

Martin Eckardt*, Duyen Tong, Thomas Simat

Professur für Lebensmittelkunde und Bedarfsgegenstände, Technische Universität Dresden, Germany

* mail: martin.eckardt@chemie.tu-dresden.de

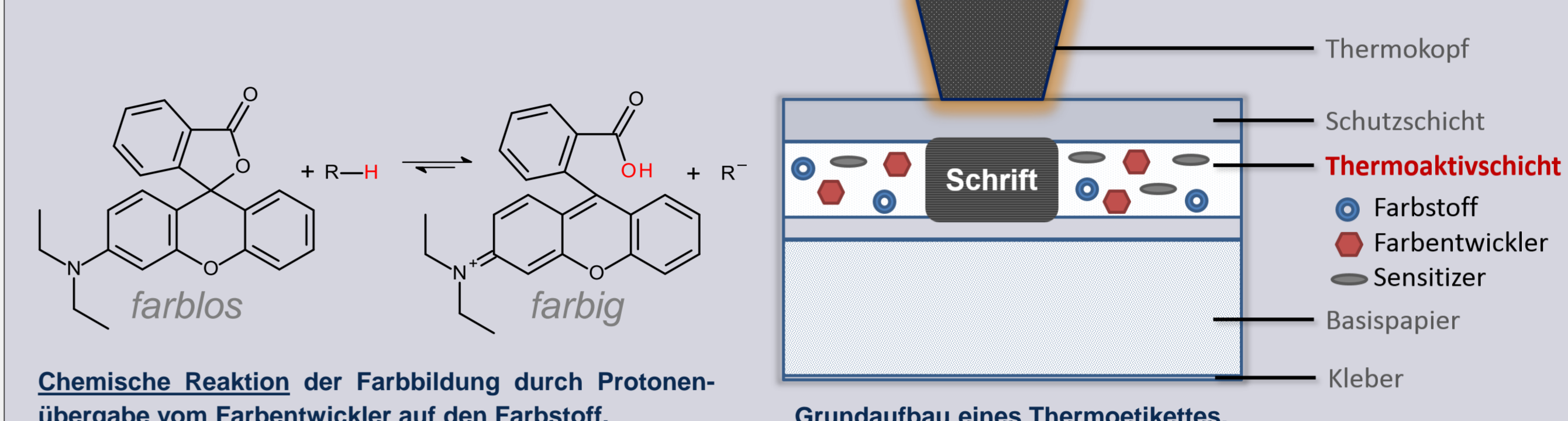
Hintergrund

Haftetiketten werden häufig für die Kennzeichnung mittels Clingfolien frisch abgepackter Lebensmittel (LM) verwendet. Diese Etiketten basieren meist auf dem Thermodruck-Prinzip, wobei das Druckbild über eine hitzeinduzierte, chemische Reaktion zwischen einem Leukofarbstoff und einem Farbwärmer in der Thermoaktivschicht des Etikettes gebildet wird (*Erklärung rechts* →). Als Farbwärmer werden meist Bisphenole, wie das endokrin wirksame Bisphenol A (BPA), verwendet. Aufgrund ihrer hohen Konzentration im Etikett und der nicht kovalenten Bindung in der Thermoaktivschicht ist eine Migration vom Etikett durch die Clingfolie auf das Lebensmittel nicht auszuschließen.

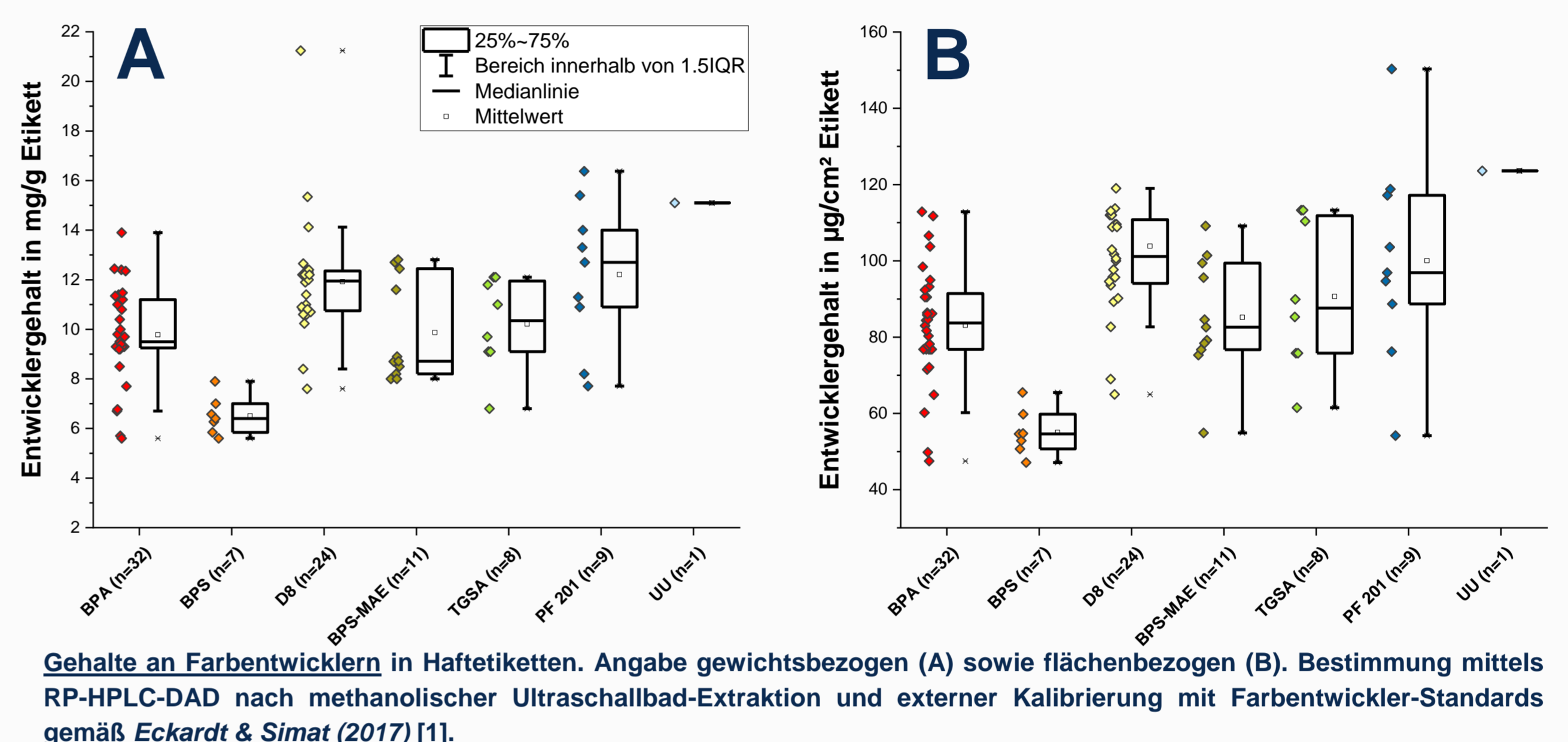
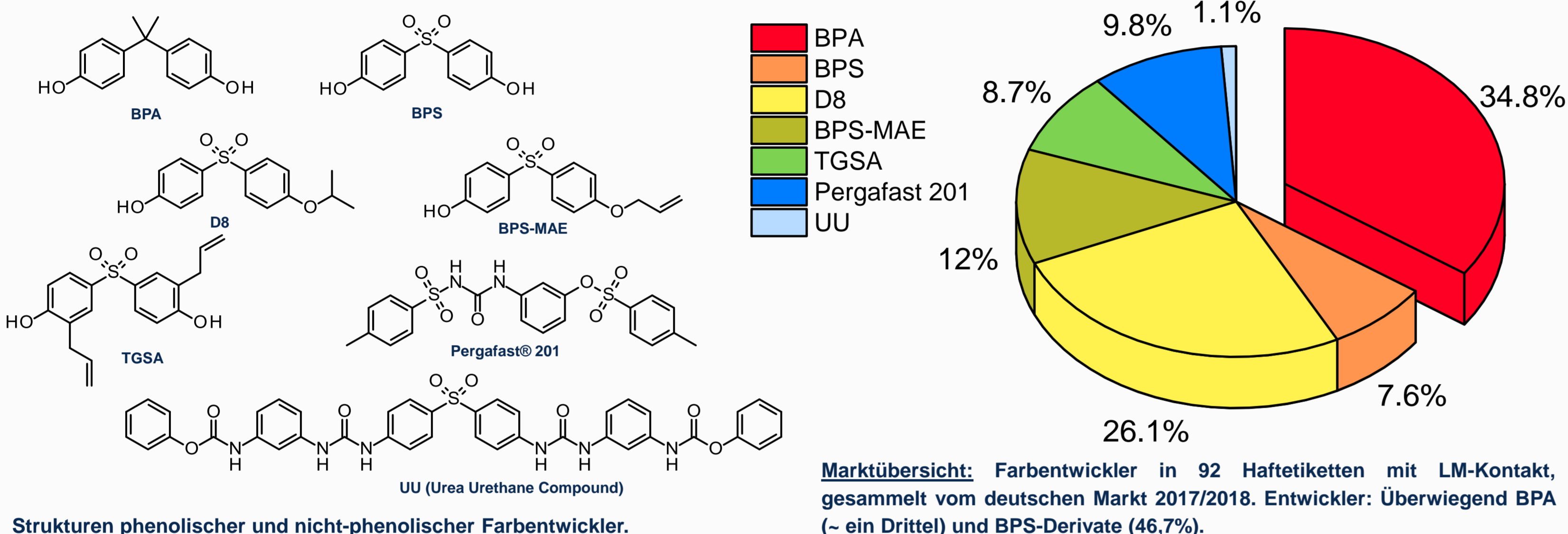
Ziel der Studie war es, das Übergangspotential von gesundheitlich relevanten Substanzen aus Haftetiketten auf LM zu untersuchen. Dazu wurden anhand von Handelsproben eine Marktanalyse der in Haftetiketten verwendeten Farbwärmer vorgenommen, die korrespondierenden Clingfolien charakterisiert und Migrationsexperimente auf reale LM (Käse, Wassermelone) durchgeführt.

Das Thermodruck-Verfahren

Thermoeetiketten sind mehrschichtig aufgebaute Spezialpapiere. Zwischen einer oberen Schutzschicht und dem Papierträger befindet sich die Thermoaktivschicht, in der Leukofarbstoff, Farbwärmer (Protonen-Donator) sowie Schmelzpunkt-Regulatoren (Sensitizer) getrennt vorliegen. Bei lokaler Hitze einwirkung kommt es zur reversiblen Farbreaktion.



Farbwärmer in Haftetiketten (n=92)



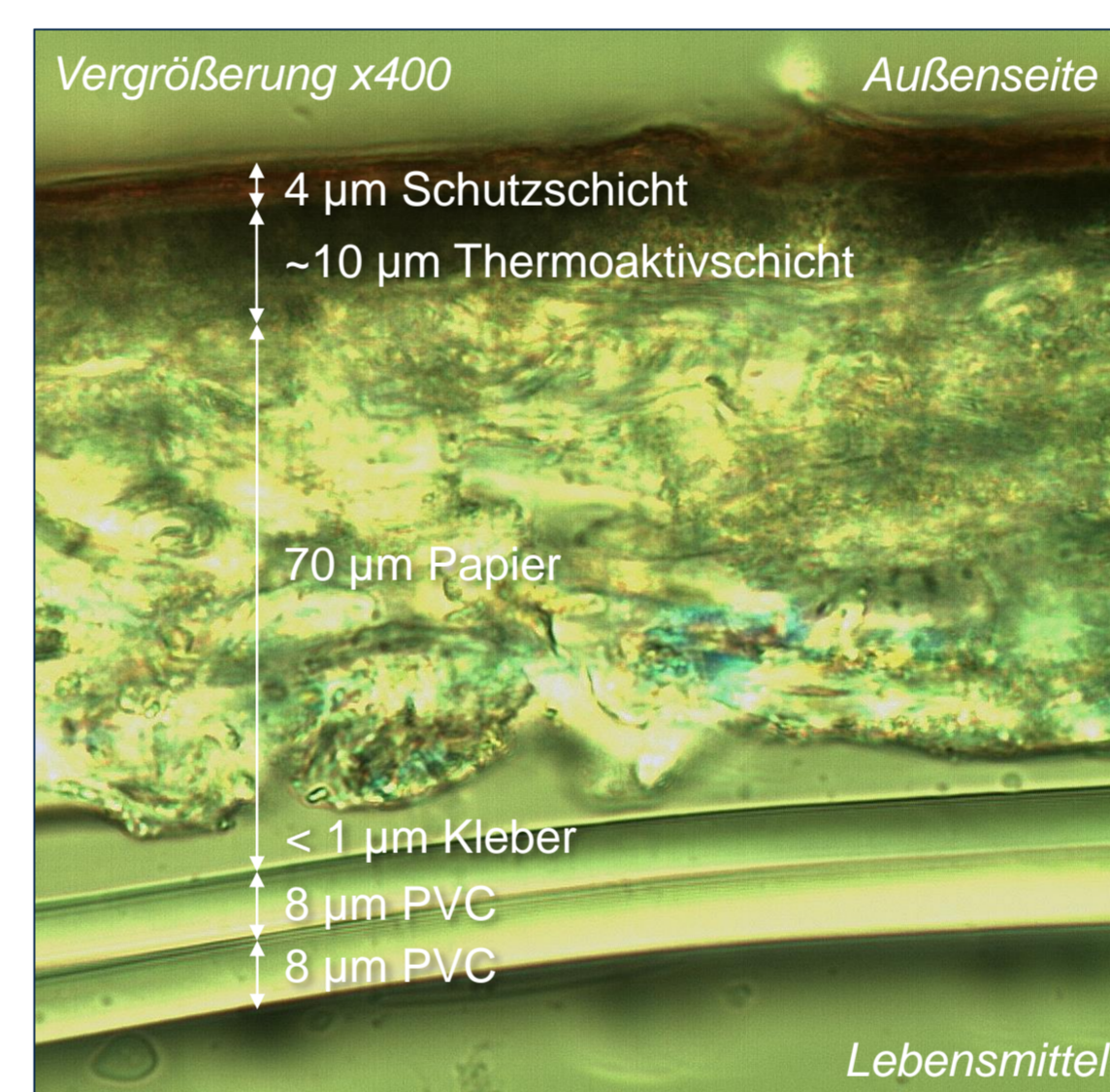
Identifizierung (FT-IR/ATR) & Charakterisierung der Clingfolien (Schichtaufbau, ggf. PVC-Weichmacher)

Probenübersicht (Käseproben)

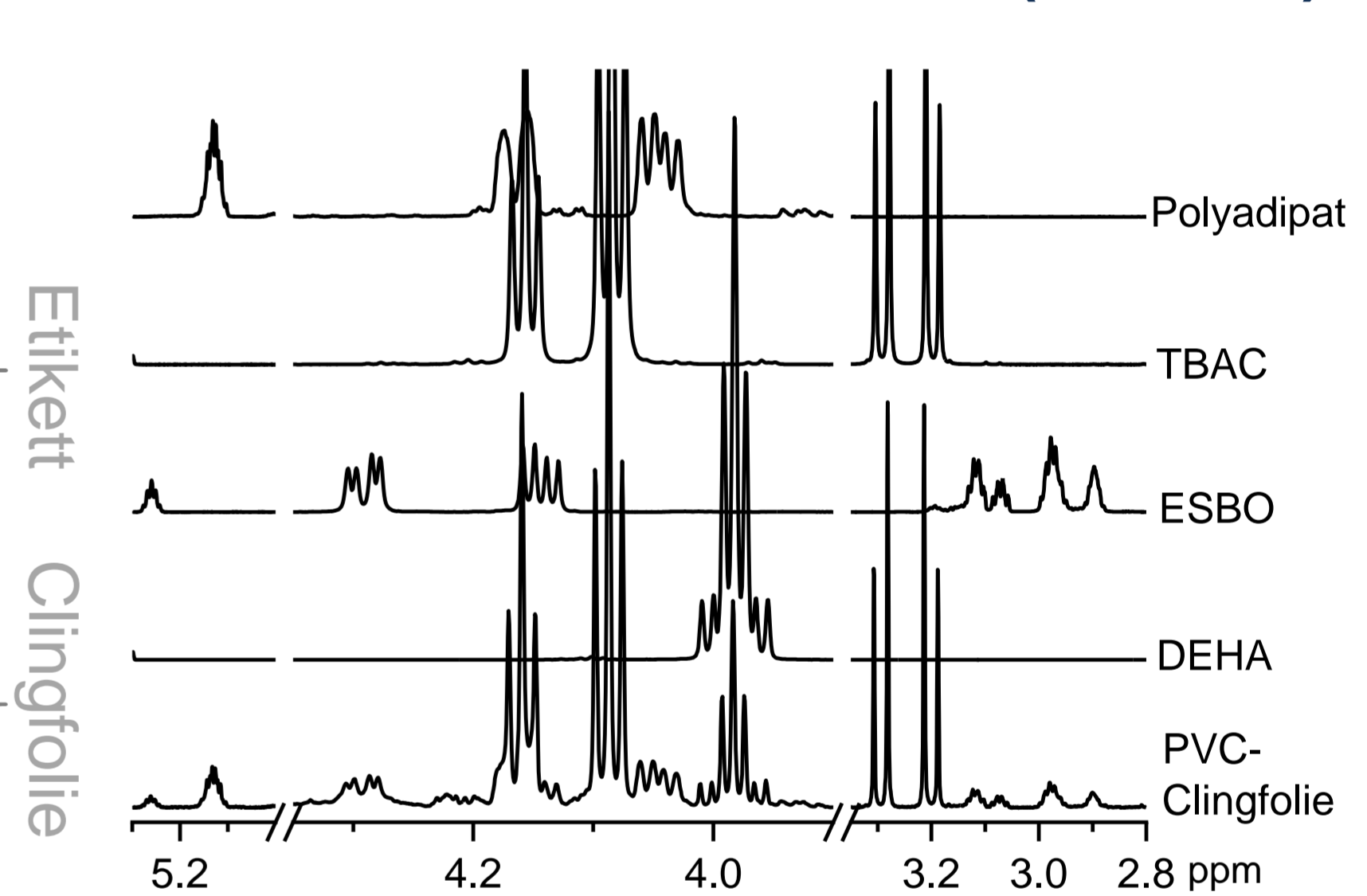
#	Lebensmittel	Vertrieb	Folie (Dicke)	Farbwärmer	#	Lebensmittel	Vertrieb	Folie (Dicke)	Weichmacher (%) *	Farbwärmer
5	Franz. Brie	Nette	Verbund (64 µm)	D8	4	Emmentaler	GIBBIS	PVC (18 µm)	ESBO (4.7); DEHA (4.8); PA (5.3); TBAC (12.7)	D8
8	Franz. Weichkäse	KARSTADT	PE (10 µm)	BPA	14	Frischkäse	SMIMMEL	PVC (15 µm)	ESBO (9.1); DEHA (5.0); PA (5.2); AC-MAG (7.0); DEHT (0.9)	Pergafast 201
10	Bio-Hotkäse	REWE	PE (2 x 10 µm)	BPA	16	Gouda	Kaufland	PVC (15 µm)	ESBO (6.2); DEHA (2.1); PA (7.2); AC-MAG (6.3); DEHT (5.0)	Pergafast 201
11	Altbierkäse	BIO COMPANY	PE (10 µm)	BPA	19	Burländer	real	PVC (15 µm)	ESBO (4.8); DEHA (5.1); PA (5.1); TBAC (12.9)	TGSA
12	Rosso Bianco	BIO-SCHNITZ	PE (n.b.)	BPA	21	Tilsiter	KONSUM	PVC (n.b.)	ESBO (7.9); DINCH (7.8); DEHT (7.1); DEHA (7.1)	D8
22	Gouda	REWE	PE (9 µm)	BPA	23	Landana	E	PVC (15 µm)	ESBO (5.1); DINCH (6.0); AC-MAG (10.5); PA (7.5)	BPA
24	Scamorza ger.	ALNATURA	PE (n.b.)	BPS-MAE	25	Leerdamer	KONSUM	PVC (13 µm)	ESBO (5.5); DINCH (7.0); AC-MAG (12.1); PA (8.7)	Pergafast 201
27	Gouda	E	PE (-20 µm)	Pergafast 201	26	Emmentaler	KONSUM	PVC (n.b.)	ESBO (5.6); DEHA (23.4)	Pergafast 201
13	Fr. Anje Pikante	REWE	EVA (20 µm)	D8	29	Kalbach	E	PVC (n.b.)	ESBO (8.6); DINCH (10.1); DEHT (9.4); DEHA (6.2)	Pergafast 201

Probenübersicht: Auszug aus der Probenübersicht (Käseproben aus dem Handel mit korrespondierenden Clingfolien und Haftetiketten). Links: Nicht-PVC-Folien; rechts: PVC-Proben inkl. (*) Weichmacher: Epoxidisiertes Sojaöl (ESBO), Diethylhexyladipat (DEHA), Polyadipate (PA), Tributylacetylacrylat (TBAC), acetylierte Monoacylglyceride (AC-MAG), Diethylhexylterephthalat (DEHT), Diisononylcyclohexan-dicarboxylat (DINCH).

Schichtaufbau



Weichmacher in PVC-Folien (1H-NMR)

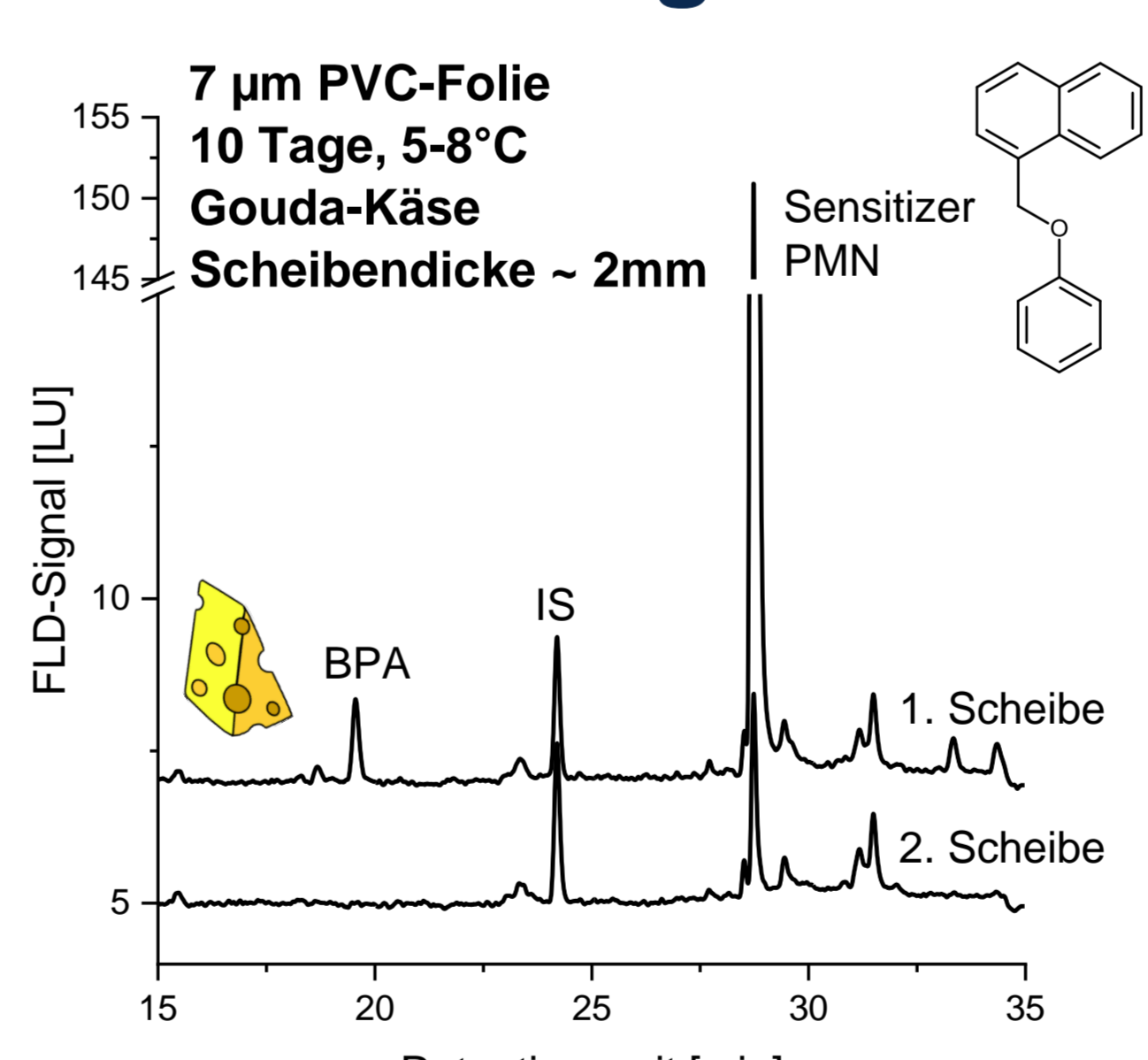


Migration von BPA aus dem Haftetikett durch PE/PVC-Clingfolie auf reale LM (Käse, Wassermelone)



Migrationsansatz: In Clingfolie verpackte Scheiben Gouda (A) und Wassermelone (B), versehen mit BPA-haltigem Etikett.

Proben-Aufarbeitung für fettige Lebensmittel wie Käse (links) sowie wässrige Lebensmittel wie Wassermelone (rechts) nach Migration unter Kühlschrankbedingungen. Wiederfindung BPA: 75% (auf Käse), 98% (auf Melone).



LM	Clingfolie	Bedingungen	Analyt ^a	Übergang MW±SD [ng/cm ² Etikett]
Käse (A)	PE (6 µm)	10d, 5-8°C	BPA	< 15 (1. Scheibe) ^c < 15 (2. Scheibe) ^c
			PMN	9980 ± 3200 (1. Scheibe) ^c 41 ± 6 (2. Scheibe) ^c
Wassermelone (B)	PVC ^b (7 µm)	10d, 5-8°C	BPA	73 ± 35 (1. Scheibe) ^c < 15 (2. Scheibe) ^c
			PMN	6600 ± 1700 (1. Scheibe) ^c 68 ± 23 (2. Scheibe) ^c
Käse (B)	PE (6 µm)	7d, 5-8°C	BPA	< 1,5 ^c
			PMN	< 1,5 ^c
Wassermelone (B)	PVC ^b (7 µm)	7d, 5-8°C	BPA	< 1,5 ^c
			PMN	< 1,5 ^c

^a Kenndaten Etikett: Fläche 29,1 cm², BPA-Gehalt: 82,8 µg/cm², PMN-Gehalt: 22,3 µg/cm²
^b Kenndaten PVC-Folie: ESBO (8,0%), PA (6,6%), AC-MAG (7,3%), DINCH (0,3%)
^c Nachweisgrenzen (BPA; PMN): Übergang von 15 ng/cm² (fettig), 1,5 ng/cm² (wässrig)

Migrationsergebnisse des Farbwärmers BPA und des Sensitizers PMN auf reale Lebensmittel nach Lagerung unter Kühlschrankbedingungen. Mittelwerte und Standardabweichungen aus Dreifachbestimmungen.

Zusammenfassung

- ▶ In Thermo-Haftetiketten wird nach wie vor BPA als Farbwärmer genutzt. Häufigste Alternative sind phenolische BPS-Derivate.
- ▶ Frischverpackte LM wie Käse, Fleisch oder Obst werden meist in Clingfolien aus PE oder Weich-PVC mit typischen Schichtdicken zwischen 9 und 20 µm verpackt.
- ▶ Der Durchgang semi-polarer Farbwärmer wie BPA findet durch PVC-Clingfolien stärker statt als durch PE-Folien gleicher Dicke.
- ▶ Unter Kühlhaltebedingungen und LM-typischen Lagerungszeiten sind nur geringe, oberflächliche Übergänge der Farbwärmer in fettige LM wie Käse zu erwarten (~2 – 10 µg/Etikett durch PVC). Der TDI von BPA (4 µg/kg KG) liegt etwa Faktor 50 darüber.
- ▶ Der Übergang unpolare Sensitizer wie PMN kann in fettige LM jedoch um ein Vielfaches höher sein (~ mg/Etikett)

