



## MATERIALANALYSE

# VERPACKUNGEN IM QUALITÄTSCHECK

Geschmack und Geruch eines Lebensmittels sollen unbeeinflusst bleiben von dem jeweilig verwendeten Verpackungsmaterial. Das ist leider nicht immer der Fall. Wie groß dessen Migrationspotenzial allerdings ist, lässt sich auf schnelle und effiziente Weise mithilfe der thermischen Extraktion mit anschließender GC/MS-Analyse ermitteln.

Für die Hersteller von Nahrungs- und Genussmitteln ist es wichtig, dass ihre Produkte Anklang finden bei den Konsumenten, deren Griff in die Supermarktauslage nicht per se von der Vorstellung geleitet ist, sich nahrhaft oder gesund zu ernähren. Appetit und Heißhunger verlangen eher nach einem besonderen Geschmacksempfinden. Wird es enttäuscht, kann sich Lust schnell in Frust umkehren, und zwar auf beiden Seiten – auf der des Verbrauchers wie auch auf der des Herstellers. Nahrungs- und Genussmittel sowie Getränke, die anders riechen oder schmecken als erwartet, im ungünstigsten Fall Naserümpfen und Ekelempfindungen hervorrufen, können auch bislang treueste Kunden in die Arme der Konkurrenz treiben.

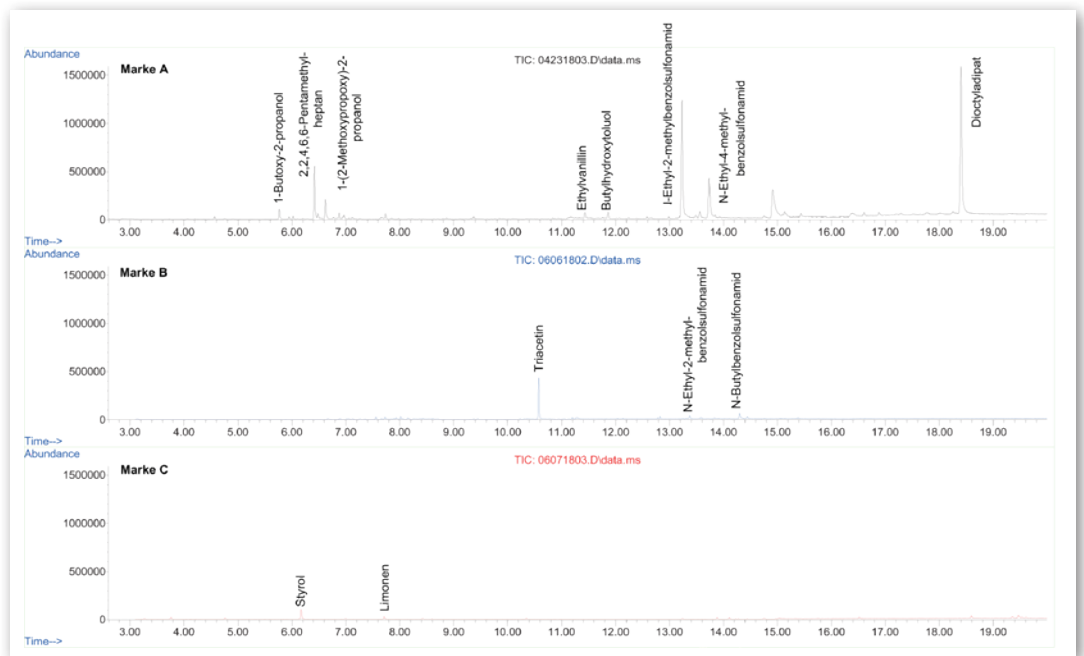
Um unerwünschte Wechselwirkungen und negative Einflüsse schlechter oder ungeeigneter Verpackungsmaterialien vorauseilend zu ermitteln und „Worst-Case“-Szenarien erfolgreich vorzubeugen, braucht es eine Analytik, mit der sich Lebensmittelverpackungen schnell, sicher und effizient auf ungünstige Effekte hin untersuchen lassen. Einer dieser Effekte ist das sogenannte „Scalping“. Das Wort stammt aus dem Englischen und heißt übersetzt skalpieren. In der Sprache des Aktienhandels bedeutet es, „jemandem das Fell über die Ohren zie-

hen“. Auch in der chemischen Analytik stößt man auf „Scalping“, und zwar in folgendem Zusammenhang, wenn nämlich Verpackungsmaterialien dem verpackten Produkt spezifische Aromen entziehen und adsorbieren, was Fehlgeschmack respektive eine Geschmacksverzerrung zur Folge haben kann.

Der andere Effekt ist die Migration: Chemische Verbindungen lösen sich aus der Verpackungsmatrix oder von deren Oberfläche und kontaminieren das Lebensmittel.

### Direkte Thermoextraktion als Mittel der Wahl

Eine effiziente Methode, mit der sich die negativen Eigenschaften von Werkstoffen, die für die Verpackung von Lebens- und Genussmitteln vorgesehen sind, in gewünschter Weise schnell und sicher untersuchen lassen, haben Applikationsexperten der GERSTEL, Inc. in Baltimore/USA entwickelt und in der Laborroutine etabliert [1]. Laurel Vernarelli, Jackie Whitecavage und John Stuff nutzten für die Bestimmung potenziell geruchsaktiver Verbindungen aus Verpackungsmaterialien die direkte thermische Extraktion mit anschließender Gaschromatographie und massenselektiver Detektion (GC/MS). „Eine



Gesamtionenchromatogramme für die direkte thermische Extraktion von Verpackungsmaterial für mit Crème gefüllte Sandwichkekse der Marken A (oben), B (Mitte) und C (unten). (Abbildung: GERSTEL)

Chemikalie, die migrationsfähig und extrahierbar ist, lässt sich häufig auch thermodesorbieren“, begründen die Experten die Wahl ihrer Methode. Besondere Kennzeichen chemischer Migranten seien: geringes Molekulargewicht, niedrige Polarität, hoher Diffusionskoeffizient. Die Thermodesorptions-GC/MS liefert einen Überblick über potenzielle Kontaminanten wie Oligomere aus Polyolefinen, Antioxidantien und deren Abbauprodukte, Plastikadditive, Lösungsmittel aus Druckfarben, Weichmacher, Monomere aus Bindersystemen, Verunreinigungen aus Pigmenten, Photoinitiatoren, unzählige Verbindungen und Verbindungsklassen aus recyceltem Karton wie Diisopropyl-naphthalin-Isomere, Phthalate oder Kohlenwasserstoffe, schreiben Vernarelli et al.

### Sinnvolle Ergänzung bei Migrationsstudien

Einen bemerkenswerten Mehrwert der direkten thermischen Extraktion, die keine vollumfängliche Migrationsstudie ersetzt, sie aber sinnvoll ergänzen kann, sehen Vernarelli et al. in der minimalen Probenvorbereitung, die sich im Grunde auf die Entnahme und Überführung einer geringen Probemenge von üblicherweise zehn bis 50 Milligramm in ein Glasröhrchen für die Thermodesorptionsanalytik beschränkt. Die befüllten Glasröhrchen werden der hohen Analyseeffizienz wegen auf einem geeigneten Autosampler (hier: GERSTEL-MultiPurposeSampler, MPS) platziert, der die Glasröhrchen der Thermodesorptionseinheit (hier: GERSTEL-ThermalDesorptionUnit, TDU, alternativ bietet sich auch die Gerätekombi-

nation GERSTEL-ThermalDesorptionSystem mit Autosampler [TDS/TDS-A] an) zuführt und nach erfolgter Analyse wieder entfernt. In der TDU erfolgt die direkte thermische Extraktion (max. 60 °C) der Analyten. Diese werden im PTV-Eingang (GERSTEL-KaltAufgabeSystem, KAS) des GCs cryofokussiert und temperaturprogrammiert auf die GC-Säule (30 m Rxi-5Sil MS, Restek) überführt. Für die Trennung der Analyten verwendeten die US-Applikationsspezialisten einen GC 7890A, für die Detektion einen MS 5977B (beide von Agilent Technologies).

### Qualität der Messung absichern

Um die einwandfreie Funktionstüchtigkeit von Gerät und Methode in der Laborroutine unter Beweis zu stellen, untersuchten Vernarelli et al. verschiedene Verpackungsmaterialien: Bei den Proben handelte es sich um Kunststoffverpackungen verschiedener Marken von mit Schokoladencrème gefüllten Plätzchen, Käse-Crackern sowie Weich- und Kaubonbons. Die Applikationsexperten wogen jeweils 25 mg Verpackung ein, überführten das Material jeweils in ein leeres TDU-Röhrchen und verschlossen es mit einem Transportadapter zur automatisierten Handhabung durch den Autosampler. Die Möglichkeit zur Quantifizierung mittels eines externen Standards demonstrierten die Applikateure anhand von Benzaldehyd, angesetzt in Methanol in fünf unterschiedlich konzentrierten Lösungen (1-100 mg/L). Jeweils 1 µL einer jeden Lösung wurde auf ein Tenax-TA-Röhrchen gegeben, das in der TDU thermisch desor-

biert und nach Fokussierung des Analyten im KAS mittels GC/MS vermessen wurde. Die erhaltene Kalibriergerade wurde zur Quantifizierung eingesetzt: „Die Verbindung Benzaldehyd wurde in der Verpackung einer der nachfolgend genannten Marken von Weich- und Kaubonbons gefunden und quantifiziert (79 ng ± 6 ng / 25 mg Probe)“, berichten Vernarelli et al. Alle weiteren, unten näher beschriebenen Analyten, wurden nur qualitativ bestimmt.

## Praxistauglichkeit im Test

Vernarelli et al. analysierten die Verpackungen unterschiedlicher Marken von mit Schokocrème gefüllten Plätzchen. Die Untersuchung der nicht näher beschriebenen Proben habe in Produkt A die höchste Zahl extrahierbarer Verbindungen ergeben; die Fundstücke stammen entweder aus der Verpackung selbst, können aber auch aus dem verpackten Produkt auf die Verpackung übergegangen sein. Es fanden sich Tintenlösungsmittel wie 1-Butoxy-2-propanol und 1-(2-Methoxypropoxy)-2-propanol, Weichmacher wie Dioctyladipat sowie Sulfonamide. Wie die Experten schreiben, enthalte das Chromatogramm auch Ethylvanillin, einen Aromastoff, sowie butyliertes Hydroxytoluol, das als Konservierungsmittel zur Anwendung kommt – Migrationen aus dem Produkt? Das Chromatogramm des Verpackungsmaterials B förderte die Lebensmittelzusätze Triacetin und Vanillin sowie Sulfonamid ans Tageslicht. In Probe C fanden sich Styrol und Limonen.

In den Bonbonpapieren (Proben D-F) identifizierten Vernarelli et al. große Mengen Triacetin, das als Weichmacher sowohl in Kaugummis als auch in Lacken und Klebstoffen enthalten ist. Es fanden sich natürliche Aromastoffe wie Allylhexanoat und Benzylacetat sowie das Antioxidationsmittel 2,4-Di-tert-butylphenol sowie Dioctyladipat. Zudem zeigt das Chromatogramm der Probe D zwei Sulfonamid-Signale. Die Messung des Verpackungsmaterials der Probe E deutet auf eine Vielzahl adsorbierter Lebensmittelinhaltsstoffe hin, etwa Isobutylacetat, Ethylbutyrat, Ethyl-2-methylbutyrat, Ethylisovaleriat, Isoamylacetat, Benzaldehyd, D-Limonen, Butylisovaleriat, Linalool, Benzylacetat, Methylsalicylat, Zimtsäuremethylester, Beta-Damascenon, Trans-Beta-Ionon sowie 4-(4-Methoxyphenyl)butan-2-on. Darüber hinaus finden sich 2,4-Dimethyl-1-hepten und butyliertes Hydroxytoluol, das als Lebensmittelzusatzstoff E 321 zugelassen ist.

Die Verpackungen der käsegefüllten Sandwich-Cracker (G-I) wurden ebenfalls direkt thermisch extrahiert. „Alle drei Verpackungen haben Nonanal und butyliertes Hydroxytoluol enthalten“, berichten Vernarelli et al. Die Chromatogramme der Probe G

und H zeugten ebenfalls von einer Vielzahl verschiedener Verbindungen, die dem Ursprung nach von den Crackern selbst herrührten, darunter Hexanal, Hexansäure, Isopropylaurat, Isopropylmyristat und Heptacosan. Ferner fanden sich in den Proben G und H die Weichmacher N-Butylbenzolsulfonamid und Tributylacetylacrylat aus dem Verpackungsmaterial.

## So urteilen die Experten

Vernarelli et al. geben sich in ihrem Fazit überaus zufrieden mit dem Resultat der direkten thermischen Extraktion verschiedener Lebensmittelverpackungen. Besonders heben die Applikationsspezialisten den gegenüber den erzielten Ergebnissen (mit Nachweisgrenzen im Spurenbereich) minimalen Arbeitseinsatz für die Probenvorbereitung hervor. In diesem Kontext sehen sie den Einsatz des Autosamplers (MPS) in Verbindung mit der TDU

und dem KAS als maßgeblich. Die Gerätekombination offeriere dem Anwender eine Vielzahl an Optionen für die chemische Analyse: „Abhängig von den analytischen Anforderungen bietet der MPS die Möglichkeit, einfach zwischen Flüssig- und

Großvolumeninjektion, Festphasenmikroextraktion (SPME) oder statischer Headspace-Analyse zu wechseln“, schreiben Vernarelli et al. Auch der Einsatz der GERSTEL-ThermalDesorptionUnit (TDU) sei bemerkenswert, ermögliche das System doch eine Vielzahl verschiedener Analysestrategien, etwa unter Einsatz der thermischen Desorption, die direkte thermische Extraktion sowie die Twister- und Thin-Film-SPME-Bestimmung. Als weitere Optionen stünden die Dynamische Headspace (DHS) als eigenständige thermische Extraktionstechnik sowie die Pyrolyse zur Verfügung. Der Wechsel zwischen den verschiedenen Betriebsmodi sei mit einem minimalen Aufwand verbunden, sodass sich das System schnell an sich ändernde Anforderungen anpassen lässt, betonen die Applikationsexperten.



Ein vergleichbares Analysesystem haben Vernarelli et al. für die Methodenentwicklung verwendet. (Foto: GERSTEL)

## REFERENZ

- [1] Laurel Vernarelli, Jackie Whitecavage, John Stuff, Direct Thermal Extraction Analysis of Food Packaging Material, GERSTEL Application Note No. 203 (2019), <http://bit.ly/2TxaNDyf> (AppNote enthält weitere, im Text erwähnte Chromatogramme)