

## VdMi-Forschungsprojekt „Untersuchungen über die Freisetzung und den Übergang von als Pigmente und Füllstoffe eingesetzte Nanomaterialien aus Doseninnenlacken in Lebensmittel“

Der VdMi hat – auf Vorschlag seiner Technischen Kommission Pigmente – beim Fraunhofer Institut in Freising ein Projekt zur Untersuchung von Doseninnenlacken, die Pigmente und Füllstoffe (Nanomaterialien) enthalten, im Hinblick auf die potentielle Freisetzung von Nanomaterialien und Migration ins Lebensmittel in Auftrag gegeben. Die Ergebnisse liegen nun vor.

### Kurzzusammenfassung

Das neueste Projekt zur Untersuchung von Doseninnenlacken, die Pigmente und Füllstoffe enthalten, hat gezeigt:

Alle Nanomaterialien sind vollständig innerhalb der Lackmatrix eingebettet und ragen nicht heraus. Dazu wurden alle Lackbeschichtungen mittels TEM im Grenzbereich zwischen Dosenlack und Lebensmittel analysiert. Somit kann die Schlussfolgerung getroffen werden, dass bei vollständiger Einbettung in die Lackmatrix die Nanomaterialien immobilisiert sind und keine Migration dieser Nanomaterialien in Lebensmittel stattfindet.

### Ausführliche Beschreibung des Untersuchungsprojektes

#### Zielsetzung

Als Lebensmittelverpackungen verwendete Metall Dosen enthalten auf ihrer Innenseite eine Lackbeschichtung, um gegenseitige Beeinflussungen zwischen dem Verpackungsmaterial und dem verpackten Lebensmittel zu verhindern. Hier kann zwischen zwei Arten von Lackbeschichtungen unterschieden werden: Entweder bedecken die Lacke den Dosenkörper selbst (Innenschutzlacke) oder die Längsnaht (Nahtschutzlacke). Beide Lackarten enthalten Füllstoffe und Pigmente, die – aufgrund ihrer strukturellen Zusammensetzung im Größenbereich zwischen 1 - 100 nm – als Nanomaterialien zu betrachten sind.



Die vorliegende Studie sollte untersuchen, ob tatsächlich eine Migration von Füllstoffen und Pigmenten in das Lebensmittel stattfindet, wenn beschichtete Dosen mit Lebensmitteln (Simulanzen) in Kontakt gebracht werden und deren Lagerung unter strengen Prüfbedingungen (simulierte Langzeitlagerung und Sterilisierung) stattfindet.

Zur Prüfung einer Migration der jeweiligen Nanomaterialien in die Lebensmittelsimulanzen wurde eine analytische Methode angewandt, die sich auf asymmetrische Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung (AF4) in Verbindung mit Mehrwinkel-Laser-Lichtstreuung (MALLS)-Detektion und Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) gründet.

Das Prüfprogramm umfasste die folgenden Aspekte:

- Charakterisierung der Prüfproben unter Verwendung von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM); Fotos: Evonik Technology and Infrastructure GmbH.
- Entwicklung und Validierung eines Analyseverfahrens zur Prüfung der Migration von Partikeln auf der Grundlage von AF4/MALLS und AF4/ICP-MS (Bestimmung der Partikelgrößenverteilung; Quantifizierung der Größenfraktionen mittels MALLS-Detektion (online); elementspezifische Unterscheidung zwischen Nanopartikeln und sonstigen Bestandteilen der Matrix mittels AF4/ICP-MS, wo dies möglich ist).
- Bestimmung der Migration in geeignete Kontaktmedien (kritisches Kriterium: Dispergierbarkeit der Füllstoff- und Pigmentpartikel) unter strengen Kontaktbedingungen („worst case“), gefolgt von AF4/MALLS- oder AF4/ICP-MS-Analyse.

Bei der Auswahl der im Rahmen dieser Studie verwendeten Prüfproben wurden unterschiedliche Zusammensetzungen der Formulierungen von Innenschutzlacken bzw. Nahtschuttlacken einbezogen. Alles in allem wurden vier verschiedene Formulierungen – mit Unterschieden in der Art des Harzes sowie Art und Menge des eingesetzten Füllstoffes und/oder Pigmentes – analysiert.

Einen Überblick über die verwendeten Nanomaterialien und die beschichteten Prüfproben geben die beiden nachfolgenden Tabellen:

Tabelle 1: Nanomaterialien (Pigmente und Füllstoffe), die in der Studie untersucht wurden

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
<b>Pigmente</b>	“Weiß” Titandioxid	“Weiß”, Titandioxid	“Gelb” Eisenoxid	“Schwarz” Carbon black
<b>Füllstoffe</b>	Kaolinite (Schichtsilikat)	Muskovite (Glimmer)	Synthetisch amorphe Kieselsäure (SAS)	Synthetisch amorphe Kieselsäure (SAS)

Tabelle 2: Überblick über die Dosenlacke, die in der Studie untersucht wurden

	<b>Probe 1</b>	<b>Probe 2</b>	<b>Probe 3</b>	<b>Probe 4</b>
<b>Anwendung</b>	Innenlack	Innenlack	Nahtschuttlack	Nahtschuttlack
<b>Lackmatrix</b>	Epoxy	Polyester, BPA-n.i.a.	Polyester	Polyester
<b>Film Dicke</b>	200 µm *	200 µm *	120 µm *	120 µm *
<b>Pigment</b>	A	A	B	B + C + D
<b>Füllstoff</b>	Keine	Keine	A + B + C	A + B + D

\*In der Praxis werden dünnere Lackschichten (typischerweise 20 µm und weniger) aufgetragen. Dennoch wurden hier Lacke/Lackschichten mit einer Dicke von mehr als 100 µm Dicke verwendet, um die Bildung von Rost zu verhindern und um ein worst-case scenario im Hinblick auf eine höhere Beladung der Testbereiche mit Nanomaterialien zu erzeugen.

Alle Lackformulierungen (Innenschutz- und Nahtschutzlacke) wurden von der Schekolin AG Liechtenstein zubereitet. Die Dosenlacke wurden als flache, mit der jeweiligen Lackformulierung beschichtete Zinnbleche zur Verfügung gestellt.

Insgesamt wurden acht verschiedene Nanomaterialien (vier Pigmente und vier Füllstoffe, siehe Tabelle 1) in den in dieser Studie untersuchten Formulierungen von Dosenlacken verwendet. Zur Entwicklung einer AF4-Methode war es erforderlich, dass diese Nanomaterialien ebenfalls in Pulverform verfügbar sind (Schekolin AG, Liechtenstein). Mit den Füllstoff- und Pigmentpulvern wurden Referenzdispersionen für AF4MALLS- und ICP-MS-Messungen hergestellt.

## **Zusammenfassung und Schlussfolgerungen**

Je zwei Innenschutzlacke und zwei Nahtschutzlacke, die als Dosenlacke in Lebensmitteldosen verwendet werden, wurden hinsichtlich ihres Potentials für eine Freisetzung von Nanomaterialien (Pigmente und Füllstoffe) bei Lagerung und Verarbeitung (Sterilisierung) von Lebensmitteln in beschichteten Dosen untersucht.

Als für Lackformulierungen typische Lackmatrices wurden zwei Innenschutzlacke auf der Grundlage von Epoxid- und Polyesterharzen sowie zwei Nahtschutzlacke auf der Grundlage von Polyesterharzen eingesetzt. Die acht verschiedenen Nanomaterialien (vier Pigmente und vier Füllstoffe), die typischerweise zur Anpassung der Farbe und Verbesserung der thermischen und mechanischen Stabilität der Lacke verwendet werden, wurden einer Prüfung unterzogen.

Die Studie umfasste die Charakterisierung der Nanomaterialien mittels TEM-Messungen und asymmetrischer Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung (AF4) mit Mehrwinkel-Laser-Lichtstreuung (MALLS)-Detektion. Eine wässrige Natriumdodecylsulfat-Tensidlösung erwies sich als am besten geeignet zur Dispersion der Nanomaterialien bei ausreichender Stabilität unter Migrations-testbedingungen und wurde folglich als alternativer Lebensmittel-Simulanzstoff verwendet.

Eine stabile, alle acht Nanomaterialien in jeweils gleicher Konzentration enthaltende Dispersion wurde erfolgreich eingesetzt, um – auf der Grundlage der asymmetrischen Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung (AF4) in Verbindung mit Mehrwinkel-Laser-Lichtstreuung (MALLS)-Detektion und Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) – eine Analysemethode zu entwickeln, die mit einer Nachweisgrenze von  $0,5 \mu\text{g}/\text{dm}^2$  eine Prüfung auf eventuell migrierende Nanomaterialien ermöglicht.

Der Versuchsaufbau der Studie und deren Testbedingungen können also als sehr streng für die Prüfung einer Migration von Nanomaterialien aus Dosen in Lebensmittel erachtet werden. Sowohl die sich auf AF4/MALLS und AF4/ICP-MS gründenden Analysetechniken als auch die Verwendung einer Tensidlösung als alternativer Lebensmittel-Simulanzstoff legten den Schwerpunkt auf den eindeutigen Nachweis einer Migration von Nanomaterialien in ihrer Partikelform. Die Prüfbedingung der Migrationsstudie (2 Stunden bei  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ , gefolgt von 10 Tagen bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ) wurden gemäß der Kunststoffverordnung (EU) Nr. 10/2011 ausgewählt. 10 Tage bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  dienen – als beschleunigte Prüfung – der Simulation einer Langzeitlagerung des verpackten Lebensmittels. Sterilisierung bei  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  über 2 Stunden kann als die strengstmögliche Bedingung für Sterilisierung gelten, da üblicherweise kürzere Zeiträume/geringere Temperaturen (z. B. 30 Minuten bei  $121 \text{ }^\circ\text{C}$ ) auf verpackte Lebensmittel angewandt werden. Obwohl die Bedingungen dieser Migrationsstudie als „worst case“ mit Hinblick auf die Migration von Nanomaterialien gesehen werden können, fand keine Migration der eingesetzten Nanomaterialien aus der Beschichtung in das Lebensmittel statt.

Alle Lackbeschichtungen wurden mittels TEM im Grenzbereich zwischen Dosenlack und Lebensmittel analysiert. TEM-Aufnahmen ergaben, dass alle Nanomaterialien vollständig innerhalb der Lackmatrix eingebettet waren und nicht herausragten.

Als Schlussfolgerung kann getroffen werden, dass bei vollständiger Einbettung in die Lackmatrix die Nanomaterialien immobilisiert sind und keine Migration dieser Nanomaterialien stattfindet.

---

Projektnehmer: Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV in Freising

Verantwortliche: Herr Dr. Johannes Bott, Frau Dr. Angela Störmer

Kooperationspartner: Schekolin AG Liechtenstein (Hersteller von Doseninnenlacken)

VdMi Begleitkreis: Technische Kommission Pigmente (TKP)

TEM Fotos: Evonik Technology and Infrastructure GmbH.

Die Ergebnisse sind in der Publikation von Dr. Johannes Bott „Investigation into the release of nanomaterials from can coatings into food“, *Food Packaging and Shelf Life* 16 (2018), 112–121, veröffentlicht.

Die Publikation ist im open access verfügbar unter: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2018.03.004>

---

Ansprechpartnerin im VdMi:

Dr. Heike Liewald

[liewald@vdmi.vci.de](mailto:liewald@vdmi.vci.de)