

Oktober 1997 / 346 P/W

Eidg. Forschungsanstalt
für Milchwirtschaft, Liebefeld
CH-3003 Bern

Lebensmittel, Verpackung und Stoffmigration

P.U. Gallmann, J.O. Bosset und R. Sieber

KONSEQUENZEN FÜR DAS LEBENSMITTEL		PHÄNOMENE IM VERPACKUNGS- MATERIAL		KOMPONENTEN AUS DER/IN DIE UMGEBUNG
Anreicherung von toxischen Additiven, Monomeren, Aroma- stoffen, Off-flavor	<----	Druckfarbe-, Klebstoff-, Monomer-, Polymer-Migration, Abgabe von Spurenkomponenten		
Verlust von Aromaintensität	----->	Aroma-Sorption		
Eindringen von Mikroorganismen	<----	Durchlassen und Abgabe	<----	Mikroorganismen
Eindringen von Fremdgeruch, - geschmack	<----	Aromastoff-Permeation	<----	Fremdaroma
Änderungen der Konzentration, Struktur, a_w -Erhöhung oder	----->	Wasser-Permeation	----->	Feuchtigkeitsverlust (Austrocknen)
-Erniedrigung ---> Wachstum von Mikroorganismen	<----		<----	Wasserdampf
CO ₂ -Abgabe	----->	Gas-Permeation	----->	CO ₂
Oxidationen	<----	"	<----	Luft (Sauerstoff)
Off-flavor	<----		<----	andere Gase
Entfärbung, Abbau von Nährstoffen*	<----	Licht-Durchlässigkeit	<----	Licht

Lebensmittel, Verpackung und Stoffmigration

P. U. Gallmann, J.-O. Bosset, R. Sieber,
Eidg. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, Liebefeld, CH-3003 Bern

Lebensmittel werden aus verschiedenen Gründen verpackt. Aus der Verpackung können lösliche oder flüchtige Bestandteile in das Lebensmittel migrieren. Bei der Beurteilung der Migration sind toxikologische, hygienische und lebensmitteltechnologische Aspekte zu beachten. Faktoren, die für die Migration massgebend sind, umfassen die Eigenschaften und Zusammensetzung des Verpackungsmaterials und des Lebensmittels, die Kontaktfläche, den Kopfraum, die Kontaktzeit, die Temperatur sowie den Einfluss von Licht oder anderen Bestrahlungen. Im Weiteren werden die Untersuchungsmethoden zur Migration aus Verpackungsmaterialien besprochen. Als Beispiele für eine Migration aus dem Verpackungsmaterial ins Lebensmittel werden Styrol, Weichmacher, Kohlenwasserstoffe und Antioxidantien herbeigezogen. Abschliessend wird noch auf die Möglichkeit einer Sorption von Aromastoffen in das Verpackungsmaterial eingegangen.

Food, packaging and migration

There are several reasons for packaging food. Migration of soluble or volatile compounds from the packaging material to the food can occur. When examining the effects of this migration, several aspects such as toxicology, hygiene and food technology have to be taken in consideration. The factors which influence this migration include the properties and composition of the food and the packaging material itself, the contact area, the duration of contact, the headspace volume, the temperature as well as the possible influence of light or other radiation. This study briefly reviews some of the methods for the migration of components from packaging material to the food. Styrene, plasticizers, hydrocarbons and antioxidants are discussed as examples of such migration. Finally the possibility of absorption of the flavor compounds (scalping) into the packaging material will be discussed.

Einleitung

Zwischen einem Lebensmittel und dessen «Umgebung» kann an allen Grenzflächen ein Austausch von verschiedenen Stoffen sowie von Energie stattfinden (**Abbildung 1**). Vor eben solchen Umwelteinflüssen hat unter anderem die Verpackung das Lebensmittel zu schützen. Bei pflanzlichen Lebensmitteln hat in dieser Beziehung die Natur mit der Bildung einer festen Schicht in Form von Rinden oder Schalen vorgesorgt. Wurden Lebensmittel früher vor allem in Blechdosen, Glas und Papier verpackt, so kommen heute eine Vielzahl von Verpackungsmaterialien in Frage, die oft aus mehreren Rohstoffen bestehen:

- Kunststoffe
- Glas und Glaskeramik
- keramisch oder emailbeschichtete Metalle
- Papier und Karton

- regenerierte Cellulosefilme
- Metall
- andere Materialien wie Gummi, Holz, Kork, Beton, Leder

Die Verpackung unterliegt verschiedenen Vorgängen (**Abbildung 1**). Dabei nimmt sie mit ihren Bestandteilen selbst an den Austauschprozessen teil. Für diese Phänomene der Kontamination des Lebensmittels mit löslichen oder flüchtigen Bestandteilen der Verpackung steht der Begriff «Migration» (= jeder Massentransfer von einem Kontaktmaterial zu einem Lebensmittel durch submikroskopische Prozesse und umgekehrt). Diese Phänomene beruhen auf reinen Diffusionsvorgängen oder auf Wechselwirkungen zwischen Verpackung und verpacktem Füllgut (2). In wenigen Fällen sind solche Stoffübergänge erwünscht (z.B. Weinlagerung), meistens aber unerwünscht. Dabei sind grundsätzlich die folgenden drei Fälle zu unterscheiden:

Migration von Bestandteilen des Verpackungsmaterials in das Lebensmittel

Bezüglich Migration sind aber nicht nur die Ausgangsmaterialien relevant. Komplexe Herstellungsprozesse der Verpackung sowie spezifische Reaktionen zwischen Verpackung und Inhalt verlangen für jede Verpackungsart und jedes verpackte Füllgut spezifische Anforderungen.

Die potentiell migrierenden Stoffe sind sehr vielfältig. Man unterscheidet zwischen:

- Hauptbestandteilen des Verpackungsmaterials, welche durch Abbau oder als Verunreinigung in löslicher Form vorliegen.
Beispiele: Monomere von Kunststoffen, Fraktionen von metallischen Dosen usw.
- Hilfsstoffen der Packstoffherstellung
Beispiele: Weichmacher, Katalysatoren bzw. Initiatoren, Emulgatoren und Schutzkolloide, Stabilisatoren, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, optische Aufheller sowie Gleitmittel, Antistatika.
- Kontaminationen des Verpackungsmaterials, welche beim Herstellungsprozess, durch die Umwelt oder durch Zusätze (z.B. Druckfarben, Klebstoffe) erfolgen können.

Wie stark ein Stoff aus dem Verpackungsmaterial migriert, ist seinerseits abhängig von der Art des Materials, von der Löslichkeit und Konzentration des migrierenden Stoffes sowie vom verpackten Lebensmittel. Die Übergangswerte der einzelnen Stoffe sind im Allgemeinen sehr niedrig und überschreiten nur in seltenen Fällen die Grössenordnung von 1 mg/dm².

Sorption aus dem Lebensmittel in das Verpackungsmaterial

Auf der anderen Seite ist auch zu beachten, dass eine «umgekehrte Migration», die sogenannte Sorption («scalping»), möglich ist. Dabei wird nämlich der Packstoff durch das Eindringen (Absorption, Adsorption) von Lebensmittelbestandteilen in die Verpackung verändert oder, anders gesehen, ein Lebensmittel kann beispielsweise durch Sorption von Aromastoffen in das Verpackungsmaterial an Aroma verlieren. Solche Phänomene relativieren einerseits zum vornherein gravimetrische Migrationsmessungen. Andererseits können Packstoffe dadurch erheblich verändert werden, was insbesondere bei Mehrfachgebrauch zu berücksichtigen ist. Besonders kritische Lebensmittelbestandteile sind in diesem Zu-

sammenhang die Aromastoffe. Bei Milch und Milchprodukten ist das Fett der Inhaltsstoff, welcher, in freier Form vorliegend, eine starke Affinität zu lipophilen Stoffen wie z.B. Polyolefinen zeigt.

Permeation durch das Verpackungsmaterial

Neben der Betrachtung der Vorgänge zwischen Lebensmittel und Verpackungsmaterial kommt noch ein drittes Element hinzu: Die Umwelt oder Umgebung, in dem ein verpacktes Lebensmittel aufbewahrt wird. Wie aus **Abbildung 1** ersichtlich, sind daran vor allem bei gas- oder lichtdurchlässigen Verpackungsmaterialien Vorgänge beteiligt, die durch Gase und/oder Licht verursacht werden. Bei diesen Vorgängen kann es im Produkt zu Fremdgeschmack (3) oder zu einem Aromaverlust kommen.

Migration zwischen Verpackung und Lebensmittel

Allgemeine Aspekte

Eine Migration zwischen Verpackung und Lebensmittel ist unter zwei Gesichtspunkten zu beurteilen:

Toxikologische Aspekte

Im Vordergrund der Migrationsproblematik steht die gesundheitliche Unbedenklichkeit. Eine Migration kann nicht vollständig verhindert werden. Es ist folglich zu gewährleisten, dass nur solche Anteile auf das Lebensmittel übergehen, die gesundheitlich unbedenklich und technisch unvermeidbar sind. Für die Unbedenklichkeitsbeurteilung geht man von der Annahme aus, dass 1 kg Lebensmittel mit 10 dm² Verpackungsmaterial in Kontakt kommt. In den Modellrechnungen wird der Tageskonsum von 1 kg Lebensmittel bzw. 200 g Fett zugrunde gelegt (4). Der zu beurteilende Stoff muss bekannt sein und in der Regel im Tierversuch ausreichend toxikologisch charakterisiert werden. Insbesondere bei Zersetzungs- oder Abbauprodukten können diese Voraussetzungen zum Teil fehlen.

Die Forderung nach technischer Unvermeidbarkeit der auf Lebensmittel übergehenden Anteile ist ein wichtiger Aspekt des Verbraucherschutzes, indem sichergestellt wird, dass die Belastung mit fremden Stoffen, auch wenn gesundheitlich unbedenklich, auf das unvermeidliche Minimum reduziert wird (5).

Abbildung 1: Austausch und Wechselwirkung zwischen Lebensmitteln, Verpackungsmaterial und Umgebung

KONSEQUENZEN FÜR DAS LEBENSMITTEL		PHÄNOMENE IM VERPACKUNGSMATERIAL	KOMPONENTEN AUS DER/IN DIE UMGEBUNG
Anreicherung von toxischen Additiven, Monomeren, Aromastoffen, Off-flavor	<-----	Druckfarbe-, Klebstoff-, Monomer-, Polymer-Migration, Abgabe von Spurenkomponenten	
Verlust von Aromaintensität	----->	Aromasorption	
Eindringen von Mikroorganismen	<-----	Durchlassen und Abgabe	<----- Mikroorganismen
Eindringen von Fremdgeruch, -geschmack	<-----	Aromastoff-Permeation	<----- Fremdaroma
Änderungen der Konzentration, Struktur, a_w -Erhöhung oder -Erniedrigung ---> Wachstum von Mikroorganismen	----->	Wasser-Permeation	-----> Feuchtigkeitsverlust (Austrocknen) <----- Wasserdampf
CO ₂ -Abgabe	----->	Gas-Permeation	-----> CO ₂
Oxidationen	<-----		<----- Luft (Sauerstoff)
Off-flavor	<-----		<----- andere Gase
Entfärbung, Abbau von Nährstoffen*	<-----	Licht-Durchlässigkeit	<----- Licht

* siehe Bosset et al. (1)

Sensorische Aspekte

Es sollten keine Stoffe auf das Lebensmittel übergehen, welche dieses geschmacklich oder geruchlich verändern können. Die Geschmacksschwelle von Migrationsprodukten liegt sehr unterschiedlich und ist, wie das Beispiel von monomerem Styrol in **Tabelle 1** zeigt, von der Lebensmitteleinsatzzusammensetzung allgemein («Matrixeffekt») und bei der Milch insbesondere vom Fettgehalt abhängig.

Gesetzliche Regelungen

Die Entwicklungen im Bereich Lebensmittelverpackung und -handel ergeben ein stets wachsendes Potential der Gefährdung aufgrund zusätzlicher Verpackungsmaterialien, zusätzlicher Packstoff/Füllgut-Kombinationen und verlängerten Kontaktzeiten.

Die Gesetzgebung, welche den Verbraucher vor gesundheitlicher Gefährdung schützen will, ist in diesem Bereich stark

Tabelle 1: Geschmacksschwelle von monomerem Styrol in verschiedenen Lebensmitteln (4)

Produkt	Fettgehalt des Produktes g/kg	Schwelle mg Styrol/l	nicht mehr feststellbar mg Styrol/l
Tee (Java-Broken)	0	0,2	0,1
Zitronen-Fruchtsaft	0	0,2	0,1
Magermilch	0	0,3	0,2
Vollmilch-Joghurt	15	0,5	0,3
Vollmilch	38	1,2	1,0
Kondensmilch	100	2-6	1
Rahm	330	6	5

gefordert. Die existierende Vielzahl von Erlassen auf diesem Gebiet ist verwirrend. Folgende Systeme der Gesetzgebung für Lebensmittelverpackungen sind zu unterscheiden:

Migrationslimiten

Einzelne Länder limitieren die globale Migration. Dabei werden die Grenzen in der Regel bei ca. 10 mg/dm² Kontaktfläche angesetzt, oder es wird ein Wert pro Kilogramm Prüflebensmittel (Simulans) in der Grössenordnung von beispielsweise 60 mg festgelegt. Andere beurteilen spezifisch die Toxizität der Einzelsubstanzen.

Zulassung von Substanzen gemäss Positivliste

Einzelne Länder wenden Positivlisten für Packmaterialbestandteile an. Es wird unterschieden zwischen alphabetisch geordneten Positivlisten und solchen, die auf Polymerklassen aufbauen. Die EU hat in ihrer Richtlinie Nr. 90/128 die Materialien und Gegenstände aus Kunststoff aufgelistet, die mit Lebensmitteln in Berührung kommen dürfen (6). Dabei werden für einzelne Substanzen Anwendungsbeschränkungen aufgeführt. Diese Richtlinie wurde im März 1993 ergänzt (7), wobei diese Richtlinie in Zukunft noch auf Oberflächenbeschichtungen und Lamine erweitert werden soll (8). Für die Bedürfnisse von Kontrolllaboratorien wird eine Datenbank mit physikochemischen Informationen und Spektren von Monomeren aufgebaut (9). In der Schweiz existiert eine Verordnung über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die sich an diese EU-Richtlinie anlehnt (10).

Beschränkung in der Zusammensetzung
Begrenzungen für die Zusammensetzung sind eine verbreitete Form der Regelung. Die Kriterien für die Begrenzungen sind zum Teil nicht einfach ersichtlich. Die meisten nationalen Gesetze basieren auf der Anwendung von Teilen aus den verschiedenen Systemen (sogenannte Mischsysteme). Die USA beispielsweise wenden nur die Beschränkung in der Zusammensetzung an. Interessant und scheinbar sehr praktikabel ist das deutsche Modell, welches ebenfalls auf Begrenzungen für die Zusammensetzung beruht und mit einer Zulassungsliste in Form einer Empfehlung arbeitet.

Die Harmonisierungsbestrebungen der EU scheinen auf ein System der Migrationsbeschränkung hinauszulaufen.

Die Nachteile von Migrationslimiten sind

vor allem im Untersuchungsbereich nicht ganz unbedeutend:

- hoher Prüfaufwand bei Herstellung und Kontrolle,
- beträchtliche Unsicherheiten aufgrund methodischer Unzulänglichkeiten und wegen Inhomogenität bei der Verpackungsmaterialherstellung.

Migrationsbeeinflussende Faktoren

Eigenschaften und Zusammensetzung des Verpackungsmaterials

Art und Menge der Bestandteile in der Kontaktschicht bestimmen massgeblich das Migrationspotential einer Verpackung. Die Hauptbestandteile sind in der Regel weitgehend unlöslich. Auch bei den Kunststoffen sind die in der Milchwirtschaft verwendeten reinen Polymere unproblematisch. Deren Stabilität kann unter anderem über die Festlegung des Polymerisationsgrades garantiert werden. Insbesondere bei Kunststoffen bestimmen weitgehend die niedermolekularen Additive, welche bei der Fabrikation als Prozesshilfsstoffe und zum Erlangen spezifischer physikalischer oder chemischer Eigenschaften eingesetzt werden, das Migrationsgeschehen. Die Liste der zugelassenen Additive ist sehr gross und für den einzelnen Anwender oder Verbraucher nicht überschaubar. Die Menge der verwendeten Zusätze ist in der Regel relativ klein, in Grössenordnungen von weniger als 3 Prozent. Einzig Weichmacher werden in grösseren Mengen eingesetzt. In der Milchwirtschaft werden aber vorwiegend Kunststoffe ohne diese Behandlung verwendet.

Eigenschaften und Zusammensetzung des Lebensmittels

Aufgrund ihrer Lösungs- und Adsorptionseigenschaften kommt den verpackten Lebensmitteln selbst eine wichtige Rolle im Migrationsgeschehen zu. Diese sind bezüglich Verhalten grundsätzlich wie folgt zu klassieren:

- trockene Lebensmittel,
- wässrige Systeme,
- Fette und Öle.

Bei den wässrigen Systemen sind zusätzlich der pH-Wert und allfällige Alkoholgehalte von Bedeutung. Milch und Milchprodukte sind wegen ihrer komplexen Zusammensetzung sowohl als hydrophile wie auch als lipophile Lösungsmittel zu betrachten. Aufgrund der Viskosität kann generell mit zunehmender Migration von der trockenen Form über pastöse Zustände bis zur Flüssigkeit gerechnet werden.

Kontaktfläche

Das quantitative Ausmass der Migration steht in direkter Relation zur Kontaktfläche von Lebensmittel und Verpackung. Weil sich die Konzentrationen weit unter der Sättigungsgrenze bewegen, ist die Höhe der Migration unabhängig von der Verpackungsform. Es gilt jedoch aufgrund der relativen Volumenverhältnisse zu berücksichtigen, dass Migrationsbelastungen mit abnehmender Packungsgrösse zunehmen.

Kopfraum

Mittels Modellversuchen kann gezeigt werden, dass flüchtige Komponenten von Verpackungsmaterialien wie z.B. Antioxidantien kontaktfrei, d.h. über den Luftraum in ein Lebensmittel migrieren. Offensichtlich ist das Ausmass dieser Erscheinungen klein. Es kann aber auch hier eine Abhängigkeit von Temperatur, Zeit und Dampfdruck festgestellt werden. Diesbezüglich ist Schokolade besonders empfindlich.

Kontaktzeit

Die Diffusionsvorgänge der niedermolekularen gelösten Stoffe sind bei konstanter Temperatur zeitabhängig. Dies gilt auch für Wechselwirkungen zwischen Verpackung und Füllgut. Gelöste Bestandteile, welche an der Oberfläche (Kontaktfläche) akkumulieren, wie das bei gewissen Aufhellern der Fall sein kann, gehen relativ schnell und fast vollständig ins Füllgut über.

Temperatur

Die Migration wird durch Temperaturerhöhung markant beschleunigt. Diese Abhängigkeit folgt aber nicht den allgemeinen Diffusionsgesetzen, so dass für Prüfbedingungen nicht von Extrapolationen auf praktische Verhältnisse extrapoliert werden kann. Die Temperatureinflüsse auf die Lebensmittelverpackung sind im täglichen Gebrauch zum Teil beachtlich. Es sei hier die Tiefkühlagerung und als Gegensatz die Sterilisation in der Verpackung aufgezählt. Dazwischen liegen Anwendungen wie Heissabfüllen, Vorkochen und Garen in der Verpackung.

Lichteinfluss und Bestrahlung

Licht kann gewisse Migrationsvorgänge beschleunigen. Die γ -Bestrahlung von verpackten Lebensmitteln oder zur Entkeimung des Verpackungsmaterials lässt noch einige Fragen bezüglich Migration offen. Offensichtlich werden einzelne Polymeradditive wie zum Beispiel Antioxi-

Tabelle 2: Wässrige Prüflebensmittel

Lebensmitteleigenschaften	Simulans
pH-Wert > 4,5	dest. Wasser
pH-Wert < 4,5	wässrige Essigsäure 30 g/kg
alkoholhaltig	wässriger Ethylalkohol 8 bzw. 15 und 50 Vol.-%

dantien durch die Bestrahlung verändert bzw. abgebaut. Das Migrationsverhalten solcher Abbauprodukte muss im Einzelfall unter Einbezug des zu verpackenden Lebensmittels studiert werden. So konnte nach Bestrahlung von Verpackungsmaterialien (z.B. verschiedenen Plastikmaterialien) eine Entwicklung von Fehlgeruch und andere Makel in Lebensmittelsimulantien festgestellt werden (11).

Inwiefern bei der Mikrowellenbehandlung athermische Effekte die Migration beeinflussen, ist zurzeit nicht schlüssig geklärt.

Untersuchungsmethoden zur Migration

Diffusion aus Verpackungsmaterialien ohne Kontakt mit Lebensmitteln

Flüchtige Bestandteile der Verpackung können in die Umgebung, sei das Medium

Luft oder ein Lebensmittel, diffundieren. Es ist klar, dass dieser Vorgang bei Raumtemperatur nur über eine längere Zeitdauer zu messbaren Resultaten führt. Anders ist die Situation, wenn das Verpackungsmaterial höheren Temperaturen ausgesetzt wird. Dies ist besonders bei der Verwendung von Suszeptorverpackungsmaterial für die Erhitzung von Lebensmitteln im Mikrowellenofen der Fall (12). Solche Suszeptoren wandeln die elektromagnetische Energie in Hitze um und erreichen Temperaturen über 150 °C. Die amerikanische Food and Drug Administration hat zu diesem Zweck ein Protokoll ausgearbeitet, bei dem nach simulierten Mikrowellenerhitzungsbedingungen rechteckige Suszeptorstücke (1 inch² = ca. 1,05 x 6,15 cm) in einem 400-ml-Pyrexbecher mit 250 ml Wasser mit Standardlösungen in einem Mikrowellenofen während 5 Minuten erhitzt werden. Die flüchtigen Substanzen werden mit Hilfe der statischen Dampfraum-GC/MS-Ana-

lyse identifiziert (13). Nach Mountfort et al. (14) eignen sich Methoden, die Tenax als Simulantien verwenden, bevorzugt für die Bestimmung der Migration aus dem Suszeptorverpackungsmaterial.

Diffusion oder Migration aus Verpackungsmaterialien in Kontakt mit Lebensmittelsimulantien

Studien zur Diffusion oder Migration verschiedener Stoffe in Lebensmittel sind aufwendig. Sie basieren prinzipiell auf der «Extraktion» des interessierenden Stoffes bzw. einer Stoffmischung aus dem zu prüfenden Kontaktmaterial, wenn notwendig einer Identifizierung und einer anschließenden quantitativen Erfassung dieser Stoffe bzw. der Einzelkomponenten. Es ist zu berücksichtigen, dass die Extraktionsbedingungen «praxisgerecht» sein müssen. Dies bedeutet, dass als Lösungsmittel sogenannte Lebensmittel-simulantien einzusetzen sind und die Extraktionsbedingungen eine Produktelagerung simulieren sollen (15).

Die Simulantien für wässrige Lebensmittel bereiten kaum Schwierigkeiten und sind weitgehend standardisiert (16, 17) (Tabelle 2). Schwieriger ist die Wahl zur Simulation von fetthaltigen Lebensmitteln (18). Nach der EU-Richtlinie 82/711 (16) wird neben den wässrigen Lebensmittelsimulantien noch rektifiziertes Olivenöl aufgeführt. Dabei sind die Bedingungen für die globale Migration in Olivenöl: 10 Tage bei 40 °C. Beinahe identische Resultate liessen sich jedoch mit der Verwendung von Isooktan bei einer Kontaktzeit von 2 Stunden bei 40 °C erreichen (19). Doch zeigte sich ein unterschiedliches Migrationsverhalten des Antioxidans Irganox 1010 aus Polyethylen mit hoher Dichte und Polypropylen in Speiseöl bzw. 50 oder 95%igem Alkohol (20). Im Weiteren hat sich in den Untersuchungen von O'Neill et al. (21) gezeigt, dass mit der Verwendung von Wasser das Migrationsverhalten von Milch und Milchprodukten nicht angemessen simuliert werden kann, dass aber eine Milch mit 35 g/kg Fett nach 10 Tagen bei 30 °C Migrationswerte aufweist, die denjenigen von 50 %igem Ethanol entsprechen. Alternative Methoden zur Bestimmung des Migrationspotentials von Polymerkomponenten in fetthaltigen Lebensmitteln unter Langzeit-Raumtemperaturbedingungen haben Banner et al. (22) vorgestellt. Bei 21 von 24 Plastikmonomeren zeigte sich, dass sie in erhitzten Lebensmittelsimulantien unter den EU-Standard-Vorschriften nicht stabil waren (23).

Tabelle 3: Standard-Prüfbedingungen für die Ermittlung des Übertritts von Bestandteilen aus polymeren Packstoffen in Lebensmittel (16)

Berührungsbedingungen bei der tatsächlichen Verwendung	Versuchsbedingungen
1. Kontaktzeit: $t > 24$ h $T \leq 5$ °C 5 °C $< T = 40$ °C *)	10 d bei 5 °C 10 d bei 40 °C
2. Kontaktzeit: 2 h $\leq t \leq 24$ h $T \leq 5$ °C 5 °C $< T \leq 40$ °C $T > 40$ °C	24 h bei 5 °C 24 h bei 40 °C entsprechend den einzelstaatlichen Vorschriften
3. Kontaktzeit: < 2 h $T \leq 5$ °C 5 °C $< T = 40$ °C 40 °C $< T = 70$ °C 70 °C $< T = 100$ °C 100 °C $< T = 121$ °C $T > 121$ °C	2 h bei 5 °C 2 h bei 40 °C 2 h bei 70 °C 1 h bei 100 °C 30 min bei 121 °C entsprechend den einzelstaatlichen Vorschriften

*) Für Materialien und Gegenstände aus Kunststoff im Kontakt mit solchen Lebensmitteln, die laut Etikettierung oder nach gesetzlichen Vorschriften bei Temperaturen von unter 20 °C aufbewahrt werden, gelten folgende Versuchsbedingungen: 10 Tage bei 20 °C.

Auch die Prüfbedingungen sind teilweise standardisiert, wie beispielsweise folgende, noch gültige EU-Standardvorschriften zeigen (**Tabelle 3**). Diese Standardvorschriften sind insofern in Diskussion, da sie keine Bedingungen für die Prüfung bei Temperaturen über 121 °C (Sterilisationstemperatur) angeben. Diese sollen erst noch erarbeitet werden (8). So steht nach Rossi (24) inzwischen folgender Vorschlag zur Debatte, der die in der EU-Richtlinie 82/711 angegebenen Testbedingungen ersetzen sollte (**Tabelle 4**). Die Kontaktzeiten werden angegeben in Spannbreiten für diejenigen Zeiten, die beim tatsächlichen Gebrauch verwendet werden. So muss beispielsweise bei einer Kontaktzeit von 1,5 Stunden der entsprechende Test mit 2 Stunden aufgeführt werden. Die erste Spalte dieser Tabelle gibt die beim Gebrauch üblichen Temperaturen und Kontaktzeiten, während die rechte Spalte entsprechende Versuchsbedingungen fixiert. Für Mikrowellen-Suszeptor-Material wurden von de Kruijf und Rijk (25) zusätzliche Testbedingungen (beispielsweise 30 Minuten und 1 Stunde in Verbindung mit Testtemperaturen über 121 °C) vorgeschlagen. Auch liegen bereits Vorschläge zur Verwendung von Simulantien vor: Gemisch von Olivenöl und Wasser, absorbiert auf einem Träger von Diatomeenerde (26), Tenax (Polymer von 2,6-Diphenyl-p-phenyloxid) (27) oder Isooktan (25). Entsprechende Untersuchungen zur Bestimmung der Migration aus Verpackungsmaterial während der Mikrowellenerhitzung liegen vor (28, 29) und haben zur Forderung geführt, PVC nicht in direktem Kontakt mit Lebensmitteln zu bringen, die im Mikrowellenofen erhitzt werden (30). Zwischen dem Migrationsverhalten verschiedener mikrowellenbehandelter Kunststoffe in Olivenöl und in Isooktan bestehen keine Unterschiede (31).

Prinzipiell ist zusätzlich zwischen allgemeiner und spezifischer Migration zu unterscheiden. Die Untersuchung der Migration spezifischer Stoffe kann folgende zusätzliche Probleme bieten:

- sehr niedrige Konzentration des einzelnen Stoffes,
- teilweise aufwendige Analysemethoden mit Problemen bezüglich Nachweisgrenze und Aussagekraft,
- Vielzahl von möglichen einzelnen Stoffen (Beispiel: Kunststoff mit mehreren hundert möglichen Komponenten).

Das Migrationsgeschehen von Reaktions- bzw. Abbauprodukten lässt sich analytisch

Tabelle 4: Vorschlag für den Ersatz der in der EU-Richtlinie 82/711 aufgeführten Testbedingungen (24)

Berührungsbedingungen bei der tatsächlichen Verwendung	Versuchsbedingungen
$t \leq 0,5 \text{ h}$	0,5 h
$0,5 \text{ h} < t \leq 1 \text{ h}$	1 h
$1 \text{ h} < t \leq 2 \text{ h}$	2 h
$2 \text{ h} < t \leq 24 \text{ h}$	24 h
$t > 24 \text{ h}$	10 Tage
Kontakttemperatur	Testtemperatur
$T \leq 5 \text{ °C}$	5 °C
$5 \text{ °C} < T \leq 20 \text{ °C}$	20 °C
$20 \text{ °C} < T \leq 40 \text{ °C}$	40 °C
$40 \text{ °C} < T \leq 70 \text{ °C}$	70 °C
$70 \text{ °C} < T \leq 100 \text{ °C}$	100 °C oder Rückfluss
$100 \text{ °C} < T \leq 121 \text{ °C}$	121 °C ^a
$121 \text{ °C} < T \leq 130 \text{ °C}$	130 °C ^a
$130 \text{ °C} < T \leq 150 \text{ °C}$	150 °C ^b
$T > 150 \text{ °C}$	175 °C ^b
Suszeptormaterial	(noch zu fixieren)

^a Simulans C bei Rückflusstemperaturen

^b Simulans D bei 150 oder 175 °C, zusätzlich zu den Simulantien A, B und D

noch schwerer fassen, da diese Produkte nicht immer bekannt sind.

Migration von Aromastoffen aus Verpackungsmaterialien in Kontakt mit Lebensmitteln

Für den Nachweis der Migration von Verpackungsmaterialien in Lebensmitteln können die sensorische Analyse wie auch instrumentelle Verfahren herangezogen werden. Unter den Methoden, welche die Interaktionen zwischen Verpackung und sensorischen Eigenschaften des Füllgutes bewerten, sind Diskriminationsverfahren wie Dreieckstest und paarweiser Vergleich sowie Rangordnungsmethoden wie auch Skalierung der Intensität von Fehlgeruch bzw. Abgeschmack aufzuzählen. Die amerikanische National Food Processors Association hat eine Methode zur Bewertung der von Verpackungsmaterialien stammenden Aromen entwickelt. Dabei werden 28 Begriffe wie Acetaldehyd-, Aceton-, Alkohol-ähnlich usw. (**Tabelle 5**) mit einer 9-Punkte-Skala verwendet, wobei jedem dieser Begriffe ein chemischer Referenzstandard entspricht (32). Als ein Nachweisverfahren kann die stabile Isotopen-Verdünnungsanalyse mit GC-MS verwendet werden. Dabei wird als interner Standard eine zur migrierenden Aromaverbindung analoge Substanz eingesetzt, die normalerweise deuteriert oder mit ¹³C radioaktiv markiert wurde.

Wichtig bei dieser Methode ist, dass zuerst der interne Standard mit dem Lebensmittel in ein Gleichgewicht kommt. Die Aufbereitung von vielen fettlöslichen Verbindungen zur Analyse erfordert eine Ausschlusschromatographie. Der resultierende extrahierte und gereinigte Extrakt wird mit GC-MS im SIM-(selected ion monitoring)-Modus analysiert. Vorteile dieses Verfahrens sind: Nachweis in «realen» Lebensmitteln, keine Verwendung von Lebensmittelsimulantien und -Lösungsmitteln, Verwendung von handelsüblich erhältlichen Kunststoffmaterialien (33).

Instrumentelle Analyse der Absorption von Aromastoffen aus Lebensmitteln in Verpackungsmaterialien (Flavor Scalping)

Aromastoffe unterscheiden sich neben der physikalisch-chemischen Messgröße Flüchtigkeit auch durch ihre Wasser- und Fettlöslichkeit. Die Affinität des Aromas zu einem Verpackungsfilm kann nach Matsui et al. (34) mit Hilfe der Entfernung zwischen den beiden Löslichkeitsparametern von Verpackung und Aromastoff zweidimensional dargestellt werden, wobei der Löslichkeitsparameter (SP) mit Hilfe der folgenden Formel berechnet wird:

$$SP(\delta) = (\Delta E/V)^{1/2} [\text{MPa}^{1/2}]$$

ΔE [J/cm³] = Verdampfungsenergie;
 V [cm³/mol] = molares Volumen.

Tabelle 5: Begriffe zu Verpackung – Aroma und entsprechender chemischer Referenzstandard (32)

Verpackungsaroma	assoziiert mit	Referenzstandard
Acetaldehyd-ähnlich	oxidierten Citrusfrüchten	Acetaldehyd
Aceton-ähnlich	Fingernagellackentferner	Ethylacetat
adstringierend	trockenem Empfinden im Mund	Alaun
Alkohol-ähnlich	nichtaromatischem Alkohol	Alkohol
Bitter	Grundgeschmack	Koffein
chemische Hitze	Hitzeempfindung	roter Pfeffer
Chlor	Chlor	Natriumhypochlorit
Desinfektionsmittel	jodhaltigem Desinfektionsmittel	Jod
Desinfektionsmittel-ähnlich	Desinfektionsmitteln	Phenol, 3-Methyl-2-butanol
nach Farbe	Leinöl	Leinöl
fruchtig	Fruchtaroma	Malonaldehyd
Gummi-ähnlich	schwefelähnlicher aromatischer Erinnerung an Gummi	Methylacrylat
hölzern	Holzspänen	Zahnstocher
Karton	nassem Karton	Wasser, ungebleichtem, rohem Karton ausgesetzt
nach Kiefer/Terpentin	Kiefernadeln	β -Pinen, Terpeneol
Klebstoff-ähnlich	Elmer's Klebstoff	Vinyl-, n-Propylacetat
Lösungsmittel-ähnlich	verschiedenen Lösungsmitteln	Toluol
metallisch	Lebensmitteln in Konserven	Eisensulfat
muffig	feuchter Erde, gelagerten Glaswaren	Huminsäure
Plastik-ähnlich	Plastikgeschmack und -geruch	Wasser, einer Polyethylenflasche ausgesetzt
rauchig	flüssigem Rauch des Hickorybaumes	flüssiger Rauch des Hickorybaumes
seifig	hydrolytischer Ranzigkeit	Seife
sauer	Grundgeschmack	Zitronensäure
stechend	brennendem Empfinden	Meerrettich
Styrol-ähnlich	geschäumten Bechern	Styrol
sumpfig	abgestandenem Wasser	abgestandenes Wasser
Vinyl-ähnlich	Vinyl	Vinyl-exponiertes Wasser
wachsig	wachsenthaltenden Produkten	Paraffin

In der Verwendung einer überkritischen Kohlendioxidextraktion, direkt gekoppelt mit einem Gaschromatographen, wird die Absorption von Aromaverbindungen in Polymerfilmen nachgewiesen (35). Für die Voraussagen von Flavor Scalping kann die Bestimmung der dielektrischen Konstanten und der Gleichgewichtssorption herangezogen werden (36).

Anwendungsbeispiele

Diffusion aus dem Verpackungsmaterial ohne Kontakt mit einem Lebensmittel

Das von der FDA ausgearbeitete Protokoll wurde bei verschiedenen Mikrowellen-Suszeptormaterialien angewendet. Aus 11 verschiedenen Suszeptormaterialien konnten mehr als 140 chromatographische Peaks aufgetrennt werden. Davon liessen sich 44 flüchtige Verbindungen identifizieren, die jedoch nicht in allen Suszeptormaterialien zu finden waren. Darunter fanden sich 1,1,1-Trichlorethan und 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol in einer Men-

ge von 75 bis 122 $\mu\text{g}/\text{inch}^2$ und Benzol in 3 Suszeptoren in einer solchen von $\leq 0,22 \mu\text{g}/\text{inch}^2$. Die Plastikindustrie in den USA hat inzwischen ihre Formulierungen geändert, um so das Benzol zu eliminieren (13).

Diffusion oder Migration aus dem Verpackungsmaterial in Lebensmittel

Vom gesundheitlichen Standpunkt aus stellt die Diffusion oder Migration von Stoffen aus den Verpackungsmaterialien in ein Lebensmittel das weitaus grössere Problem dar als der umgekehrte Stoffaustausch, da es sich dabei um die verschiedensten Substanzen handeln kann. Zu den potentiell toxischen Substanzen aus Verpackungsmaterialien sind Weichmacher, Vinylchlorid, Aminvorläufer, Nitrosamine, Druckfarben und eine Vielzahl anderer Substanzen zu zählen (37, 38).

Verschiedene Untersuchungen haben bereits gezeigt, dass solche migrierten Substanzen in verpackten Lebensmitteln nachgewiesen werden konnten. Milch beispielsweise, die in polyethylenbeschichteten Kartonpackungen gelagert wurde, enthielt bereits nach einem Tag ein sogenanntes Packungsfremdaroma, das nach 6 Tagen Lagerung in kleineren Behältern (236 ml) intensiver war als in grösseren (946 bzw. 1890 ml). Die dafür verantwortlichen Verbindungen wurden nicht isoliert (39).

Verpackungsbestandteile: Styrol

Die Migration von Styrolmonomeren aus Polystyrolbechern in Milch mit 5, 35 oder 100 g/kg Fett ergab nach 10 Tagen bei 30 °C in der Milch mit 100 g/kg Fett eine Styrolkonzentration von etwas mehr als 1 mg/kg. In Milch mit 35 g/kg Fett waren es etwa 0,2 mg/kg und in solcher mit 5 g/kg Fett weniger als 0,1 mg/kg. Es zeigte sich deutlich, dass unter definierten Lagerungsbedingungen das Ausmass der Migration vom Fettgehalt der Milch abhängt (21). In Grossbritannien wurde im Kunststoffverpackungsmaterial eine Styrolkonzentrationen von 16 bis 1300 mg/kg gefunden, während die meisten damit verpackten Lebensmittel Styrolkonzentration von weniger als 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ enthielten (40, 41).

In heissverformten Polystyrolverpackungsmaterialien entstehen durch thermischen Abbau und Thermooxidation verschiedene aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde und Ketone, die beim Kontakt in das Lebensmittel übergehen können (42).

Verpackungsbestandteile: Weichmacher
Unter den Weichmachern sind Phthalate (beispielsweise Di-2-ethylhexylphthalat, DEHP), Adipate (Di-2-ethylhexyladipat, DEHA) sehr gebräuchlich. Acetyltributylcitrat findet als Weichmacher Verwendung in Plastikfolien aus Vinylidenchlorid und Vinylchlorid.

Für den Nachweis des DEHP in Milch und Kindernährmittel existiert eine Methode mit einer Nachweisgrenze von 100 µg/kg (43) wie auch für denjenigen des DEHA in Käse (44). In Italien wurden 200 verschiedene und verpackte Lebensmittelproben auf Phthalatester, die als Weichmacher verwendet werden, untersucht. Di-n-butylphthalat war in Käse (97 % der Fälle) mit einer mittleren Konzentration von 0,84 mg/kg, in gesalzenem Fleisch (80 %) mit 1,09 mg/kg, in pflanzlicher Suppe (95 %) mit 2,06 mg/kg, in Kartoffelchips (100 %) mit 2,80 mg/kg und in Milch (49 %) mit 0,07 mg/kg vorhanden. Auch das DEHP war in diesen Lebensmitteln wie auch in Marmelade und Kindernährmitteln in ähnlichen Konzentrationen (0,21 bis 2,38 mg/kg) vorhanden (45). In Kanada wurden im Mittel 0,29 mg Di-2-ethylhexylphthalatester/kg Lebensmittel gefunden (46).

DEHA wurde in ungekochtem Fleisch und Geflügel in Konzentrationen von 1,0 bis 72,8 mg/kg, in gekochtem Hühnerfleisch von 9,4 bis 48,6 mg/kg, in Käse von 27,8 bis 135,0 mg/kg, in Früchten und Gemüse von < 2,0 mg/kg und in Backwaren und Sandwiches von 11 bis 212 mg/kg gefunden (47). In einer kanadischen Studie waren in verpackten Lebensmitteln bis zu 310 mg DEHA/kg vorhanden (46). Vollfetter Käse, verpackt in eine PVC-Folie, enthielt nach 2 Stunden bei 5 °C bereits 45 mg DEHA/kg und nach 10 Tagen 150 mg DEHA/kg, was einer geschätzten spezifischen Migration von 12 mg DEHA/dm² Käsoberfläche entspricht (48).

Acetyltributylcitrat migriert in mikrowellenerhitzte Lebensmittel wie Suppen in Konzentrationen von 0,4 mg/kg, heisses Brot in solchen von 22,0 mg/kg, Schokoladecake in solchen von 22,6 mg/kg oder Erdnussbiskuit in solchen von 79,8 mg/kg (49).

Verpackungsbestandteile:

Kohlenwasserstoffe

Kohlenwasserstoffe umfassen eine Klasse von Materialien aus Petroleum, die meist als Mineralöl, flüssiges Paraffin, mikrokristallines Wachs beschrieben werden, und werden in Lebensmittelkontaktmaterial verwendet. Aus Polystyrenmaterial, das

Tabelle 6: Migration von BHT und Irganox 1010 aus Polyethylen mit geringer Dichte in feste Lebensmittel (58)

Lebensmittel	Temp. °C	Zeit (Tage)	$M_t/C_{po} \times 10^4$ (cm)	
			BHT	Irganox 1010
Kruste von Weissbrot	21	6		3,9
Reis weiss	21	7	97,5	
		42	124	
		56		1,0
Zucker braun	21	167	122	
		48	6,1	
		100	13,5	
Magermilchpulver	21	42	52,8	
		99	46,4	
		14	20,3	
Margarine	4	98	56,3	2,7
		14	20,3	
Schmelzkäse in Scheiben	4	56	38,1	1,1

M_t = Menge des Antioxidansverlustes pro Fläche bei bestimmter Zeit

C_{po} = ursprüngliche Konzentration des Antioxidans im Polyethylen

bis zu 60 g/kg Kohlenwasserstoffe enthalten kann, wurde aus diesen Substanzen nach 7 Tagen bei 4 °C keine Migration (weniger als 1,0 mg/kg oder 0,1 mg/dm²) in Joghurt und Rahm festgestellt, während in Öl bis zu 140 mg/kg bzw. 15,0 mg/dm² migrieren. Dagegen konnten aus UHT-Milch- und Rahm-Verpackungen, die auf dem Markt erhältlich waren, deutlich höhere migrierte Mengen in diese Lebensmittel festgestellt werden. Da die Vorgeschichte nicht bekannt war, wird neben einer langen Lagerungsdauer vermutet, dass dazu ein hohes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen beitragen konnte (50). In einer weiteren Studie konnten in Milch, Rahm, Butter und Margarine nur geringe Mengen an Kohlenwasserstoffen (<5 bis 15 mg/kg) gefunden werden (51). In Käse, der im Wachspapier aufbewahrt wurde, konnte bereits verschiedentlich eine Migration von Kohlenwasserstoffen festgestellt werden: 2,4 mg/dm² nach van Battum und van Dijk (52), < 0,2 bis 3,0 mg/dm² bzw. < 1,0 bis 27,0 mg/kg (bestimmt in einer Schicht von 1 cm, Resultat aber angegeben auf der Gewichtsbasis der gesamten Käsemasse) nach Castle et al. (53), 3 bis 25 mg/kg in der äussersten Schicht von 5 mm (54). Nach van den Berg (55) beschränkte sich die Migration auf die Schicht des ersten Millimeters und war geringer als 10 mg/kg in dieser Kontaktschicht. In einer späteren Arbeit (56) wurde mit einer anderen Technik (Einfrieren der Käse vor der Entfernung des Wachses) in der äussersten Schicht von 1 mm eine Menge von 13

bis 77 mg/dm² nachgewiesen. In verschiedenen Würsten ohne Häute wurde in der äussersten Schicht von 3 bis 5 mm ein Gehalt an Kohlenwasserstoffen von 2 bis 140 mg/kg und im übrigen Teil von 0 bis 55 mg/kg gemessen (53). In Brotlaiben und in Crackers, verpackt in Wachspapier, wurden Wachskonzentrationen von bis zu 50 bzw. 185 mg/kg nachgewiesen (57).

Verpackungsbestandteile: Antioxidantien
Polyethylen mit geringer Dichte, das als Film oder Beschichtung in Lebensmittelverpackungen verwendet wird, wird unter anderem normalerweise mit Antioxidantien versehen, um einen thermischen Abbau zu verhindern. Mit radioaktiv markierten Butylhydroxytoluol (BHT= flüchtiges Antioxidans mit geringem Molekulargewicht) und Irganox 1010 (nicht-flüchtig, hohes Molekulargewicht) konnte nachgewiesen werden, dass BHT rascher in feste Lebensmittel migriert als das Irganox 1010 (Tabelle 6). Mit einer Lebensmittel-simulierenden Flüssigkeit waren die Unterschiede geringer.

Permeation durch Verpackungsfolien aus der Umgebung in ein Lebensmittel

Daneben kann eine Aromaveränderung auch durch Diffusion aus der Umgebung durch die Verpackung erfolgen (59). Als Beispiel kann hier sterilisierte Milch angeführt werden, die in einer Umgebung mit Naphthalin als Modellschwarz für Versuchszwecke gehalten wurde. Dabei konnte nach 28 Tagen mehr als 5 µg

Naphthalin/ml Milch gefunden werden. Dabei spielt der Fettgehalt eines Lebensmittels eine entscheidende Rolle für das «Auffangen» der permeierten Substanz (60).

Sorption von Aromastoffen an das Verpackungsmaterial

Im Gegensatz zur besprochenen Migration von Aromastoffen stellt vom gesundheitlichen Standpunkt aus die Sorption von Lebensmittelinhaltsstoffen in das Verpackungsmaterial, das sog. Flavor Scaping, kein Problem dar. Jedoch sensorisch gesehen kann eine solche Migration, im Besonderen von Aromastoffen, für die Akzeptanz eines Lebensmittels durch den Verbraucher unerwünscht sein (61).

Für den Übergang von Aromaverbindungen in Lebensmittelverpackungsmaterialien wird der Verteilungskoeffizient K herangezogen. Dieser wird berechnet aus der Konzentration der Verbindung A in der Polymerphase $[A]_p$ und der Konzentration (w/w) in der wässrigen Phase $[A]_{aq}$, die in Kontakt mit dem Polymer ist:

$$K = [A]_p / [A]_{aq}$$

Dabei ist der Wert von K umso höher, je mehr von der untersuchten Substanz durch das Polymer sorbiert wird. Für fünf verschiedene Polymerfilme (Polyethylen mit geringer Dichte, lineares Polyethylen mit geringer Dichte, Polypropylen, Polyamid, Polyethylenterephthalat) wurden von Nielsen et al. (62) die Verteilungskoeffizienten von 10 Apfelaromaverbindungen wie Ethylbutyrat, Butylacetat, Isopentylacetat u.a. bestimmt. Es zeigte sich, dass die Sorption in den verschiedenen Polymermaterialien von der Natur des Polymers und von der chemischen Form der Aromaverbindungen abhängt. So sorbierte Polypropylen mehr als zweimal soviel Aroma als Polyethylen mit geringer Dichte, während Polyamid und Polyester sehr kleine Mengen an Aroma aufnahmen. Das Sorptionsgleichgewicht wurde innerhalb einer Woche erreicht.

Die Sorption von Aromakomponenten, insbesondere von Orangen- (63, 64), Zitronen- (65) und Apfelsaft (66) sowie von Joghurt (67), wurden bereits intensiv untersucht. Doch werden die Mechanismen, die bei der Aromasorption durch Polymere stattfinden, noch nicht voll begriffen (61). Orangensäfte eignen sich für die Untersuchung der Sorption von Aromastoffen im Verpackungsmaterial. Als Aromastoffe wurden Terpene, vor allem das D-Limonen, eingehend untersucht und von

Verlusten bis zu 50 % infolge der Sorption in Polymeren berichtet (63, 65). Orangensäfte, die in Glas und in Polyethylen-laminierten Kartons bei 4 °C während 24 Wochen gelagert wurden und bei denen eine 50 %ige Reduktion des D-Limonens festgestellt wurde, konnten sensorisch nicht unterschieden werden (63).

Den Übergang von Aromaverbindungen ins Verpackungsmaterial haben Linssen et al. (67) an Joghurt in Polyethylenflaschen untersucht. Dabei verblieben kurzkettige Kohlenstoffverbindungen vorwiegend im Joghurt, während Verbindungen mit einer mittleren Kettenlänge im Verpackungsmaterial wie auch im Joghurt vorhanden waren. Dagegen wurden Verbindungen mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen und hochverzweigten Verbindungen vom Verpackungsmaterial sorbiert und trugen zu einer Verminderung des Aromas der Produkte bei.

Konsequenzen

Die zurzeit laufenden internationalen Harmonisierungsbestrebungen sind seitens der Milchwirtschaft wie auch der gesamten Lebensmittelindustrie sehr zu begrüßen, unabhängig von der schliesslich resultierenden Lösung. Der internationale Handel mit Milchprodukten und Lebensmitteln allgemein sollte nicht zusätzlich noch über das Verpackungsmaterial Einschränkungen erfahren, wenn es sich nicht um gesundheitlich gefährliche Substanzen handelt.

Die Kontrolle der Migrationseigenschaften ist dem einzelnen Verwender heute kaum möglich. Er kennt in den wenigsten Fällen die Zusammensetzung der verwendeten Verpackungen im Detail. Auch wenn diese deklariert würde, wäre die analytische Migrationskontrolle durch den Verwender angesichts der Vielzahl von möglichen Stoffen kaum praktikabel. Entsprechende Untersuchungen und Qualitätsgarantien sind folglich dem Verpackungshersteller zu übertragen. In der Praxis bedeutet dies, dass bei Produktinnovationen oder bei Verpackungsänderungen die möglichen Verpackungslieferanten bereits in einer frühen Phase in die Projekte involviert werden müssen. So sind beispielsweise Überlegungen bei der Verwendung von rezyklierten Polymeren in Lebensmittelverpackungen anzustellen (68). In der Schweiz ist laut der Kunststoffverordnung (10) zurzeit noch jedes Verwenden von rezyklierten Kunststoffen in Lebensmittelverpackungen verboten.

Diese sehr restriktive Haltung des Gesetzgebers wird seitens der Industrie und einzelner Forschungsinstitute kritisiert. Aufgrund der sehr vielfältigen Einsatzarten von Kunststoffen in der Lebensmittelverpackung drängt sich eine differenziertere Haltung auf. Jedenfalls haben van Renterghem und de Groof (69) in Versuchen mit rezykliertem Polystyrol für Verpackungsmaterialien, die bei Milchprodukten eingesetzt werden, gezeigt, dass deren Verwendung den EU-Bestimmungen entspricht. Auch die EMPA ist zurzeit an einem Projekt beteiligt, bei dem es darum geht, rezyklathaltige PET-Getränkeflaschen (3-Lagen-Aufbau) gesundheitlich unbedenklich zu produzieren und im Markt einzuführen. Für die Realisierung ist eine wirksame Barrierschicht massgebend (70).

Der Routinefall sollte über das Qualitätssicherungssystem (QS) des Verpackungsherstellers aufgrund klarer und konkreter Spezifikationen des Verwenders abgedeckt werden können. Die aktuellerweise viel diskutierte Betriebszertifizierung schafft auch auf diesem Gebiet möglicherweise eine gewisse Vereinheitlichung zugunsten von grösserer Sicherheit und weniger Kontrollaufwand. Eine grosse Unbekannte sind jedoch jene Konsumenten, die Verpackungsmaterialien unsachgemäss verwenden und diese nachher in «vergifteter» Form dem Recycling zuführen.

Dank

Herrn Z. Harmati, Abt. Verpackung/Kunststoff, EMPA St.Gallen, sind wir für die kritische Durchsicht dieses Manuskripts zu Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] Bosset, J.-O., Gallmann, P.U., Sieber, R.: *Influence of light transmittance of packaging materials on the shelf-life of milk and dairy products - a review*. in Mathlouthi, M.: *Food packaging and preservation*, Blackie Academic & Professional, Glasgow. 222-268 (1994)
- [2] Katan, L.L.: *Migration from food contact materials*. Blackie Academic & Professional, London (1996) 303 p.
- [3] Saxby, M.J.: *Food taints and off-flavours*. Blackie Academic & Professional, London (1993) 225 p.
- [4] Hauschild, G., Spingler E.: *Migration bei Kunststoffverpackungen*. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart (1988)

- [5] NN: *Hygienic packing of food products*. Trends Food Sci. Technol. **4**, 406–411 (1993)
- [6] EEC: *European Community Council Directive No. 90/128/EEC*. Council Directive of 23 February 1990 relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. Official J. Europ. Communities L75/19 (1990)
- [7] EEC: Richtlinie 93/9/EWG der Kommission vom 15. März 1993 zur Änderung der Richtlinie 90/128/EWG über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen. Amtsblatt Europ. Gemeinschaften L93/9 (1993)
- [8] Rossi, L.: *Future European community directives and petition procedures*. Food Addit. Contam. **11**, 123–129 (1994)
- [9] Gilbert, J., Bush, J., Sa, A. L. de, Lierop, J. B. H., van, Goenaga X.: *Establishment of a reference collection of substances and an analytical handbook of reference data to support enforcement of EC regulations on food contact materials*. Food Addit. Contam. **11**, 71–77 (1994)
- [10] NN: Verordnung über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff vom 26. Juni 1995. Eidgenössisches Departement des Innern, Bern (1995)
- [11] Buchalla, R., Schüttler, C., Bögl, K. W.: *Effects of ionizing radiation on plastic food packaging materials: a review*. J. Food Protect. **56**, 991–997 und 998–1005 (1993)
- [12] Risch, S.: *Safety assessment of microwave susceptors and other high temperature packaging materials*. Food Addit. Contam. **10**, 655–661 (1993)
- [13] McNeal, T. P., Hollifield, H. C.: *Determination of volatile chemicals released from microwave-heat-susceptor food packaging*. J. AOAC Int. **76**, 1268–1275 (1993)
- [14] Mountfort, K., Kelly, J., Jickells, S. M., Castle, L.: *A critical comparison of four test methods for determining overall and specific migration from microwave susceptor packaging*. J. Food Protect. **59**, 534–540 (1996)
- [15] Baner, A., Brandsch, J., Franz, R., Piringer, O.: *The application of a predictive migration model for evaluating the compliance of plastic materials with European food regulations*. Food Addit. Contam. **13**, 587–601 (1996)
- [16] EEC: *European Community Council Directive No. 82/711/EEC*. Council Directive of 18 October 1982 laying down the basic rules necessary for testing migration of the constituents of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. Off. J. Europ. Comm. L 297/26 (1982)
- [17] EEC: *European Community Council Directive No. 85/572/EEC*. Council Directive of 19 December 1985 laying down the list of simulants to be used for testing migr plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. Off. J. Europ. Comm. L372/14 (1985)
- [18] Feigenbaum, A. E., Bouquant, J., Ducruet, V. J., Ehrethény, J., Marque, D. L., Riquet, A. M., Scholler, D., Wittmann, J. C.: *Guidelines of the Commission of the European Communities - a challenge for the control of packaging*. Food Addit. Contam. **11**, 141–154 (1994)
- [19] de Kruijf, N., Rijk, M. A. H., Soetardhi, L. A., Rossi, L.: *Selection and application of a new volatile solvent as a fatty food simulant for determining the global migration of constituents of plastics materials*. Food Chem. Toxicol. **21**, 187–191 (1983)
- [20] Lickly, T. D., Bell, C. D., Lehr, K. M.: *The migration of Irganox 1010 antioxidant from high-density polyethylene and polypropylene into a series of potential fatty-food simulants*. Food Addit. Contam. **7**, 805–814 (1990)
- [21] O'Neill, E. T., Tuohy, J. J., Franz, R.: *Comparison of milk and ethanol/water mixtures with respect to monostyrene migration from a polystyrene packaging material*. Int. Dairy J. **4**, 271–283 (1994)
- [22] Baner, A. L., Franz, R., Piringer, O.: *Alternative methods for the determination and evaluation of migration potential from polymeric food contact materials*. Dt. Lebensm. Rdsch. **90**, 137–143 (1994)
- [23] Philo, M. R., Jickells, S. M., Damant, A. P., Castle, L.: *Stability of plastics monomers in food-simulating liquids under European Union migration test conditions*. J. Agric. Food Chem. **42**, 1497–1501 (1994)
- [24] Rossi, L.: *European Community controls for high temperature testing of food contact materials*. Food Addit. Contam. **10**, 615–620 (1993)
- [25] de Kruijf, N., Rijk, R.: *Test methods to simulate high-temperature exposure*. Food Addit. Contam. **11**, 197–220 (1994)
- [26] Castle, L., Jickells, S. M., Gilbert, J., Harrison, N.: *Migration testing of plastics and microwave-active materials for high-temperature food-use applications*. Food Addit. Contam. **7**, 779–796 (1990)
- [27] Piringer, O., Wolff, E., Pfaff, K.: *Use of high temperature-resistant sorbents as simulants for testing*. Food Addit. Contam. **10**, 621–629 (1993)
- [28] Jickells, S. M., Castle, L.: *Combined compositional analysis and threshold of regulation as a possible control measure for microwave susceptors*. Food Addit. Contam. **10**, 647–653 (1993)
- [29] Rijk, R., de Kruijf, N.: *Migration testing with olive oil in a microwave oven*. Food Addit. Contam. **10**, 631–645 (1993)
- [30] Badeka, A. B., Kontominas, M. G.: *Effect of microwave heating on the migration of dioctyladipate and acetyl-tributylcitrate plasticizers from food-grade PVC and PVDC/PVC films into olive oil and water*. Z. Lebensm. Untersuch.-Forsch. **202**, 313–317 (1996)
- [31] Jickells, S. M., Gramshaw, J. W., Castle, L., Gilbert, J.: *The effect of microwave energy on specific migration from food contact plastics*. Food Addit. Contam. **9**, 19–27 (1992)
- [32] Thompson, L. J., Deniston, D. J., Hoyer, C. W.: *Method for evaluating package-related flavors*. Food Technol. **48**, 90–94 (1) (1994)
- [33] Gilbert, J., Castle, L., Jickells, S. M., Mercer, A. J., Sharman, M.: *Migration from plastics into foodstuffs under realistic conditions of use*. Food Addit. Contam. **5**, 513–523 (1988)
- [34] Matsui, T., Nagashima, K., Fukamachi, M., Shimoda, M., Osajima, Y.: *Application of the solubility parameter in estimating the sorption behavior of flavor into packaging film*. J. Agric. Food Chem. **40**, 1902–1905 (1992)
- [35] Nielsen, T. J., Jägerstad, I. M., Öste, R. E., Sivik, B. T. G.: *Supercritical fluid extraction coupled with gas chromatography for the analysis of aroma compounds absorbed by low-density polyethylene*. J. Agric. Food Chem. **39**, 1234–1237 (1991)
- [36] Tigani, M. A., Paik, J. S.: *Use of dielectric constants in the prediction of 'flavor scalping'*. Packag. Technol. Sci. **6**, 203–209 (1993)
- [37] Risch, S. J.: *Migration of toxicants, flavors, and odor-active substances from*

- flexible packaging materials to food. *Food Technol.* **42**, 95–102 (7) (1988)
- [38] Castle, L., Offen, C. P., Baxter, M. J., Gilbert, J.: *Migration studies from paper and board food packaging materials. 1. Compositional analysis.* *Food Addit. Contam.* **14**, 35–44 (1997)
- [39] Leong, C. M. O., Harte, B. R., Partridge, J. A., Ott, D. B., Downes, T. W.: *Off-flavor development in milk packaged in polyethylene-coated paperboard cartons.* *J. Dairy Sci.* **75**, 2105–2111 (1992)
- [40] Imhof, R., Bosset, J. O.: *Quantitative GC-MS analysis of volatile flavour compounds in pasteurized milk and fermented milk products applying a standard addition method.* *Lebensm.-Wiss. u. -Technol.* **27**, 265–269 (1994)
- [41] Gilbert, J., Startin, J. R.: *A survey of styrene monomer levels in foods and plastic packaging by coupled mass spectrometry-automatic headspace gas chromatography.* *J. Sci. Food Agr.* **34**, 647–652 (1983)
- [42] Vu Duc, T., Huynh C. K., Bergerioux, C.: *Détermination par GC-MS des produits de thermo-oxydation des revêtements en polystyrène d'emballage alimentaire fabriqués par thermoformage.* *Trav. chim. alim. hyg.* **77**, 48–59 (1986)
- [43] Giust, J. A., Seipelt, C. T., Anderson, B. K., Deis, D. A., Hinders, J. D.: *Determination of bis(2-ethylhexyl) phthalate in cow's milk and infant formula by high-performance liquid chromatography.* *J. Agric. Food Chem.* **38**, 415–418 (1990)
- [44] Nerin, C., Gancedo, P., Cacho, J.: *Determination of Bis(2-ethylhexyl) adipate in food products.* *J. Agric. Food Chem.* **40**, 1833–1835 (1992)
- [45] Cocchieri, R. A.: *Occurrence of phthalate esters in Italian packaged foods.* *J. Food Protect.* **49**, 265–266 (1986)
- [46] Page, B. D., Lacroix, G. M.: *The occurrence of phthalate ester and di-2-ethylhexyl adipate plasticizers in Canadian packaging and food sampled in 1985–1989: a survey.* *Food Addit. Contam.* **12**, 129–151 (1995)
- [47] Castle, L., Mercer, A. J., Startin, J. R., Gilbert, J.: *Migration from plasticized films into foods. 2. Migration of di-(2-ethylhexyl)adipate from PVC films used for retail food packaging.* *Food Addit. Contam.* **4**, 399–406 (1987)
- [48] Petersen, J. H., Naamansen, E. T., Nielsen, P. A.: *PVC cling film in contact with cheese: health aspects related to global migration and specific migration of DEHA.* *Food Addit. Contam.* **12**, 245–253 (1995)
- [49] Castle, L., Jickells, S. M., Sharman, M., Gramshaw, J. W., Gilbert, J.: *Migration of the plasticizer acetyltributyl citrate from plastic film into foods during microwave cooking and other domestic use.* *J. Food Protect.* **51**, 916–919 (1988)
- [50] Castle, L., Kelly, M., Gilbert, J.: *Migration of mineral hydrocarbons into foods. 2. Polystyrene, ABS, and waxed paperboard containers for dairy products.* *Food Addit. Contam.* **10**, 167–174 (1993a)
- [51] Jickells, S. M., Nichol, J., Castle, L.: *Migration of mineral hydrocarbons into foods. 5. Miscellaneous applications of mineral hydrocarbons in food contact materials.* *Food Addit. Contam.* **11**, 333–341 (1994)
- [52] van Battum, D., van Dijk, M. A. H.: *CI-VO-TNO Report No. B76/0110 (1977), zitiert nach Castle et al. (53)*
- [53] Castle, L., Kelly, M., Gilbert, J.: *Migration of mineral hydrocarbons into foods. 3. Cheese coatings and temporary casings for skinless sausages.* *Food Addit. Contam.* **10**, 175–184 (1993)
- [54] Grob, K., Biedermann, M., Artho, A., Egli, J.: *Food contamination by hydrocarbons from packaging materials determined by coupled LC-GC.* *Z. Lebensm. Unters.-Forsch.* **193**, 213–219 (1991)
- [55] van den Berg, G.: *Is there any significant migration of wax into cheese?* *Netherland Institute of Dairy Research, NIZO-EDZ Report 1989-03-02 (1989), zitiert nach 53 Castle et al. (1993)*
- [56] van den Berg, G., Olieman, C., van Riel, J.: *Investigation of possible migration of wax components into cheese?* *Netherland Institute of Dairy Research, NIZO-EDZ Report NOV-1371 (1989), zitiert nach 53 Castle et al. (1993)*
- [57] Castle, L., Nichol, J., Gilbert, J.: *Migration of mineral hydrocarbons into foods. 4. Waxed paper for packaging dry goods including bread, confectionery and for domestic use including microwave cooking.* *Food Addit. Contam.* **11**, 79–89 (1994)
- [58] Schwöpe, A. D., Till, D. E., Ehntholt, D. J., Sidman, K. R., Whelan, R. H., Schwartz, P. S., Reid, R. C.: *Migration of BHT and Irganox 1010 from low-density polyethylene (LDPE) to foods and food-simulating liquids.* *Food Chem. Toxicol.* **25**, 317–326 (1987)
- [59] Piringer, R.: *Verpackungen für Lebensmittel. Eignung, Wechselwirkungen, Sicherheit.* VCH, Weinheim (1993) 408 p.
- [60] Lau, O. W., Wong, S. K., Leung, K. S.: *Naphthalene contamination of sterilized milk drinks contained in low-density polyethylene bottles. 2. Effect of naphthalene vapour in air.* *Analyst* **120**, 1125–1128 (1995)
- [61] Nielsen, T. J., Jägerstad, I. M.: *Flavour scalping by food packaging.* *Trends Food Sci. Technol.* **5**, 353–356 (1994)
- [62] Nielsen, T. J., Jägerstad, I. M., Öste R. E., Wesslén B. O.: *Comparative absorption of low molecular aroma compounds into commonly used food packaging polymer films.* *J. Food Sci.* **57**, 490–492 (1992)
- [63] Pieper, G., Borguud, L., Ackermann, P., Fellers, P.: *Absorption of aroma volatiles of orange juice into laminated carton packages did not affect sensory quality.* *J. Food Sci.* **57**, 1408–1411 (1992)
- [64] Paik, J. S.: *Comparison of sorption in orange flavor components by packaging films using the headspace technique.* *J. Agric. Food Chem.* **40**, 1822–1825 (1992)
- [65] Halek, G. W., Meyers, M. A.: *Comparative sorption of citrus flavor compounds by low density polyethylene.* *Pack. Technol. Sci.* **2**, 141–146 (1989)
- [66] Konczal, J. B., Harte, B. R., Hoojjat, P., Giacin, J. R.: *Apple juice flavor compound sorption by sealant films.* *J. Food Sci.* **57**, 967–969 (1992)
- [67] Linssen, J. P. H., Verheul, A., Roozen, J. P., Posthumus, M. A.: *Absorption of flavour compounds by packaging material-drink yoghurts in polyethylene bottles.* *Int. Dairy J.* **2**, 33–40 (1992)
- [68] Franz, R.: *Wiedereinsatz von Kunststoffen in der Lebensmittelverpackung. Bewertungskriterien und Prüfverfahren.* *Verpackungs-Rundschau* **48**, 34–37 (1997)
- [69] van Renterghem, R., de Groof, B.: *Evaluation of recycled polystyrene for packaging of dairy products.* *Milchwissenschaft* **48**, 79–82 (1993)
- [70] Moser, E. M., Falchini, G., Harmati, Z., Romer, M., Boll, P. O.: *Closed loop recycling of beverage bottles by encapsulating recycled material between effective barrier layers.* In Barrage, A., Edelmann, X.: *Recovery recycling reintegration.* R97 International Congress Geneva, Vol. II, (1997) 11250–11255