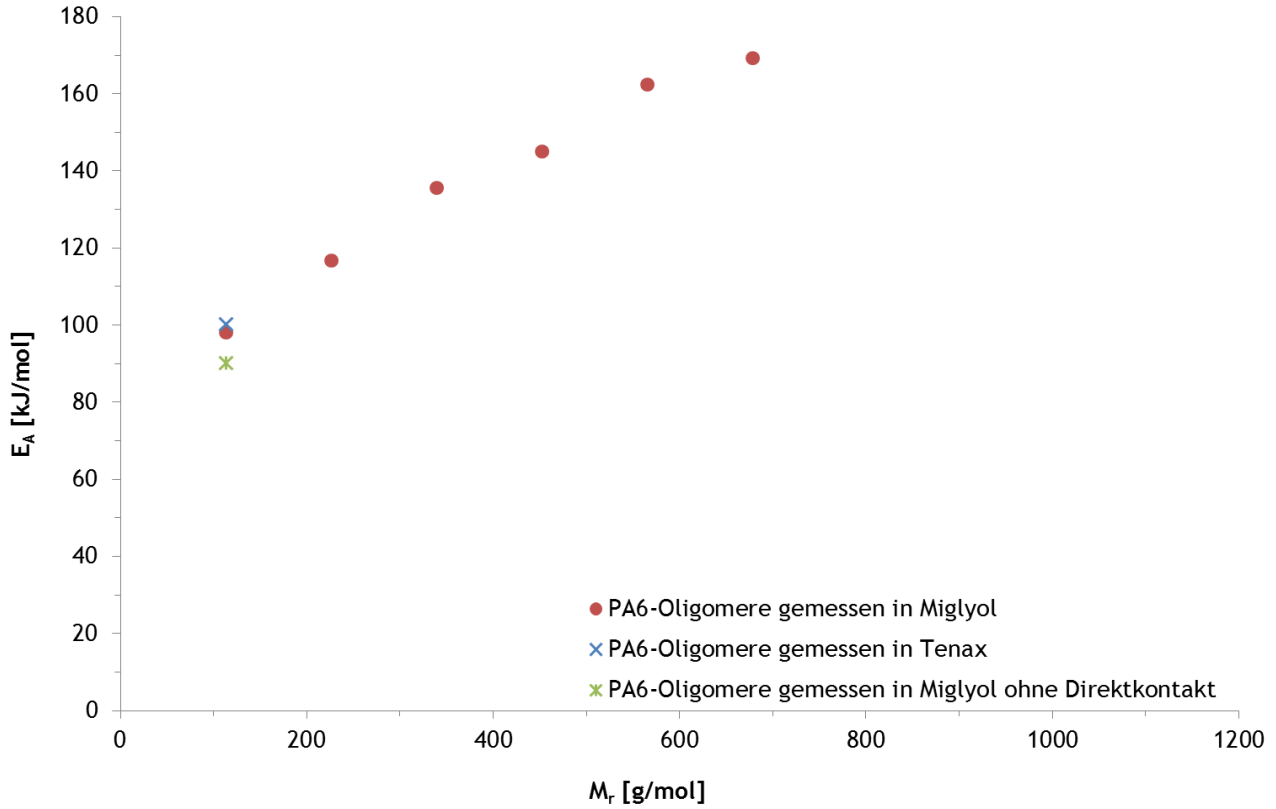


Abbildung 3-84: Aktivierungsenergien für die Diffusion der PA6-Oligomere (n= 1–6) berechnet nach Gleichung 3-10 gemessen in Miglyol 812® und Tenax® bei Migrationstemperaturen über der Glasübergangstemperatur

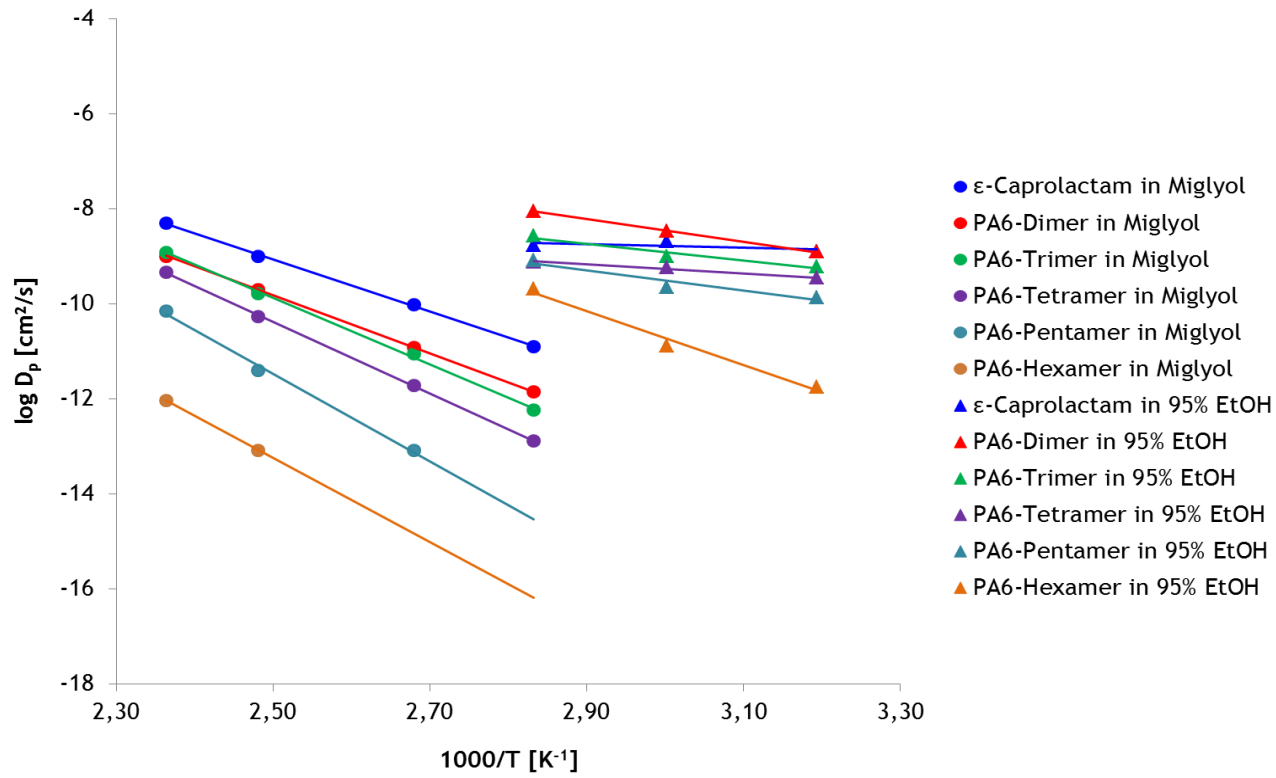


Abbildung 3-85: Vergleich der Arrhenius-Plots der Diffusionskoeffizienten der PA6-Oligomere in Miglyol 812® und in Ethanol 95%

Die Abbildung 3-85 verdeutlicht die von 95 % Ethanol ausgehende Wechselwirkung mit dem PA6. Mit 95 % Ethanol werden bei 80 C Diffusionskoeffizienten erhalten, welche z.B. für das PA6-Trimere vier Zehnerpotenzen über dem mit Miglyol 812® bei 80 °C liegen. Der extrapolierte Diffusionskoeffizient für das PA6-Nonamer liegt bei 80°C in Miglyol 812® etwa acht Zehnerpotenzen unter dem, welcher in 95 % Ethanol ermittelt wurde.

3.6.3.2 PA6,6

Die PA6,6-Folie wurden mit Hilfe von DSC-Experimenten und der Bestimmung der Molmassenverteilung mittels GPC/SEC charakterisiert. Die bestimmten Daten für die PA6,6-Folie sind in Tabelle 3-13 zusammengefasst und die Molmassenverteilung in Abbildung 3-86 abgebildet.

Tabelle 3-13: Daten aus den DSC-Experimenten und der Molmassenbestimmung der PA6,6-Folie

Schmelztemperatur [°C]	252 / 261
Glasübergangstemperatur [°C]	59,1
M_n [Da]	14.000
M_w [Da]	89.200
M_z [Da]	173.000
M_p [Da]	58.000
prozentualer Anteil Mw < 500 Da	1,02
prozentualer Anteil Mw < 1000 Da	1,67

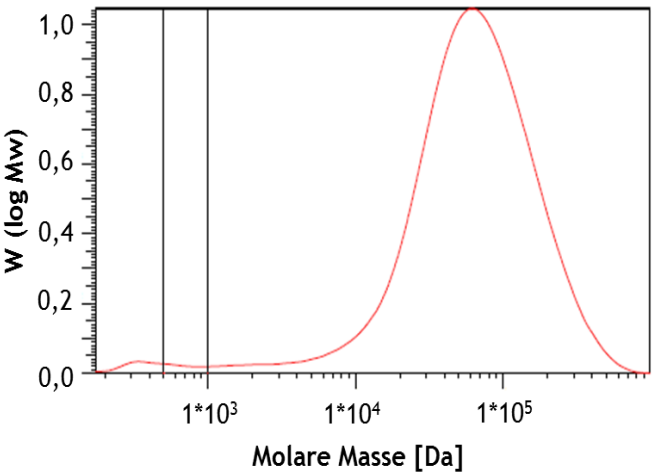


Abbildung 3-86: Molmassenverteilung der PA6,6-Folie

Der Abbildung 3-87 können die D_P-Kurven für die Diffusion der PA6,6-Oligomere für die untersuchten Temperaturen 80-150°C entnommen werden, welche mit Gleichung 3-6 an die experimentell ermittelten D_P-Werte angepasst wurden.

Die Diffusionskoeffizienten der PA6,6-Oligomere nehmen mit steigendem Molekulargewicht ab, mit steigender Temperatur nehmen die Diffusionskoeffizienten zu (vgl. Abbildung 3-87).

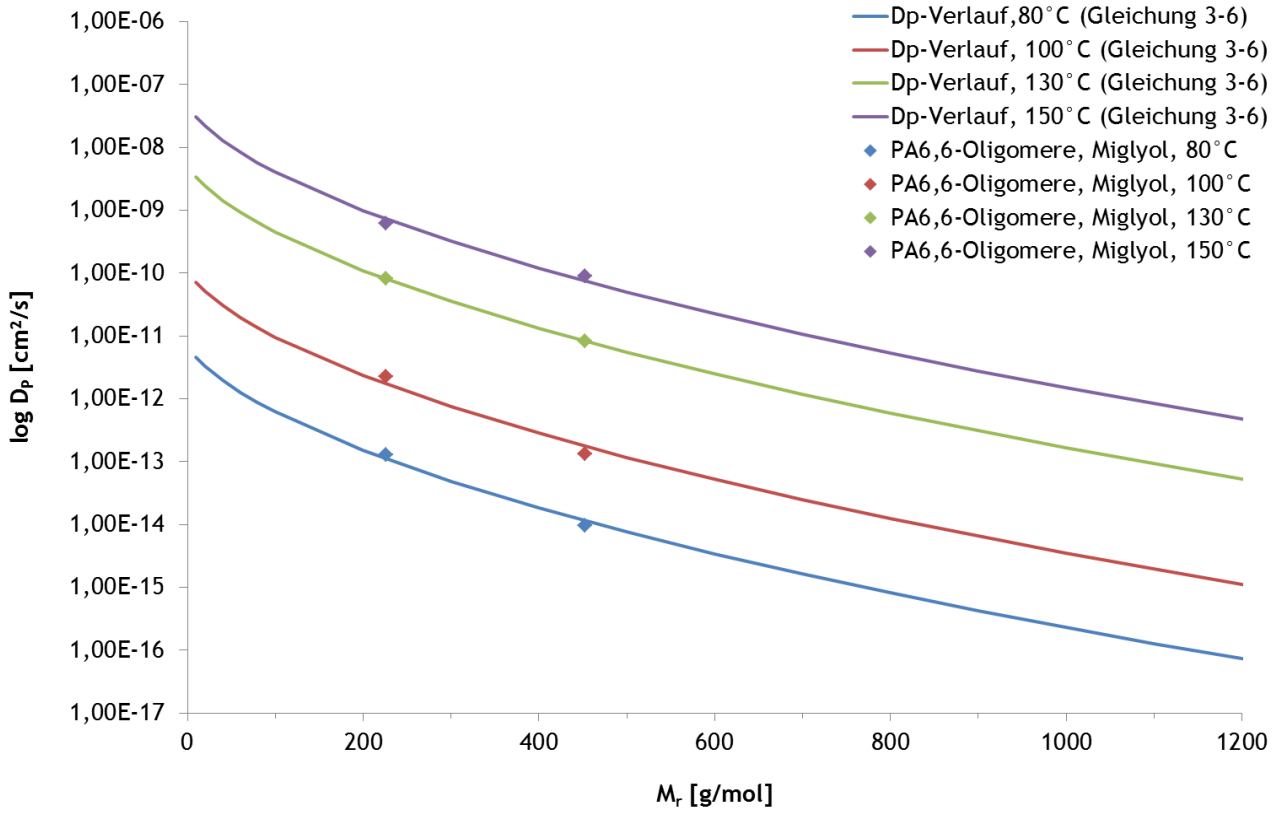


Abbildung 3-87: Gemessene Diffusionskoeffizienten der PA6,6-Oligomere bei Temperaturen zwischen 80 und 150°C mit Miglyol 812®

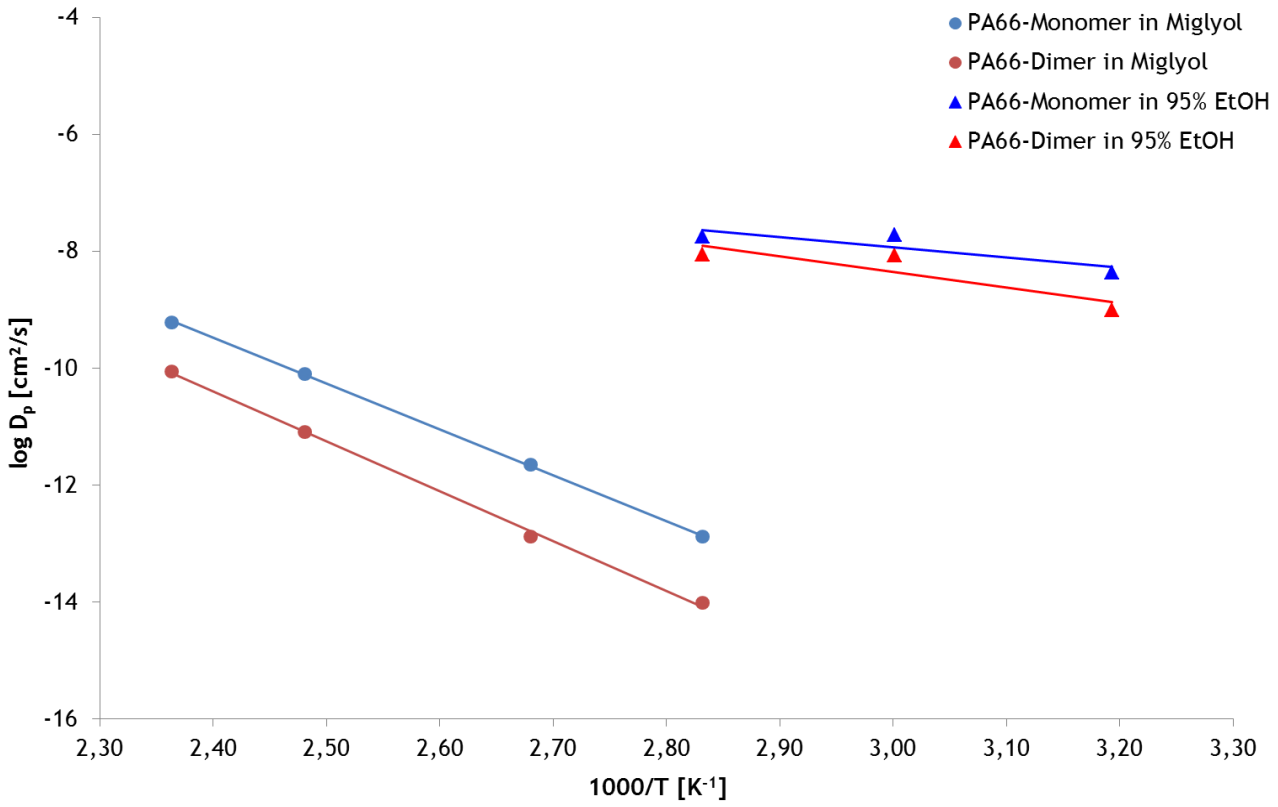


Abbildung 3-88: Vergleich der Arrhenius-Plots der Diffusionskoeffizienten der PA6,6-Oligomere in Miglyol 812® und in Ethanol 95 %

Ähnlich wie beim PA6 zeigt auch das PA6,6 mit 95 % Ethanol eine deutliche Wechselwirkung, was der Abbildung 3-88 entnommen werden kann. Mit 95 % Ethanol werden bei 80 °C Diffusionskoeffizienten erhalten, welche für das PA6,6-Monomere fünf Zehnerpotenzen bzw. für das PA6,6-Dimere sieben Zehnerpotenzen über denen mit Miglyol 812® bei 80 °C liegen.

3.6.4 Polyolefine

3.6.4.1 HDPE

Zur genauen Charakterisierung der HDPE-Folie wurden DSC-Experimente und die Bestimmung der Molmassenverteilung mittels Hochtemperatur-GPC/SEC (siehe Abbildung 3-89) durchgeführt. Die erhaltenen Daten sind der Tabelle 3-14 zu entnehmen.

Tabelle 3-14: Daten aus den DSC-Experimenten und der Molmassenbestimmung der HDPE-Folie

Schmelztemperatur [°C]	132
Glasübergangstemperatur [°C]	---
M_n [Da]	21.300
M_w [Da]	313.000
M_z [Da]	1.300.000
M_p [Da]	117.000
prozentualer Anteil Mw < 500 Da	---
prozentualer Anteil Mw < 1000 Da	---

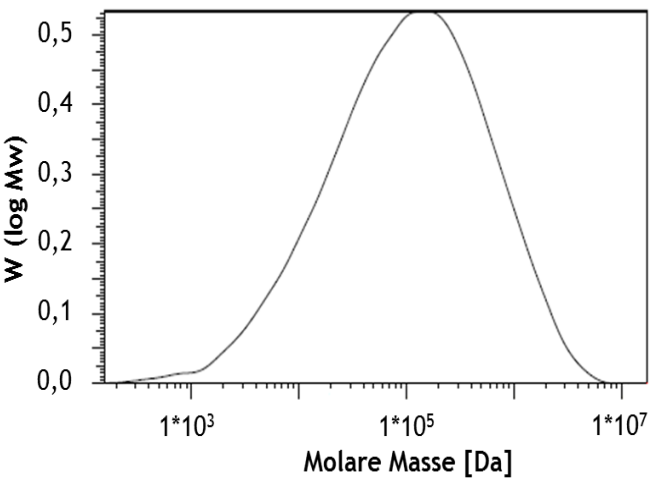


Abbildung 3-89: Molmassenverteilung der HDPE-Folie

Die Diffusionskoeffizienten der HDPE-Oligomere nehmen mit steigendem Molekulargewicht ab, mit steigender Temperatur nehmen die Diffusionskoeffizienten zu (vgl. Abbildung 3-90).

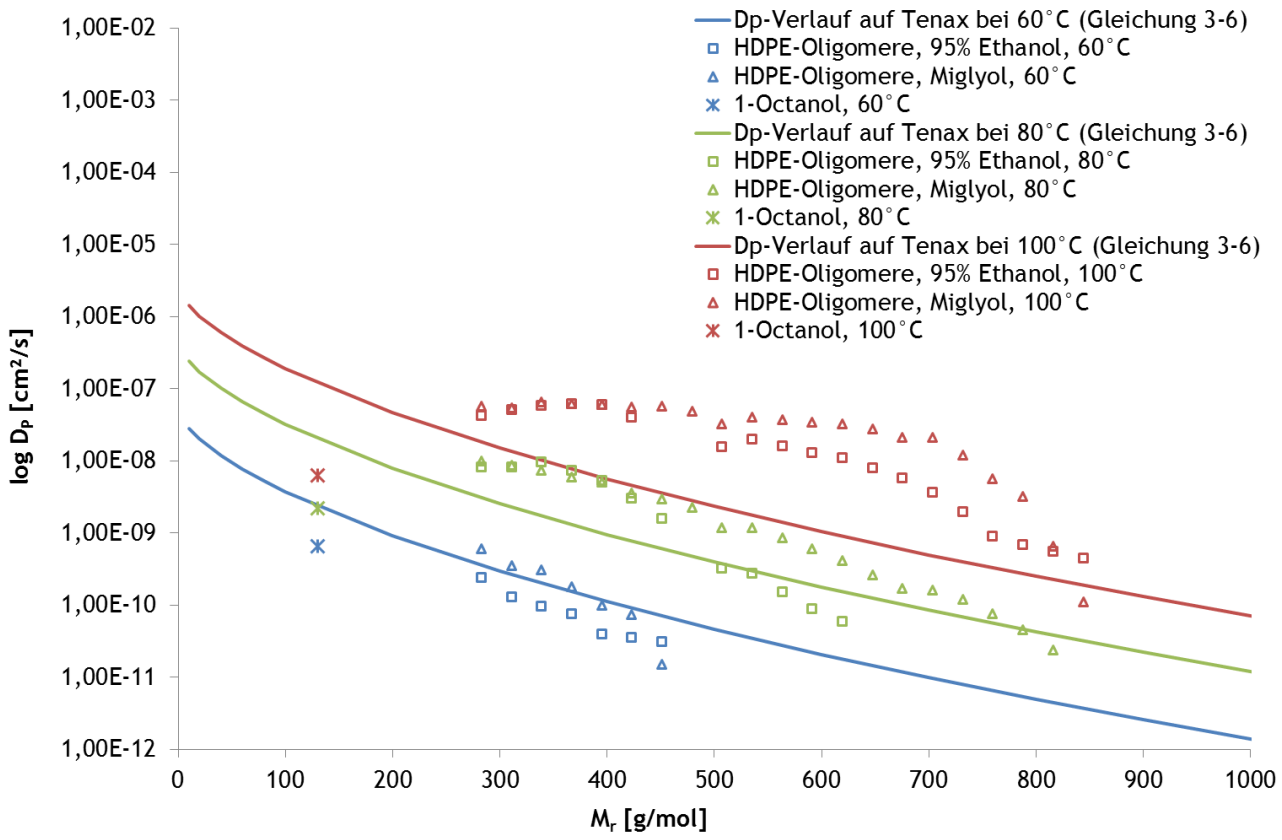


Abbildung 3-90: Vergleich der experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten, der HDPE-Oligomere mit Miglyol 812® und 95 % Ethanol mit den aus Tenax® erhaltenen D_P-Kurven in HDPE

Die Abbildung 3-90 zeigt den Einfluss von 95 % Ethanol bzw. Miglyol 812® auf den Diffusionskoeffizienten. Bei kleinen Molekulargewichten der Oligomere ist der Einfluss der Wechselwirkungen von 95 % Ethanol (M_r = 46 g/mol) bzw. Miglyol (M_r ≈ 450 g/mol) mit der Matrix sehr ähnlich, mit steigendem Molekulargewicht der Oligomere beeinflusst das Miglyol 812® den Diffusionskoeffizienten etwas stärker. Hohe Temperaturen (80 und 100 °C) führen zu deutlich zu hohen Diffusionskoeffizienten. Die Diffusionskoeffizienten bei niedrigeren Temperaturen (60 °C) liegen in etwa bei den D_P-Werten aus wechselwirkungsfreien Experimenten. Bei dem wechselwirkungsfreien Experiment der Diffusion von 1-Octanol über die Dampfphase in das HDPE zeigen sich bei den drei Temperaturen deutliche Unterschiede im Diffusionskoeffizienten. So liegt der Diffusionskoeffizient für 1-Octanol (M_r = 130,23 g/mol) bei 80 und 100 °C jeweils etwa eine Zehnerpotenz unter dem von C20 mit M_r = 282,55 g/mol in den wechselwirkungsbehafteten Experimenten mit 95 % Ethanol bzw. Miglyol 812®.

Der Grund für die mit 1-Octanol erhaltenen und im Vergleich zur Migration auf Tenax® zu kleinen D_P-Werte liegt möglicherweise in der Struktur des HDPE, welches keine Verzweigungen aufweist.

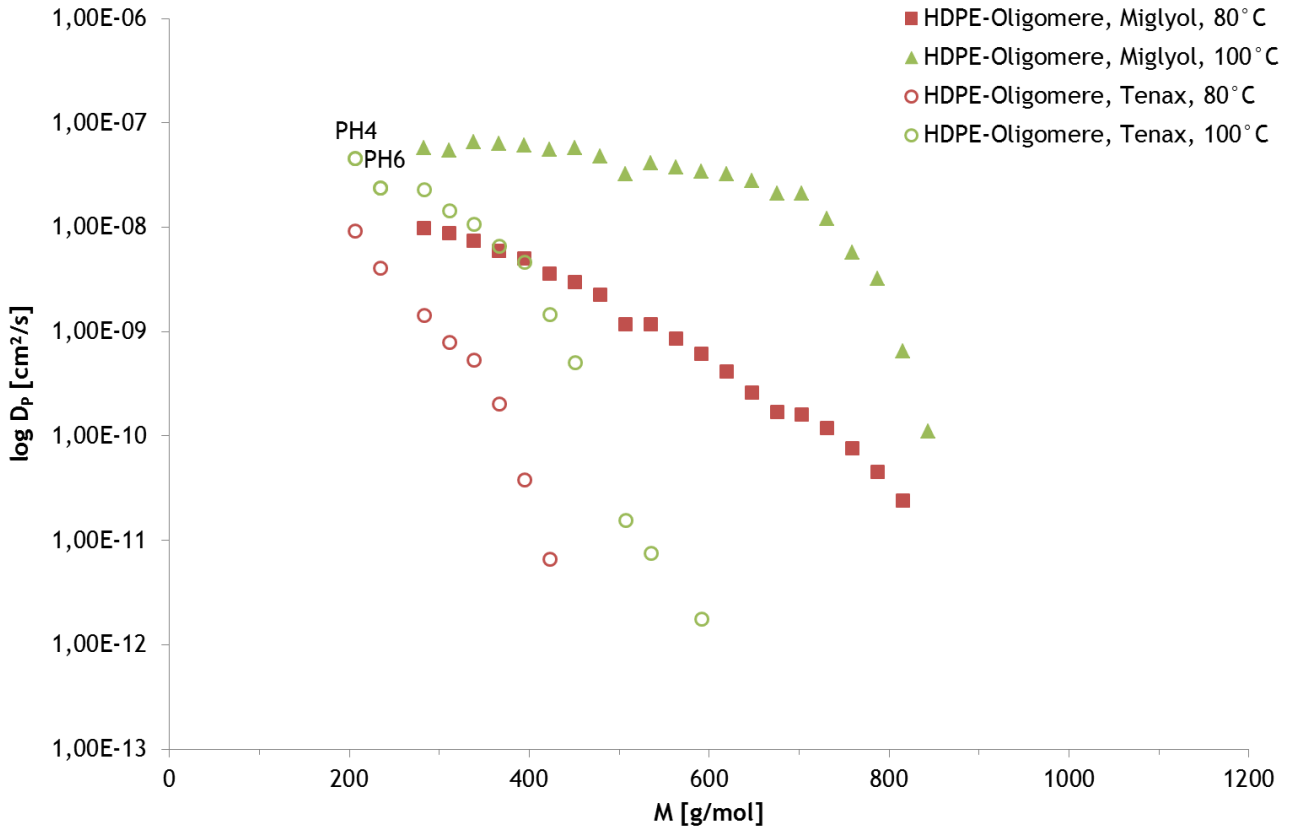
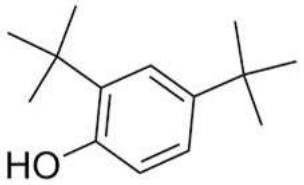


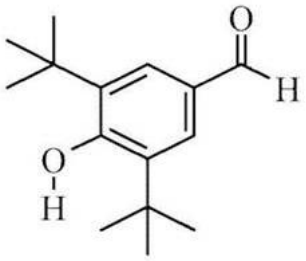
Abbildung 3-91: Vergleich der Diffusionskoeffizienten der Migration auf Tenax® und in Miglyol 812® (erweitert mit den Tenax®-Messwerten aus dem Referenzexperiment)

Der Vergleich der beiden Kinetikexperimente mit Miglyol 812® und Tenax® zeigt ebenfalls, dass die Wechselwirkungen zwischen der HDPE-Matrix und dem Miglyol zu deutlich erhöhten Diffusionskoeffizienten führen (siehe Abbildung 3-91). So liegt dieser für C22 bei Tenax®, bei welchem eine wechselwirkungsfreie Migration stattfindet etwa eine Zehnerpotenz unter dem Wert mit Miglyol 812®.

In einem Referenzexperiment wurde eine mit den beiden Substanzen PH4 und PH6 (siehe Abbildung 3-92) dotierte HDPE-Folie in Kontakt mit Tenax® gebracht. Trägt man die erhaltenen D_P-Werte für die beiden Substanzen zusammen mit den D_P's der HDPE-Oligomere in Tenax® gegen das relative Molekulargewicht auf (siehe Abbildung 3-93), so bekommt man eine sehr gute Korrelation der D_P's, dies obwohl es sich um zwei verschiedene HDPE-Folien handelt, welche aber nahezu die gleiche Schmelztemperatur besitzen.



PH4
2,4-Di-tert.-butylphenol
M_r =206,17 g/mol



PH6
3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-benzaldehyd
M_r =234,16 g/mol

Abbildung 3-92: Strukturen und Molekulargewichte der beiden Substanzen, mit welchen die HDPE-Folie für das Referenzexperiment dotiert waren

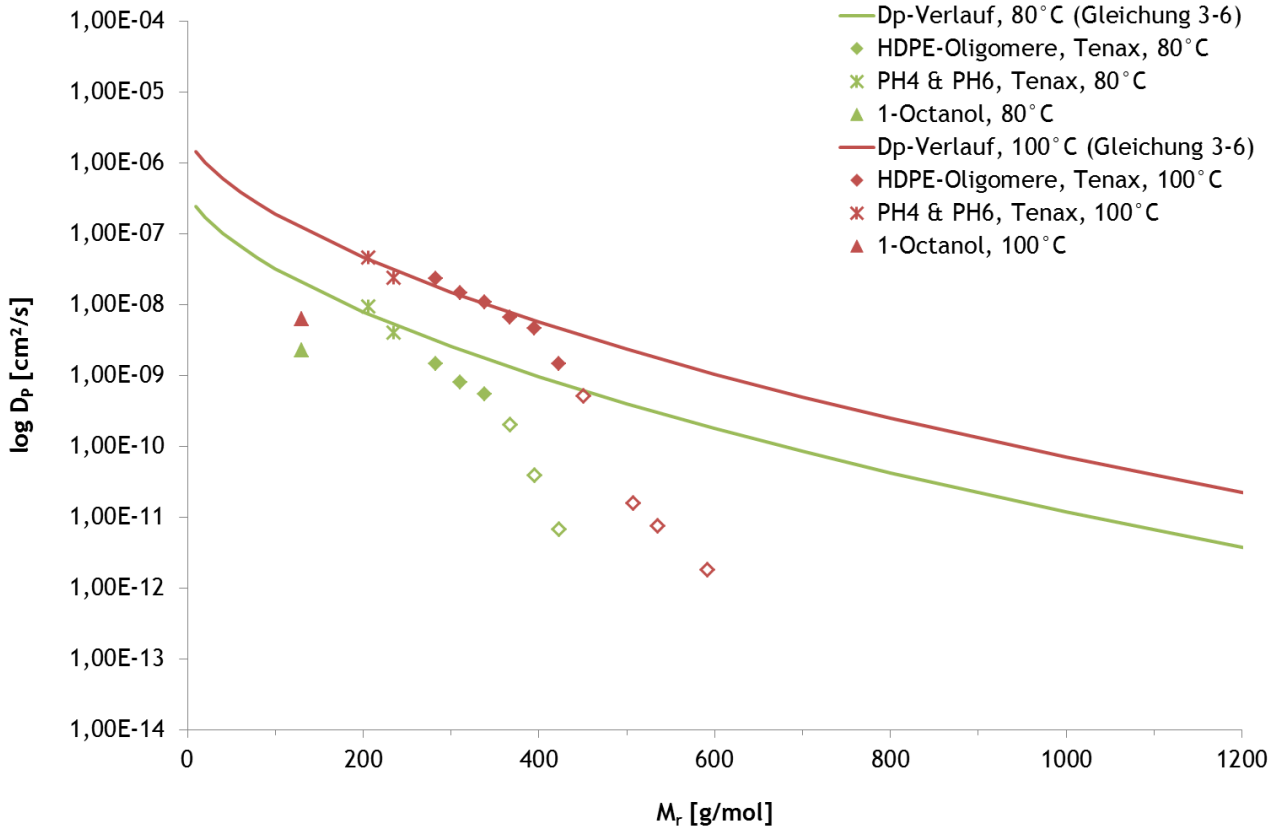


Abbildung 3-93: Gemessene Diffusionskoeffizienten der HDPE-Oligomere sowie von PH4 und PH6 bei Temperaturen von 80 und 100°C mit Tenax®

3.6.4.2 PP

Zur genauen Charakterisierung der PP-Folie wurden DSC-Experimente und die Bestimmung der Molmassenverteilung mittels Hochtemperatur-GPC/SEC (siehe Abbildung 3-94) durchgeführt. Die erhaltenen Daten sind der Tabelle 3-15 zu entnehmen.

Tabelle 3-15: Daten aus den DSC-Experimenten und der Molmassenbestimmung der PP-Folie

Schmelztemperatur [°C]	160
Glasübergangstemperatur [°C]	---
M_n [Da]	82.000
M_w [Da]	461.000
M_z [Da]	1.305.000
M_p [Da]	257.000
prozentualer Anteil Mw < 500 Da	---
prozentualer Anteil Mw < 1000 Da	---

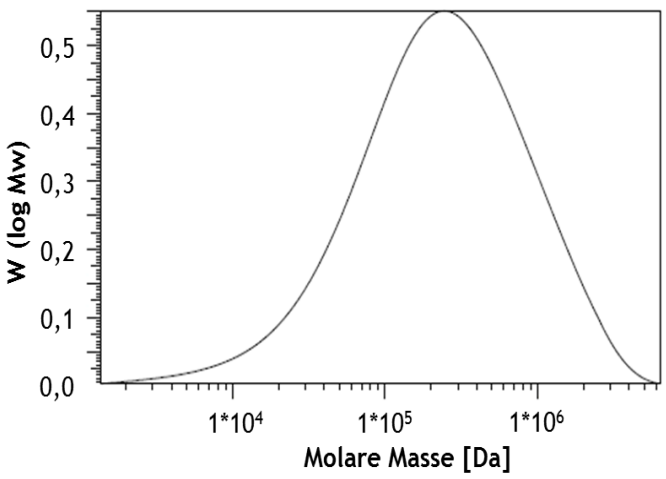


Abbildung 3-94: Molmassenverteilung der PP-Folie

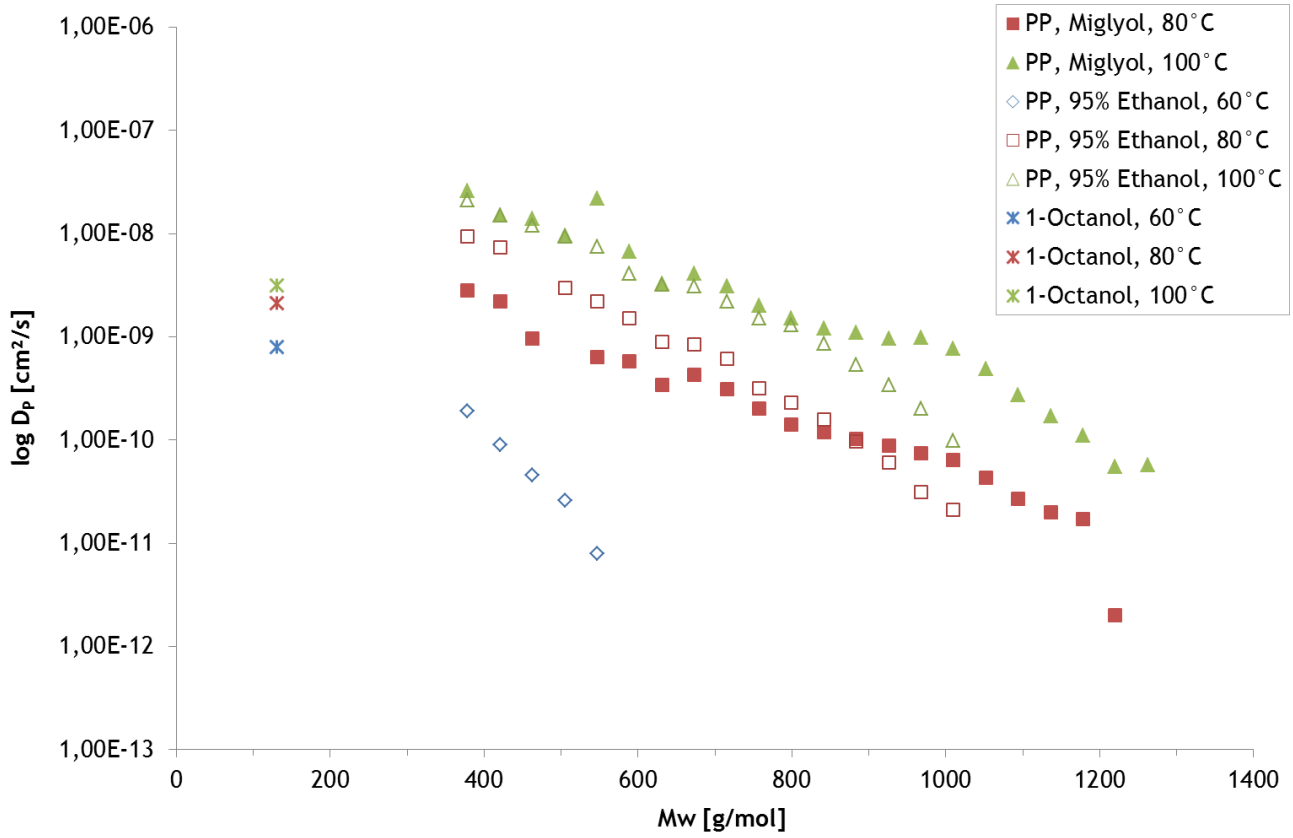


Abbildung 3-95: Vergleich der experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten, der PP-Oligomere mit Miglyol 812® und 95 % Ethanol, sowie von 1-Octanol in PP

Die Diffusionskoeffizienten der PP-Oligomere (Abbildung 3-95) zeigen erwartungsgemäß ein ähnliches Bild wie die Diffusionskoeffizienten der HDPE-Oligomere in Abbildung 3-90.

3.7 Arbeitsschritt 7 (AS 7)

In diesem Arbeitsschritt, sollten Migranten/Oligomere in Lebensmitteln bestimmt werden.

Hierzu wurden von den Projektpartnern nachfolgende abgepackte Lebensmittel zur Verfügung gestellt:

- Curry Sauce in PP
- Leberwurst in PA/PE
- Emmentaler Streukäse in OPA/PE
- Kaffeesahne in PS

Es wurden zuerst die Wiederfindungen und die Anfangskonzentrationen ($c_{P,0}$) der entsprechenden Oligomere in den Lebensmittelmatrizes bestimmt. Dann folgten die entsprechenden Messungen am Ende der MHD.

3.7.1 Leberwurst in PA6/PE/PA6

Der Probenaufbau ist der Abbildung 3-96 zu entnehmen. Wie zuvor unter den Eigenschaften der jeweiligen Polymere beschrieben (3.1.4.1 und 3.1.5.1) zeichnen sich Polyamide durch eine hohe Sauerstoffbarriere und Polyolefine durch eine hohe Wasserbarriere aus. Damit wird der vorzeitige oxidative Verderb und das Austrocknen verhindert bzw. verzögert.

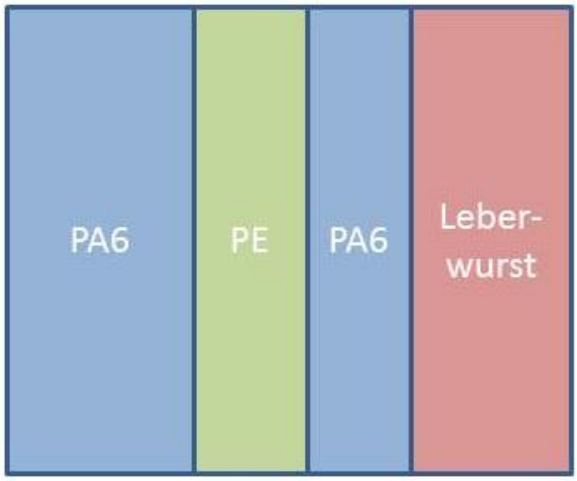


Abbildung 3-96: Schematischer Aufbau der PA/PE/PA-Folie in Kontakt mit der Leberwurst

3.7.1.1 PA6-Oligomere

In einigen Literaturstellen (Foodmigrosure, Bradley et al. (2004), Heimrich et al. (2014)) wurde ε-Caprolactam aus Lebensmitteln bestimmt. Dazu wurden die Lebensmittel mit Gemischen aus Wasser/Ethanol/n-Heptan extrahiert und die Wasser/Ethanol-Phase nach Verdünnung mit Wasser analysiert. Mit der beschriebenen Methode konnten keine PA6-Oligomere detektiert werden. Vermutlich war die Verdünnung zu groß um PA6-Oligomere überhaupt nachweisen zu können.

Für die Bestimmung von PA6-Oligomere aus Leberwurst konnte auf Grund der Probenmatrix die für PA6- und PA6,6-Oligomere entwickelte RP-HPLC/UV-Methode nicht angewendet werden. Das HPLC-Chromatogramm auf der Wellenlänge 210 nm wird in weiten Bereichen durch die Probenmatrix stark beeinflusst, wodurch es zu Überlagerungen kommt.

Es wurde daher auf Basis der RP-HPLC/UV-Methode eine Methode mittels APCI-MS-Detektion entwickelt. Die Abbildung 3-97 zeigt das Chromatogramm eines Standards, welcher auf die Leberwurst aufdotiert wurde.

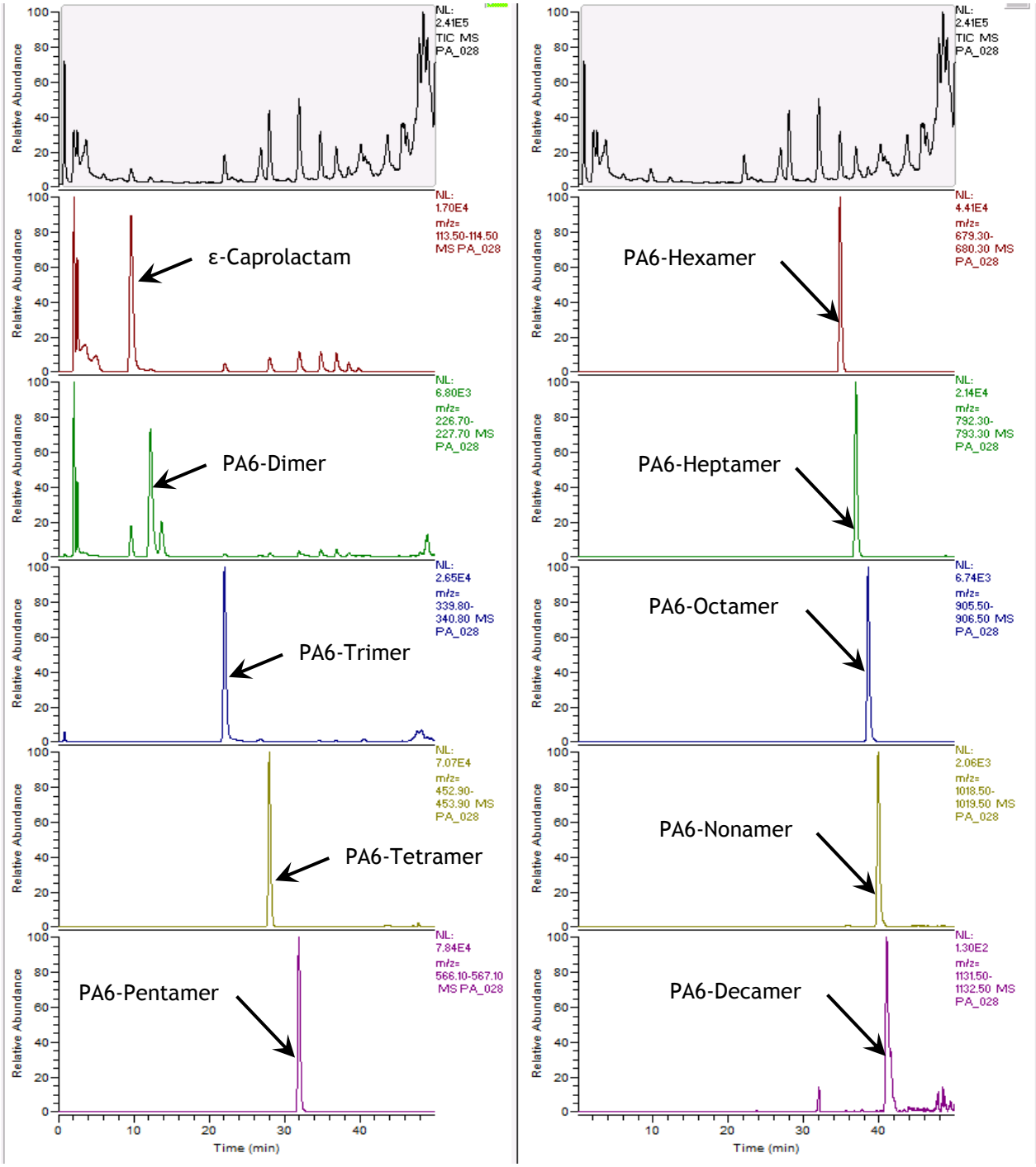


Abbildung 3-97: HPLC-Chromatogramm (APCI-MS) eines auf Leberwurst aufdotierten Standards; zugeordnet sind die Verhältnisse m/z der Addukte $[M+H]^+$ (vergleiche Tabelle 3-16)

Um die PA6-Oligomere aus der Leberwurst zu isolieren, wurde die Leberwurst mit absolutem Ethanol extrahiert. Teile der störenden Probenmatrix konnten durch Extraktionsschritte mit n-Hexan entfernt werden.

Für Wiederfindungsexperimente und die Kalibrierung wurde aus der in 3.4.2 beschriebenen PA6-Folie durch lösen mit HFIP/ DCM und Fällen mit Methanol eine Stammlösung hergestellt und deren Konzentration mit Hilfe der RP-HPLC/UV-Methode und den ermittelten Responsefaktoren bestimmt.

Tabelle 3-16: Spezifische Massen m/z der detektierten Addukte $[M+H]^+$ für die PA6-Oligomere in der APCI mit der Detektion positiv geladener Ionen

PA6-Monomer/ -Oligomer	Molekulargewicht [Da]	m/z $[M+H]^+$
ε-Caprolactam	113,16	114
PA6-Dimer	226,32	227
PA6-Trimer	339,47	340
PA6-Tetramer	452,63	453
PA6-Pentamer	565,79	566
PA6-Hexamer	678,95	679
PA6-Heptamer	792,10	793
PA6-Octamer	905,26	906
PA6-Nonamer	1018,44	1019

Um die Konzentrationen im Polymer zu Beginn und nach Ablauf des MHD vergleichen zu können, wurde die Anfangskonzentration $c_{p,0}$ und die Konzentration nach Ablauf des MHDs $c_{p,MHD}$ bestimmt. Die beiden erhaltenen Konzentrationsprofile sind der Abbildung 3-98 zu entnehmen.

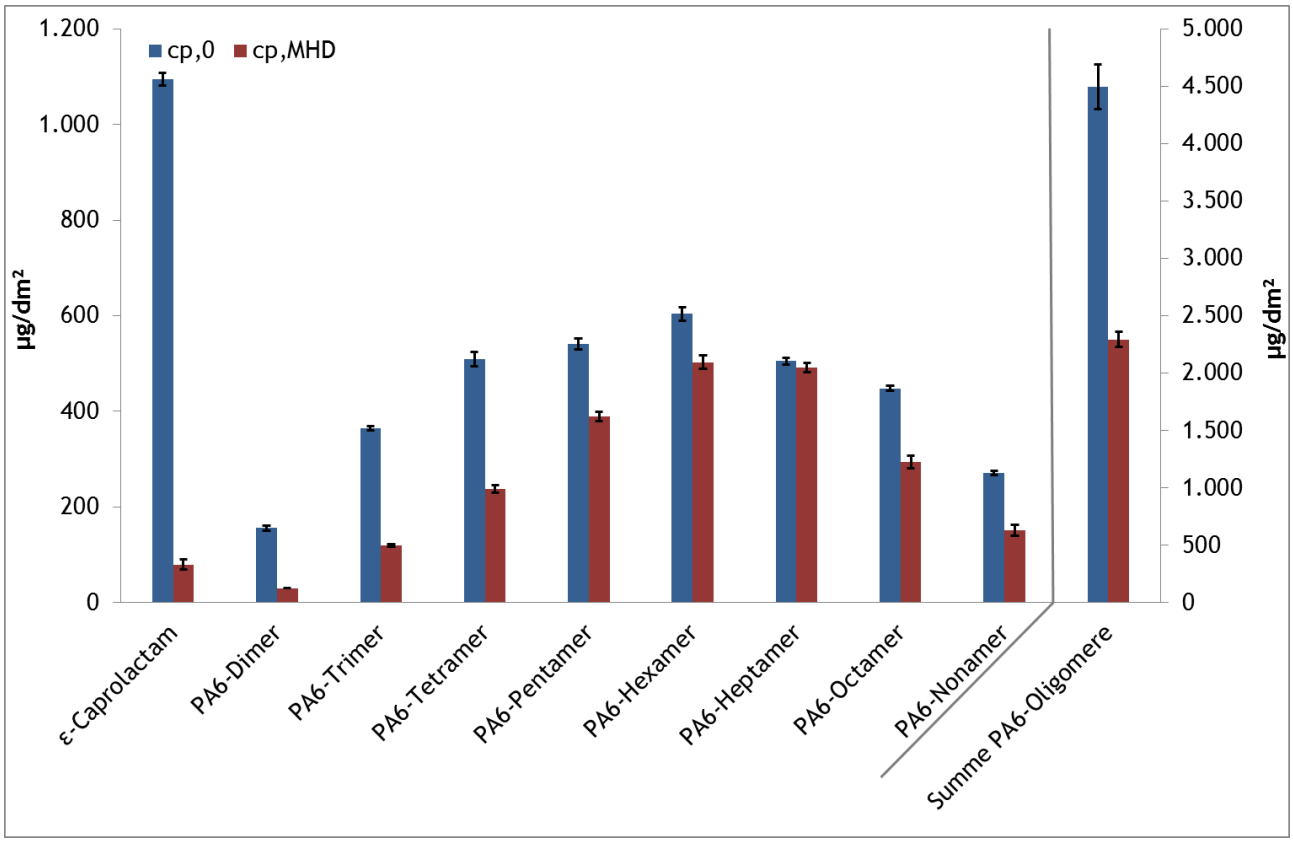


Abbildung 3-98: Anfangskonzentration der PA6-Oligomere in der Schrumpffolie (blau) und die Konzentration in der Folie nach Ablauf des MHD (rot)

Aus Abbildung 3-98 geht hervor, dass die PA6-Oligomere bis zum Hexameren abnehmen. Das ist zum einen die Folge des Brühprozesses und zum anderen auf die Migration in die Leberwurst zurückzuführen. Während des Brühvorgangs werden aus der außenliegenden PA6-Schicht Oligomere mit dem Wasser ausgewaschen. Die Migration der PA6-Oligomere aus der innenliegenden PA6-Schicht in die Leberwurst findet vornehmlich während des Brühvorgangs statt, die Migration während der Lagerung bei Kühltemperaturen bis zum MHD-Ende ist dagegen stark verlangsamt.

Um die Wiederfindung der PA6-Oligomere aus der Leberwurst bestimmen zu können, wurden verschiedene Konzentrationen einer $c_{p,0}$-Lösung der PA6-Folie auf die Leberwurst aufgestockt und diese nach der beschrieben Methode aufgearbeitet. Die durchschnittlichen Wiederfindungsraten für die PA6-Oligomere aus der Leberwurst sind in Tabelle 3-17 zusammengefasst.

Tabelle 3-17: Durchschnittliche Wiederfindungsraten der PA6-Oligomere aus Leberwurst

PA6-Oligomere	durchschnittliche Wiederfindungsrate [%]
ε-Caprolactam	73,2
PA6-Dimer	113,9
PA6-Trimer	86,8
PA6-Tetramer	68,7
PA6-Pentamer	69,8

PA6-Oligomere	durchschnittliche Wiederfindungsrate [%]
PA6-Hexamer	67,6
PA6-Heptamer	70,4
PA6-Octamer	79,9
PA6-Nonamer	93,0

Die Abbildung 3-99 beschreibt das Konzentrationsprofil der PA6-Oligomere in der Leberwurst zum MHD-Ende.

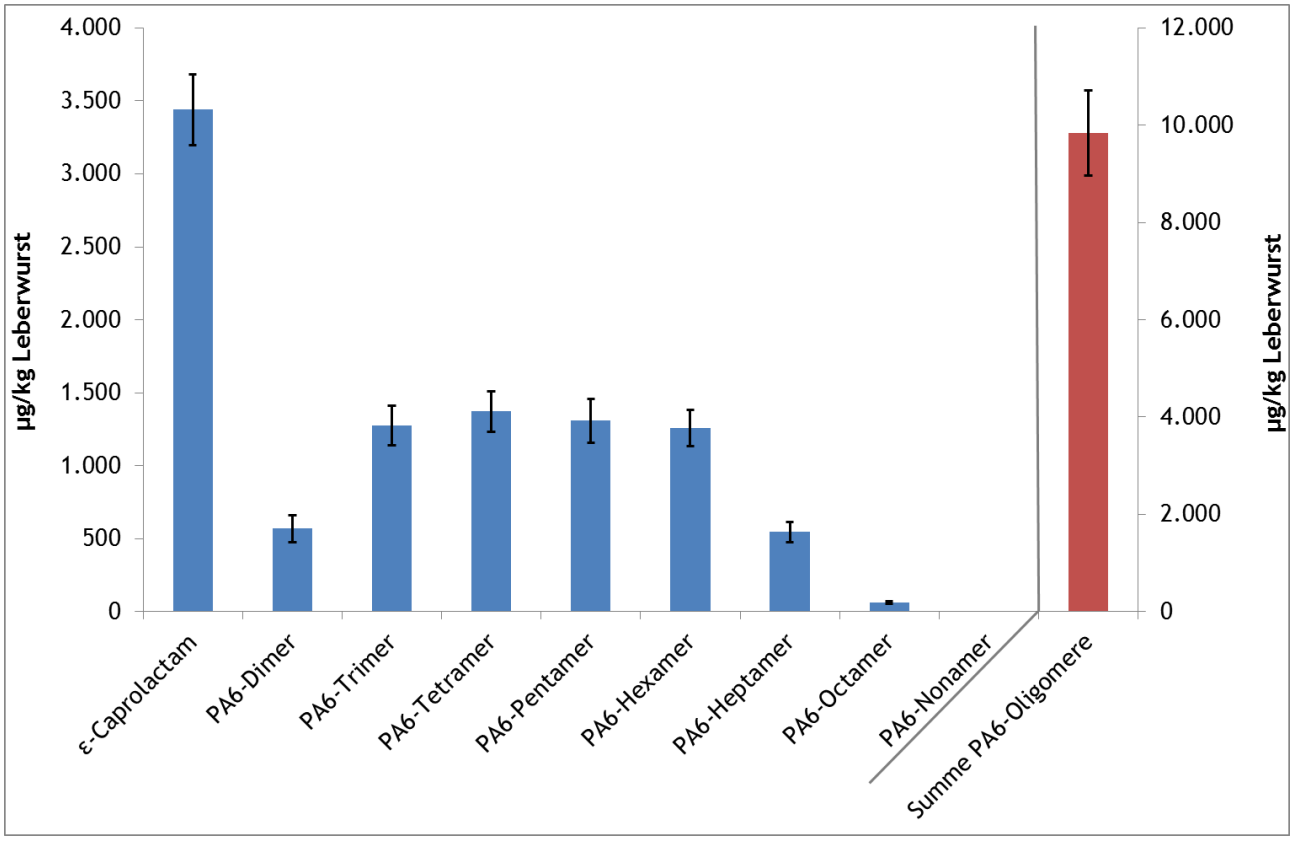


Abbildung 3-99: Mittlere Konzentration der PA6-Oligomere in der Leberwurst nach Ablauf des MHD aus einer 6-fach Bestimmung (+/- Standardabweichung)

Abbildung 3-99 zeigt, dass ein Übergang der PA6-Oligomere bis zum Octameren mit einem Molekulargewicht von 905 Da stattfindet; das PA6-Nonamere mit 1018 Da konnte in der Leberwurst nicht mehr detektiert werden. $^{1}/_{3}$ der Summe der PA6-Oligomere entfällt auf das ε-Caprolactam, der Rest verteilt sich auf die höheren Oligomere, welche mit zunehmendem Molekulargewicht weniger stark übergehen.

Abbildung 3-100 zeigt den $c_{p,0}$ sowie die Konzentration der PA6-Oligomere am MHD-Ende unter der Annahme, dass die prozentuale Verteilung der PA6-Oligomere in beiden PA6-Schichten identisch ist. Daraus geht hervor, dass inklusive dem PA6-Trimeren nahezu ein Totalübergang der PA6-Oligomere aus der Lebensmittelkontaktschicht (PA6) auf die Leberwurst während des Brühvorgangs stattfindet.

Dieser starke Übergang der PA6-Oligomere ist auf den hohen Wassergehalt in der Leberwurst zurückzuführen. Leberwurst enthält für die Migration von Bedeutung ca. 50% Wasser und 30% Fett.

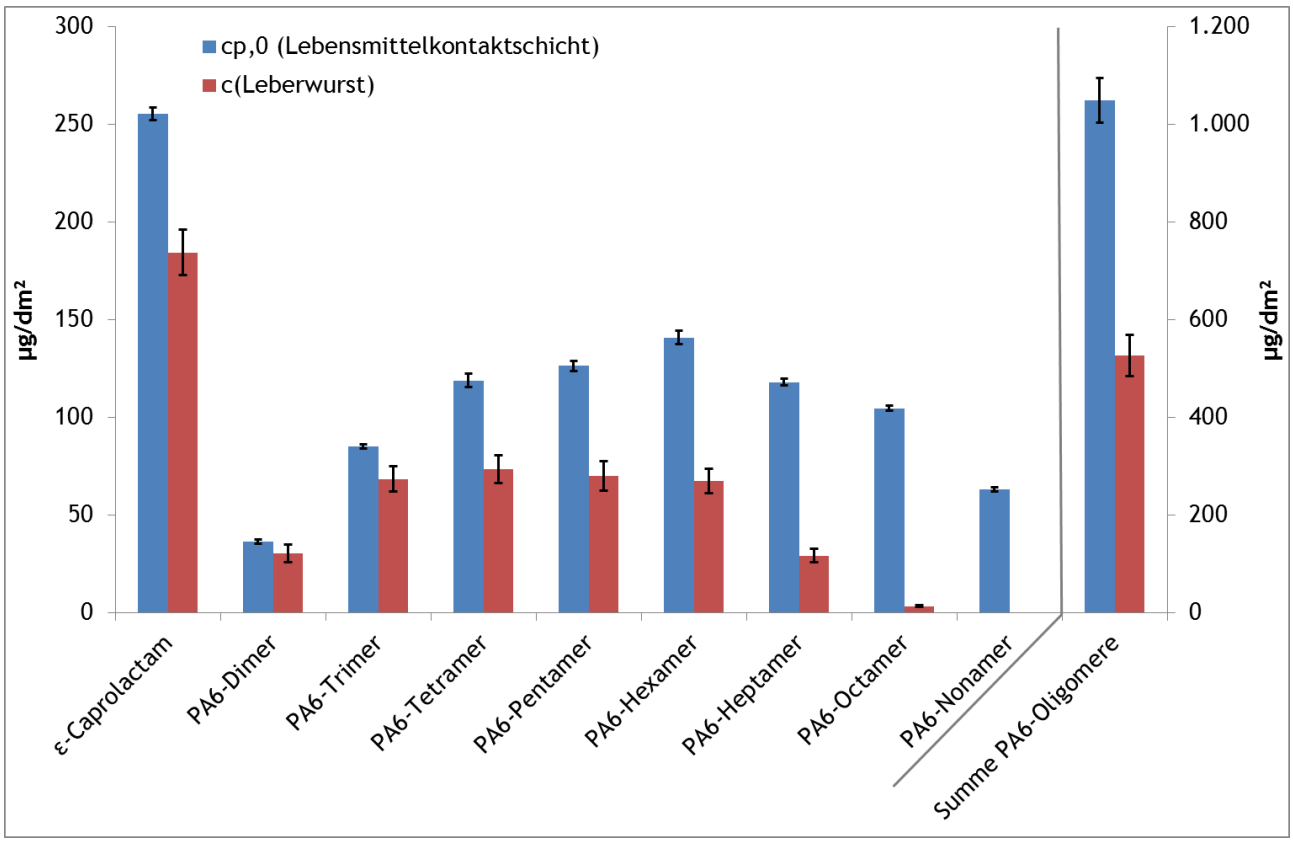


Abbildung 3-100: Vergleich der Anfangskonzentration der PA6-Lebensmittelkontaktschicht mit dem tatsächlichen Übergang an PA6-Oligomeren auf die Leberwurst

Für ε-Caprolactam existiert gemäß Verordnung 10/2011 der gesetzlich festgelegte Grenzwert von 15 mg/kg Lebensmittel (SML), welcher bei der untersuchten Leberwurst nicht überschritten wird. Der detektierte Messwert für ε-Caprolactam beträgt etwa ¼ des SML. Für die PA6-Oligomere liegen keine toxikologischen Bewertungen vor. Auf Grundlage der bekannten chemischen Strukturmerkmale der PA6-Oligomere wurde das Konzept des „Threshold of Toxicological Concern“ (TTC) angewendet. Mit Hilfe des TTC-Konzeptes lassen sich die PA6-Oligomere in die Cramer-Klasse III einordnen und haben damit einen TDI von 90 µg / Person / Tag. Umgerechnet auf die Verpackungseinheit von 50 g Leberwurst ergibt sich das in Abbildung 3-101 dargestellte Bild. Daraus geht hervor, dass die PA6-Oligomere vom Trimeren bis zum Hexameren etwa 20% unter dem TDI von 90 µg / Person / Tag liegen.

Diese Werte können nach dem Leitfaden „Note for Guidance for Food Contact Materials“ der EFSA, soweit validierte Daten zu den Hydrolyseeigenschaften der einzelnen PA6-Oligomere vorliegen (siehe dazu 3.1.4.1), um den jeweiligen prozentualen Faktor reduziert werden.

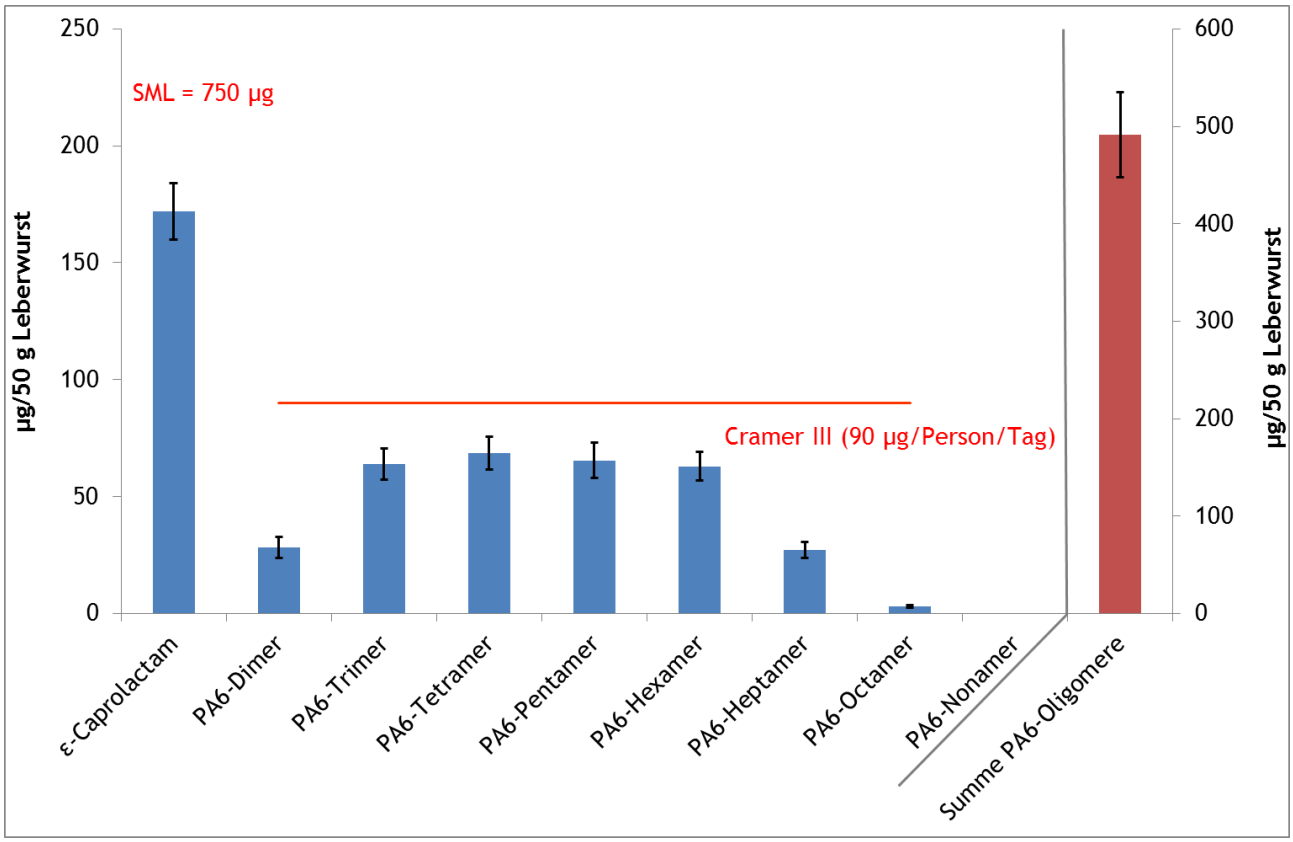


Abbildung 3-101: Umgerechnete Konzentrationen als absolut Werte der PA6-Oligomere in der Verpackungseinheit von 50 g Leberwurst, mit dem TDI für die Cramer-Klasse III

Das TTC-Konzept sieht jedoch eine Bewertung der Summe aller strukturell ähnlichen Verbindungen vor. Das bedeutet, dass die Summe der PA6-Oligomere (n = 2-8) betrachtet werden müssen. Die Abbildung 3-102 zeigt die Summe der PA6-Oligomere (n = 2-8), welche bei 320 µg pro 50 g Leberwurst liegt und damit den TDI für Substanzen der Cramer-Klasse III von 90 µg/ Person/ Tag um das 3,5-fache überschreitet. Dieser wäre auch unter der Einbeziehung der Messwertschwankungen überschritten.

Auch die prozentuale Reduktion der PA6-Oligomere mit den Abbauraten aus den Hydrolyseexperimenten (vgl. dazu 3.1.4.1) nach dem Leitfaden „Note for Guidance for Food Contact Materials“ der EFSA, würde nicht zum Unterschreiten des TDI‘s führen.

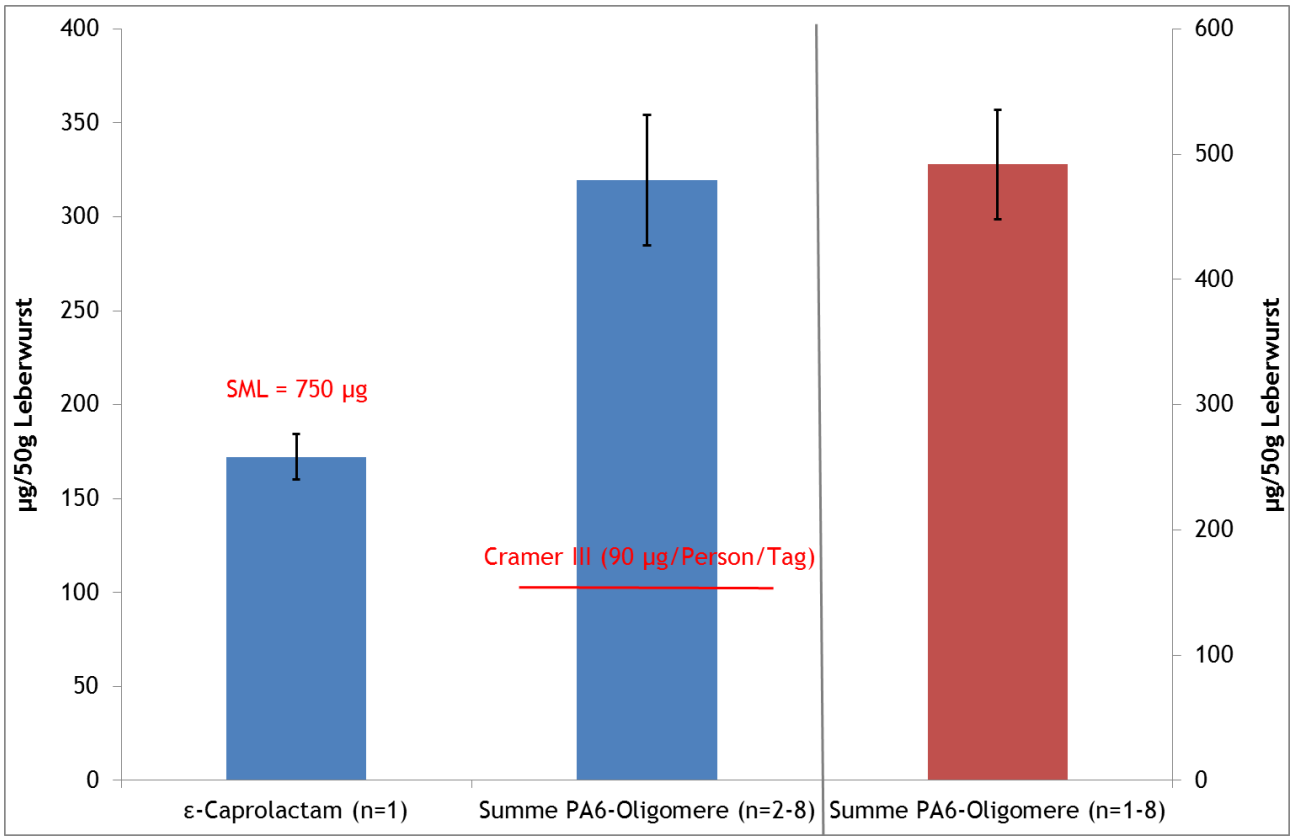


Abbildung 3-102: Umgerechnete Konzentrationen als Absolut-Werte der PA6-Oligomere in der Verpackungseinheit von 50 g Leberwurst, dargestellt als Summe der PA6-Oligomere (n = 2-8) mit dem TDI für die Cramer-Klasse III

Aus dem Abschlussbericht der 2. Bayrischen Verzehrstudie geht hervor, dass der mittlere tägliche Verzehr von Fleisch- und Wurstwaren maximal bei 100 g liegt. Da aber die Leberwurst an diesem Gesamtverzehr von 100 g nur einen winzigen Bruchteil aus macht und nicht täglich Leberwurst verzehrt wird, wird der TDI von 90 µg/ Person/ Tag gemäß der Exposition unterschritten.

3.7.2 Käse in OPA/PE

Der schematische Probenaufbau ist der Abbildung 3-103 zu entnehmen. Allgemeines zu den Eigenschaften des Polymerverbundes kann unter 3.7.1 nachgelesen werden.

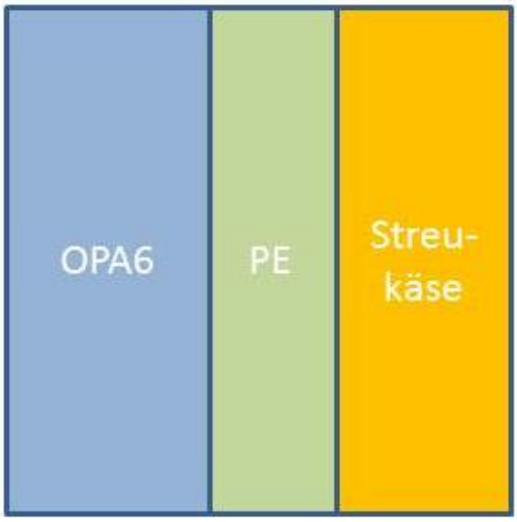


Abbildung 3-103: Schematischer Aufbau der OPA/PE-Folie im Kontakt mit dem Streukäse

3.7.2.1 PA6-Oligomere

Die Methode zur Bestimmung der PA6-Oligomere aus Lebensmitteln ist unter 3.7.1.1 beschrieben.

Um die Konzentrationen im Polymer zu Beginn und nach Ablauf des MHD vergleichen zu können, wurde die Anfangskonzentration $c_{p,0}$ und die Konzentration nach Ablauf des MHDs $c_{p,MHD}$ bestimmt. Die beiden erhaltenen Konzentrationsprofile sind der Abbildung 3-104 zu entnehmen.

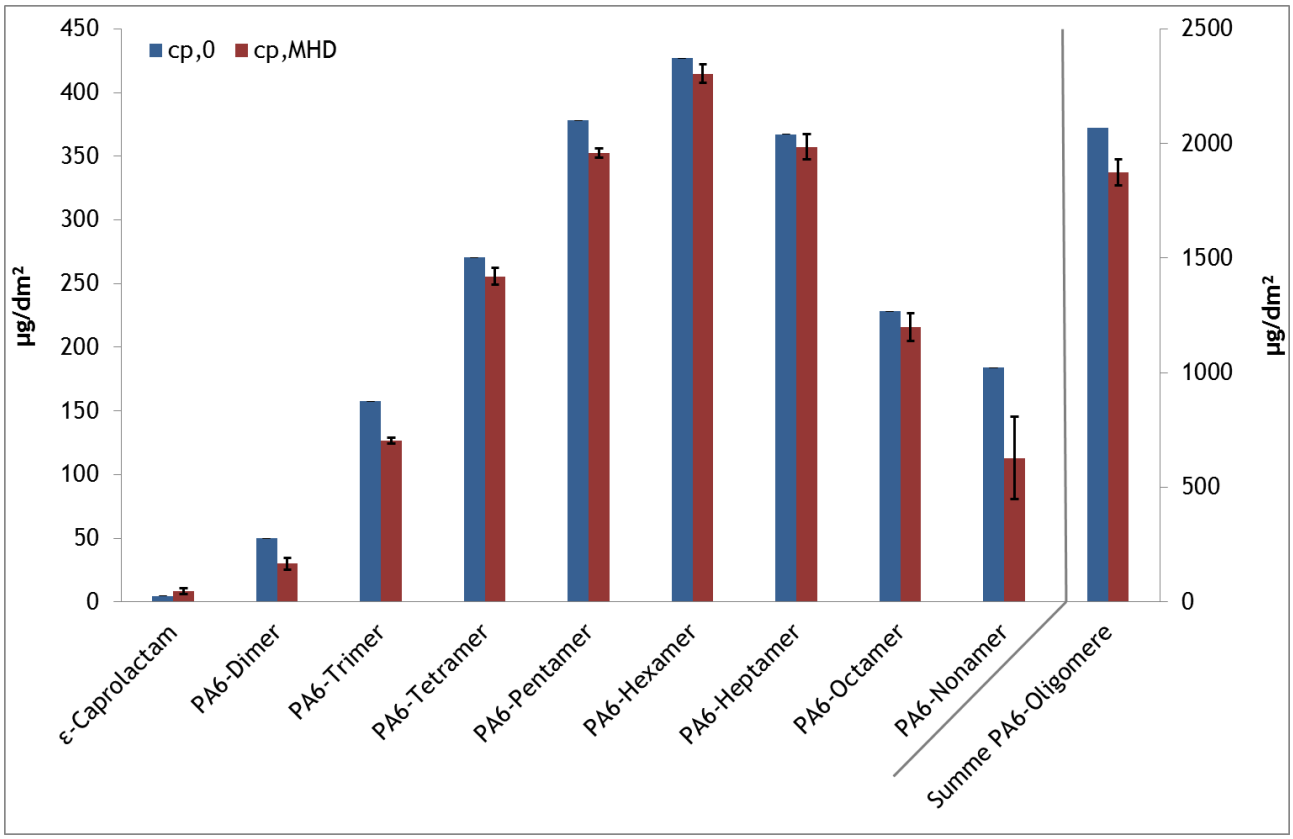


Abbildung 3-104: Anfangskonzentration der PA6-Oligomere in der Verbundfolie (blau) und die Konzentration in der Folie nach Ablauf des MHD (rot)

Aus Abbildung 3-104 geht hervor, dass sich das Konzentrationsprofil der PA6-Oligomere zwischen der Anfangskonzentration und der Konzentration am MHD-Ende nicht wesentlich verändert. Des Weiteren ist die Konzentration des ε-Caprolactams im Vergleich zu den PA6-Oligomeren sehr klein, was wahrscheinlich auf den unter 3.1.4.1 geschilderten Umstand der Extraktion des Granulats mit Wasser zurückzuführen ist.

Die durchschnittlichen Wiederfindungsraten für die PA6-Oligomere aus dem Streukäse sind Tabelle 3-18 zu entnehmen.

Tabelle 3-18: Durchschnittliche Wiederfindungsraten der PA6-Oligomere aus Streukäse

PA6-Oligomere	durchschnittliche Wiederfindungsrate [%]
ε-Caprolactam	91,8
PA6-Dimer	105,8
PA6-Trimer	81,8
PA6-Tetramer	68,7
PA6-Pentamer	69,8

PA6-Oligomere	durchschnittliche Wiederfindungsrate [%]
PA6-Hexamer	68,6
PA6-Heptamer	68,7
PA6-Octamer	72,0
PA6-Nonamer	72,2

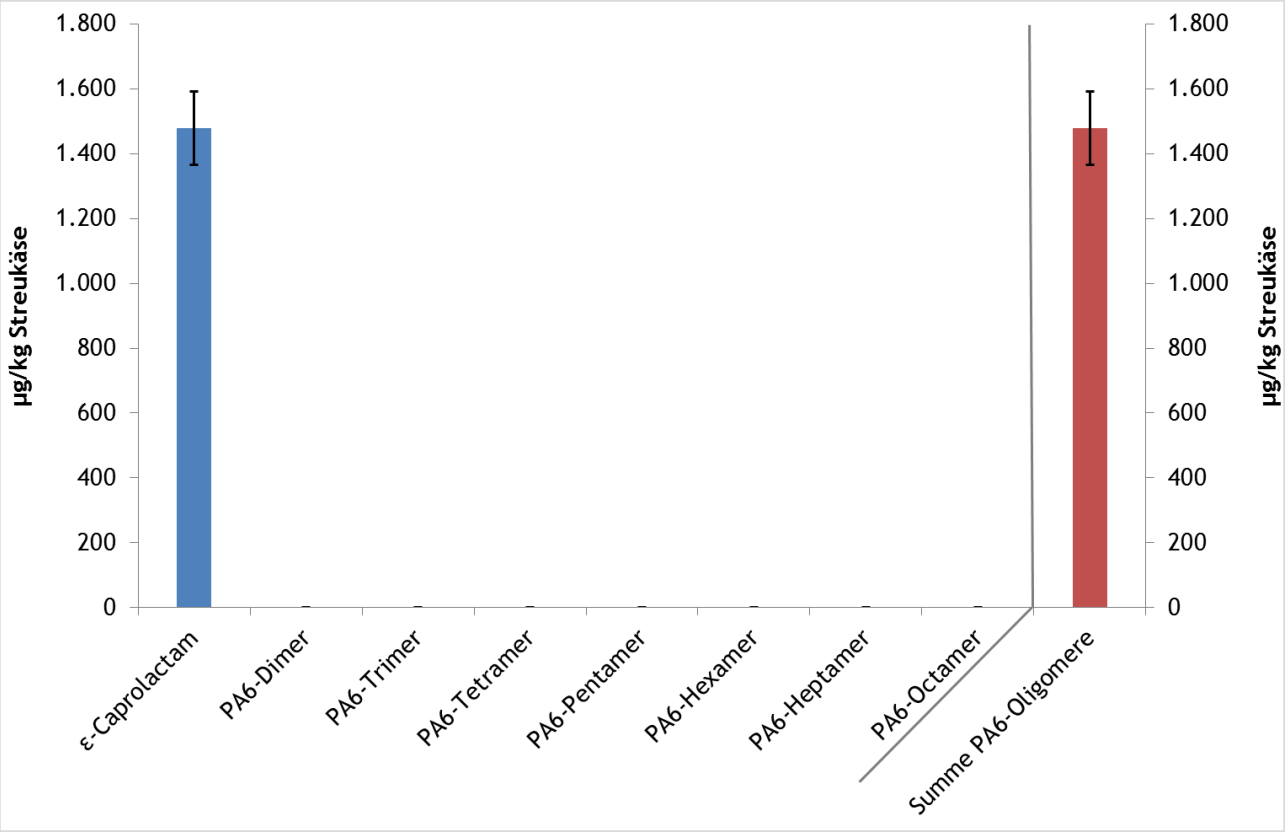


Abbildung 3-105: Mittlere Konzentration der PA6-Oligomere im Streukäse nach Ablauf des MHD aus einer 6-fach Bestimmung (+/- Standardabweichung)

Aus Abbildung 3-105 geht hervor, dass am Ende des MHD bei Lagerung unter Kühlbedingungen nur das ε-Caprolactam nachweisbar war, die PA6-Oligomere dagegen sind in der Probe nicht nachweisbar. Das ε-Caprolactam unterschreitet den SML von 15 mg/kg Lebensmittel (Verordnung 10/2011) deutlich.

4 Diskussion und Schlussfolgerungen

Die Entwicklung einer Summenmethode, die alle Oligomere aus allen Kunststoffen erfasst, ist aufgrund der starken Polaritätsunterschiede, wie dieses Projekt zeigt, nicht möglich. Es konnten jedoch Methoden entwickelt werden, um Oligomere aus den Massenkunststoffen HDPE, PP, PET, PS, PA6 und PA6,6 zu bestimmen. Diese für PET, PA6 und PA 6,6 entwickelten Methoden können, eventuell unter leichten Anpassungen, auch auf andere Polyester und Polyamide angewendet werden.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass Wechselwirkungen zwischen Packstoff und flüssigen Simulanzien die Diffusionskoeffizienten und damit auch die Aktivierungsenergien der Diffusion massiv beeinflussen können. Die Tatsache, dass Kunststoffe keine reinen Feststoffe und keine reinen Flüssigkeiten darstellen, beeinflusst die Diffusionskoeffizienten ebenfalls stark, da mit steigender Temperatur die Kunststoffe weicher werden und damit zu einer erleichterten Migration beitragen.

Wie das Beispiel des Lebensmittels Leberwurst zeigt, ist es möglich, dass Oligomere in hohen Konzentrationen aus der Verpackung auf das Lebensmittel übergehen können. Die Ergebnisse im Lebensmittel müssen jedoch immer in Relation zu dessen Verzehr betrachtet werden.

5 Gegenüberstellung der Forschungsziele und der erzielten Ergebnisse

Ziel war gemäß Kapitel 2 die Entwicklung einer Methode zur Bestimmung von Oligomeren mit Molekülmassen <1000 Da und die Bestimmung deren Migration aus Lebensmittelkontakt-materialien.

Mit den neu gewonnenen Migrationsdaten kann eine potenzielle Gefährdung des bayerischen Verbrauchers durch Oligomere aus den typischen Massenkunststoffen, welche als Lebensmittelverpackungen angewendet werden, besser abgeschätzt werden.

6 Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die geleistete Arbeit entspricht im vollen Umfang dem begutachteten und bewilligten Antrag und war daher für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen.

7 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse für die mittelständischen Betriebe dieser Branche aus Bayern

Die bayerischen Verpackungshersteller und Lebensmittelabfüller erhalten detaillierte Informationen über die Möglichkeit der Untersuchung des Übergangs von Oligomeren aus Lebensmittelkontaktmaterialien in Simulanzien. Damit wird es den mittelständischen Betrieben der Branche aus Bayern möglich sein, gesichert abschätzen zu können bzw. bewerten zu lassen, ob ihre Verpackungsmaterialien im Sinne des Verbraucherschutzes auf der Basis von nun vorliegenden wissenschaftlichen Daten sicher sind.

Damit verringert sich der zeitliche und monetäre Aufwand bayerischer KMU´s, schnellstmöglich und so einfach wie möglich ihr Material auf Konformität überprüfen zu lassen, um ihren Kunden lebensmittelrechtlich konforme Verpackungsmaterialien anbieten zu können. In der heutigen Zeit, in der bayerische Firmen starker und weltweiter Konkurrenz ausgesetzt sind, sind das wichtige und absolut notwendige Punkte, um am schnelllebigen und immer kritischer kontrollierten Markt bzgl. Substanzen aus Verpackungsmaterialien, bei dem schon die Detektion einer einzigen Substanz zu kostspieligen Rückrufaktionen führen kann, *sicher* bestehen zu können.

8 Danksagung

Dieses Forschungsvorhaben wird dankenswerterweise aus Haushaltsmitteln des Bayerischen Staatsministeriums für Wirtschaft und Medien, Energie und Technologie und der Forschungsgemeinschaft für Verpackungs- und Lebensmitteltechnik e. V. (FoGe) gefördert. Wir danken auch dem Projektbegleitenden Ausschuss für die bisher geleisteten Beratungs- und Sachleistungen.

München, den 27.03.2018

Dr. Markus Ulrich	Dr. Manfred Oßberger	Heike Benz	Marcus Petrasch
(Projektleiter)	(Projektleiter)	(CTA)	(CTA)

9 Literaturverzeichnis

Abe, Y., Mutsuga, M., Ohno, H., Kawamura, Y., & Akiyama, H. (2016). Isolation and Quantification of Polyamide Cyclic Oligomers in Kitchen Utensils and Their Migration into Various Food Simulants. *PLoS ONE*.

Abrantes, S. (1993). GC-MS Identification of Styrene and Oligomers in Polystyrene Plastic for Milk Packaging. *J. High Resolut. Chromatogr.*, S. 113-115.

Abts, G. (2016). *Kunststoff-Wissen für Einsteiger.* München: Carl Hanser Verlag.

Pack aktuell (2017). Kunststoffverbrauch in Europa: Polypropylenabsatz wächst stärker als gesamter Polymermarkt - Verpackung bleibt größtes Einsatzgebiet.

Barkby, C. T. & Lawson, G. (1993). Analysis of migrats from nylon 6 packaging films into boiling water. *Food Addit. Contam.*, S. 541-553.

Barnes, K. A., Damant, A. P., Startin, J. R., & Castle, L. (1995). Qualitative liquid chromatographic-atmospheric-pressure chemical-ionisation mass spectrometric analysis of polyethylene terephthalate oligomers. *Journal of Chromatography A*(712), S. 191-199.

Baur, E., Brinkmann, S., Osswald, T. A., Schmachtenberg, E. (2007). *Saechtling Kunststoff Taschenbuch 30. Ausgabe.* München: Carl Hanser Verlag.

Baur, E. , Osswald, T. A., Rudolph, N., Brinkmann, S., Schmachtenberg, E. (2013). *Saechtling Kunststoff Taschenbuch 31. Auflage.* München: Carl Hanser Verlag.

Begley, T., Castle, L., Feigenbaum, A., Franz, R., Hinrichs, K., Lickly, T., Mercea, P., Milana, M., O’Brien, A., Rebre, S., Rijk, R., Piringer, O. (2005). Evaluation of migration models that might be used in support of regulations for food-contact plastics. *Food Addit. Contam.*, S. 73-90.

Begley, T. H. & Hollifield, H. C. (1990). Evaluation of polyethylene terephthalate cyclic trimer migration from microwave food packaging using temperature-time profiles. *Food Addit. Contam.*, S. 339-346.

Begley, T. H., Dennison J. L, Hollifield, H.C. (1990). Migration into food of polyethylene terephthalte (PET) cyclic oligomers from PET microwave susceptor packaging. *Food Addit. Contam.*, S. 797-803.

Begley, T. H. & Hollifield, H. C. (1990). High-Performance Liquid Chromatographic Determination of Migrating Poly(ethylene terephthalate) Oligomers in Corn Oil. *J. Agric. Food Chem.*(38), S. 145-148.

Begley, T., Gay, M., & Hollifield, H. (1995). Determination of migrants in and migration from nylon food packaging. *Food Additives & Contaminants: Part A, 12*(5), S. 671-676.

Besnoin, J.-M. & Choi K. Y. (1989). Identification and Characterization of Reaction Byproducts in the Polymerization of Polyethylene Terephthalate. *Journal of Macromolecular Science, Part C*, S. 55-81.

BfR. (2009). Übergänge von Mineralöl aus Verpackungsmaterialien auf Lebensmittel. *Stellungnahme Nr. 008/2010 des BfR vom 09. Dezember 2009*, Berlin.

BfR (2012). 10. Sitzung der BfR-Kommission für Bedarfsgegenstände, *Protokoll vom 29. November 2012*, Berlin.

BfR (2016). Gemessene Gehalte an Styrol-Oligomeren in Lebensmittelsimulanzien: Gesundheitliche Risiken sind unwahrscheinlich. *Aktualisierte Stellungnahme 023/2016 des BfR vom 21. April 2016*, Berlin.

Biedermann-Brem, S., Kaspernick, N., Simat, T., Grob, K. (2012). Migration of polyolefin oligomeric saturated hydrocarbons (POSH) into food. *Food Addit. Contam. Part A*, S. 449-460.

Bonifaci, L., Frezzotti, D., Cavalca, G., Malaguti, E., Ravanetti, G. P. (1991). Analysis of ε-caprolactam and its cyclic oligomers by high-performance liquid chromatography. *Journal qf Chromatography*(585), S. 333-336.

Bradley, E. L., Speck, D. R., Read, W. A., Castle, L. (2004). Method of test and survey of caprolactam migration into foods packaged in nylon-6. *Food Additives and Contaminants*, S. 1179-1185.

Buchner, N. S. (2013). *Verpackung von Lebensmitteln: Lebensmitteltechnologische, verpackungstechnische und mikrobiologische Grundlagen.* Spriner-Verlag.

Buchner, N. S. (1999). *Verpackung von Lebensmitteln Lebensmitteltechnologische, verpackungstechnische und mikrobiologische Grundlagen.* Berlin: Springer-Verlag.

Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), Kanzonales Labor Zürich. *Messung von Mineralöl-Kohlenwasserstoffen in Lebensmitteln und Verpackungsmaterialien*. Von http://www.bfr.bund.de/cm/343/messung-von-mineraloel-kohlenwasserstoffen-in-lebensmitteln-und-verpackungsmaterialien.pdf abgerufen

Detzel, A., Kauertz, B., Derreza-Greeven, C. (2012). *Untersuchung der Umweltwirkungen von Verpackungen aus biologisch abbaubaren Kunststoffen.* Umweltbundesamt.

Domininghaus, H. (1976). *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften.* Düsseldorf: VDI-Verlag.

EFSA, Note for Guidance, ‘Note for guidance for petitioners presenting an application for the safety assessment of a substance to be used in food contact materials prior to its authorisation’, updated on 30/07/2008.

Elias, H.-G. (1999). *Makromoleküle Chemische Struktur und Synthesen* (Bd. 1). Weinheim: Wiley-VCH Verlag.

Elias, H.-G. (2001). *Makromoleküle Industrielle Polymere und Synthesen* (Bd. 3). Weinheim: Wiley-VCH Verlag.

Elias, H.-G. (2001). *Makromoleküle Physikalische Strukturen und Eigenschaften* (Bd. 2). Weinheim: Wiley-VCH Verlag.

Fleming-Jones, M. E. & Smith, R. E. (2003). Volatile organic compounds in foods: a five year study. *J. Agr. Food Chem.*, S. 8120-8127.

Genualdi, S., Nyman, P., & Begley, T. (2014). Updated evaluation of the migration of styrene monomer and oligomers from polystyrene food contact materials to foods and food simulants. *Food Additives & Contaminants: Part A, 31*(4), S. 723–733.

Gilbert, J. S. & Startin, J. R. (1983). A survey of styrene monomer levels in foods and plastic packaging by coupled mass-spectrometry automatic headspace gas-chromatography. *J. Sci. Food Agric.*, S. 647-652.

Gramshaw, J., & Soto-Valdez, H. (1998). Migration from polyamide 'microwave and roasting bags' into roast chicken. *Food Additives and Contaminants, 15*(3), S. 329-335.

Greenwood, P. F. (2006). GC–MS correlation of C3n series of naturally occurring highly branched alkanes and polypropylene oligomers. *Org. Geochem.*, S. 755-771.

Guaita, C. (1984). HPLC Analysis of cyclo-oligoamides 6 and 66. *Makromol. Chem.*, S. 459-465.

Heikes, D. L., Jensen, S. R., Fleming-Jones, M. E. (1995). Purge and Trap Extraction with GC-MS Determination of Volatile Organic Compounds in Table-Ready Foods. *J. Agric. Food Chem.*, S. 2869-2875.

Heimrich, M. N., Nickl, H., Bönsch, M., Simat, T. J. (2014). Migration of Cyclic Monomer and Oligomers from Polyamide 6 and 66 Food Contact Materials into Food and Food Simulants: Direct Food Contact. *Packag. Technol. Sci.*, S. 123-139.

Heimrich, M., Bönsch, M., Nickl, H., Simat, T. J. (2012). Cyclic oligomers in polyamide for food contact material: quantification by HPLC-CLND and single-substance calibration. *Food Additives & Contaminants: Part A, 5*(29), S. 846–860.

Jones,R. G., Kahovec, J., Stepto, R., Wilks, E. S., Hess, M., Kitayama, T., Metanomski, W. V. (2009). *Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature: IUPAC Recommendations, 2008.* Cambridge: Royal Society of Chemistry.

Kaal, E. & Janssen, H.-G. (2008). Extending the molecular application range of gas chromatography. Journal of Chromatography A, S.43-60.

Karg, G, Wolfram, G., Himmerich, S., Seiler, H., Gedrich, K., Linseisen, J. (2002/2003). Bayerische Verzehrsstudie (BVS) II, Abschlussbericht

Kasprick, N., Grob, K., Biedermann, M., Simat, T. J.. (2011). *Migration resorbierbarer Kohlenwasserstoffe aus PE und PP in fettreiche Lebensmittel*. Von https://www.chm.tu-dresden.de/lc2/dateien/Poster3-Kunststoffe.pdf abgerufen

Kawamura, Y., Kawamura, M., Takeda, Y., Yamada, T.. (1998a). Determination of Styrene Dimers and Trimers in Food Contact Polystyrene. *J. Food Hyg. Soc. Jpn.*, S. 199-205.

Kawamura, Y., Nishi, K., Maehara, T., Yamada, T. (1998b). Migration of Styrene Dimers and Trimers from Polystyrene Containers into Instant Foods. *J. Food Hyg. Soc. Jpn.*, S. 390-398.

Kawamura, Y., Nishi, K., Sasaki, H., Yamada, T. (1998c). Determination Method of Styrene Dimers and Trimers in Instant Noodles Contained in Polystyrene Cups. *J. Food Hyg. Soc. Jpn.*, S. 310-314.

Kissin, Y. V., Feulmer, G. P., Payne, W. B. (1986). Gas Chromatographic Analysis of Polymethyl-Substituted Alkanes. *Journal of Chromatographic Science*, S. 164-169.

Lechner, M. D., Gehrke, K., Nordmeier, E. H. (2014). *Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker.* Berlin: Springer-Verlag.

López-Cervantes, J., Sánchez-Machado, D. I., Simal-Lozano, J., Paseiro-Losada, P. (2003). Migration of Ethylene Terephthalate Oligomers from Roasting Bags into Olive Oil. *Chromatographia*, S. 321–326.

Nakai, M., Tsubokura, M., Suzuki, M., Fujishima, S., Watanabe, Y., Hasegawa, Y., Oyama, K., Ogura, S. (2014). Genotoxicity of styrene oligomers extracted from polystyrene intended for use in contact with food. *Toxicol. Rep.*, S. 1175-1180.

Nasser, A. L., Lopes, L. M., Eberlin, M. N., Monteiro, M. (2005). Identification of oligomers in polyethyleneterephthalate bottles for mineral water and fruit juice Development and validation of a high-performance liquid chromatigraphic method for determination of first series cyclic trimer. *J. Chrom. A*, S. 130-137.

NTP, National Toxicology Program, Final report on Carcinogens Background Document for Styrene (2008)

Philip, R. P. (1994). High Temperature Gas Chromatography for the Analysis of Fossil Fuels: A Review. *Journal of High Resolution Chromatography*, S. 398-406.

Philp, R. P., Bishop, A. N., Del rio, J.-C., Allen, J.. (1995). Characterization of high molecular weight hydrocarbons (>C40) in oils and reservoir rocks. *The Geochemistry of Reservoirs*, S. 71-85.

Piringer, O. G. (1993). *Verpackungen für Lebensmittel Eignung, Wechselwirkung, Sicherheit.* Weinheim: Wiley-VCH Verlag.

Piringer, O. G. (1994). Evaluation of plastics for food packaging. *Food Addit. Contam., 11*(2), 221-230.

Piringer, O. G. (1998). Lebensmittelanalytik: Bedarfsgegenstände. In H. B. Günzler, *Analytiker-Taschenbuch* (Bd. 17, S. 29-52). Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.

Piringer, O. G. (2008). *Plastic Packaging - Interactions with Food and Pharmaceuticals.* Weinheim: Wiley-VCH Verlag.

Säger, S., Nachtigall, C., Simat, T. J. *Simulierter gastrointestinaler Verdau zyklischer Polyamid-Oligomere.* Von https://www.chm.tu-dresden.de/lc2/dateien/2015_Saeger_Poster_Verdau.pdf abgerufen

Soto-Valdez, H., Gramshaw, J. W., & Vandenburg, H. J. (1997). Determination of potential migrants present in Nylon 'microwave and roasting bags' and migration into olive oil. *Food Additives and Contaminants, 14*(3), S. 309-318.

Tieke, B. (2014). *Makromolekulare Chemie Eine Einführung.* Weinheim: Wiley-VCH Verlag.

Verordnung (EU) Nr. 10/2011 vom 14. Januar 2011 über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen.

Verpackung 2014 konstant. (2015). *Verpackungsrundschau*.

Webb, H. K., Arnott, J., Crawford, R. J., Ivanova, E. P. (2013). Plastic Degradation and Its Environmental Implications with Special Reference to Poly(ethylene terephthalate). *Polymers*, S. 1-18.

Welle, F. (2016). *DLG-Expertenwissen 4/2016 Verpackungsmaterial aus Polyethylenterephthalat (PET).* DLG e.V.

WHO. (2002). *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: some traditional herbal medicines, some mycotoxins, naphthalene, and styrene.* Lyon: International Agency for Research on Cancer (IARC).