

DIN EN 15136

ICS 67.250; 71.040.40

**Werkstoffe und Gegenstände in Kontakt mit Lebensmitteln –
Bestimmte Epoxyderivate, die Beschränkungen unterliegen –
Bestimmung von BADGE, BFDGE und deren Hydroxy- und
Chlorderivaten in Prüflebensmitteln;
Deutsche Fassung EN 15136:2006**

Materials and articles in contact with foodstuffs –
Certain epoxy derivatives subject to limitation –
Determination of BADGE, BFDGE and their hydroxy and chlorinated derivatives in food
simulants;
German version EN 15136:2006

Matériaux et objets en contact avec les denrées alimentaires –
Dérivés époxy soumis à des limitations –
Détermination du BADGE, du BFDGE et de leurs dérivés hydroxylés et chlorés dans les
simulants d'aliments;
Version allemande EN 15136:2006

Gesamtumfang 33 Seiten

Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN

Nationales Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 194 „Bedarfsgegenstände in Kontakt mit Lebensmitteln“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom BSI (Vereinigtes Königreich) gehalten wird. Das zuständige deutsche Gremium ist der Arbeitsausschuss NMP 893 „Bedarfsgegenstände aus Kunststoff in Kontakt mit Lebensmitteln — Prüfung der Migration aus Kunststoffen“ im Normenausschuss Materialprüfung (NMP).

Für die im Abschnitt 2 zitierte Internationale Norm wird im Folgenden auf die entsprechende Deutsche Norm hingewiesen:

ISO 648 siehe DIN 12690

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN 12690, *Laborgeräte aus Glas — Vollpipette mit einer Marke, Klasse A und Klasse B*

Deutsche Fassung

Werkstoffe und Gegenstände in Kontakt mit Lebensmitteln —
Bestimmte Epoxyderivate, die Beschränkungen unterliegen —
Bestimmung von BADGE, BFDGE und deren Hydroxy- und
Chlorderivaten in Prüflebensmitteln

Materials and articles in contact with foodstuffs —
Certain epoxy derivatives subject to limitation —
Determination of BADGE, BFDGE and their hydroxy and
chlorinated derivatives in food simulants

Matériaux et objets en contact avec les
denrées alimentaires —
Dérivés époxy soumis à des limitations —
Détermination du BADGE, du BFDGE et de leurs dérivés
hydroxylés et chlorés dans les simulants d'aliments

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 23. Januar 2006 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Management-Zentrum oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B- 1050 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen.....	5
3 Kurzbeschreibung	5
4 Reagenzien	6
5 Geräte.....	8
6 Proben.....	10
7 Durchführung	13
8 Bestätigung	17
9 Präzision	18
10 Prüfbericht.....	19
Anhang A (informativ) Strukturen der wichtigsten in dieser Norm angeführten Verbindungen	20
Anhang B (informativ) Prinzip der Bestimmung von BADGE, BFDGE und deren Hydroxyl- und Chlorderivaten in Prüflebensmitteln.....	24
Anhang C (informativ) Typische Chromatogramme von BADGE, BFDGE und einigen ihrer Derivate	25
Anhang D (informativ) Bestimmung von BADGE und dessen Hydrolyse- und Hydroxy-Chlor-Produkten in Lebensmitteln	29
Anhang ZA (informativ) Zusammenhang zwischen dieser Europäischen Norm und den grundlegenden Anforderungen der EG-Richtlinien	30
Literaturhinweise	31

Vorwort

Dieses Dokument (EN 15136:2006) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 194 „Bedarfsgegenstände in Kontakt mit Lebensmitteln“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom BSI gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis September 2006, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis September 2006 zurückgezogen werden.

Dieses Dokument wurde unter einem Mandat erarbeitet, das die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelszone dem CEN erteilt haben, und unterstützt grundlegende Anforderungen der EG-Richtlinien.

Zum Zusammenhang mit EG-Richtlinien siehe informativen Anhang ZA, der Bestandteil dieses Dokumentes ist.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Dieses Dokument sollte in Verbindung mit EN 13130-1 gelesen werden.

WARNUNG — Alle Chemikalien sind mehr oder weniger gesundheitsgefährdend. Es liegt außerhalb des Anwendungsbereichs dieser Europäischen Norm, Anweisungen für den sicheren Umgang mit allen Chemikalien zu geben, die vollständig den gesetzlichen Auflagen in allen Ländern entsprechen, in denen diese Europäische Norm befolgt werden kann. Deshalb werden keine spezifischen Warnhinweise gegeben und die Anwender dieser Europäischen Norm sollten sicherstellen, dass sie alle in ihrem eigenen Lande geltenden Sicherheitsanforderungen erfüllen.

Einleitung

2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan-bis-(2,3-epoxypropyl)ether (BADGE) und Bis(hydroxyphenyl)methan-bis-(2,3-epoxypropyl)ether (BFDGE) sind Monomere, die bei der Herstellung von bestimmten Werkstoffen und Gegenständen, die für den Kontakt mit Lebensmitteln vorgesehen sind, verwendet werden.

Diese Monomere werden hauptsächlich für Beschichtungen von Dosen und Deckeln verwendet. Die Substanzen können auch in Organosolbeschichtungen verwendet werden.

Nach der Herstellung können Rückstände der Substanzen oder Reaktionsprodukte im Endprodukt verbleiben und in Lebensmittel migrieren, die mit dem Produkt in Berührung kommen.

Das beschriebene Analyseverfahren ermöglicht die Bestimmung von BADGE, BFDGE und deren Reaktionsprodukten in wässrigen und fettigen Prüflebensmitteln.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung von BADGE, BFDGE und deren Reaktionsprodukten in den Prüflebensmitteln destilliertes Wasser, 3%ige Essigsäure (*m/V*) in wässriger Lösung, 10%iges Ethanol (Volumenanteil) in wässriger Lösung und Olivenöl oder Sonnenblumenöl.

Angewendet wird ein Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie-Verfahren (HPLC), das auf Umkehrphasen-HPLC und Fluoreszenzdetektion beruht.

Das Verfahren ist für die Bestimmung von BADGE und dessen Derivaten bei einem Mindestgehalt von 0,05 µg/ml Prüflebensmittel geeignet.

BFDGE und seine Derivate können bei einem Mindestgehalt von 0,1 µg/ml Prüflebensmittel bestimmt werden.

Die direkte HPLC-Analyse der Migrationslösungen kann zu Chromatogrammen führen, die auf Grund von Störungen durch andere Komponenten oder der Instabilität der Monomere, die zu einer komplexen Mischung von Derivaten und/oder Reaktionsprodukten führt, schwer auszuwerten sind. Durch beschleunigte Hydrolyse aller Epoxygruppen und von deren Reaktionsprodukten wird die quantitative Bestimmung der betreffenden Substanzen vereinfacht und zusätzlich werden die Identitäten der Substanzen nachweislich bestätigt.

ANMERKUNG In dieser Europäischen Norm bezieht sich der Ausdruck „BADGE, BFDGE und deren Derivate“ auf Substanzen, die in der Richtlinie 2002/16/EG [1] und ihrer Änderung, Richtlinie 2004/13/EG [2] aufgeführt sind. Diese Substanzen sind in 4.1 angegeben.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

EN 13130-1:2004, *Werkstoffe und Gegenstände in Kontakt mit Lebensmitteln — Substanzen in Kunststoffen, die Beschränkungen unterliegen — Teil 1: Leitfaden für die Prüfverfahren für die spezifische Migration von Substanzen aus Kunststoffen in Lebensmittel und Prüflebensmittel, die Bestimmung von Substanzen in Kunststoffen und die Auswahl der Kontaktbedingungen mit Prüflebensmitteln*

ISO 648, *Laboratory glassware — One-mark pipettes*

3 Kurzbeschreibung

3.1 Bestimmung von BADGE, BFDGE und deren Derivaten in Prüflebensmitteln

Die genaue quantitative Bestimmung der Summe von BADGE, BFDGE und/oder deren Derivaten wird durch zweifache Analyse der Simulantien erreicht: Zuerst wird eine Analyse der Simulanz durchgeführt, die nach der Migration erhalten wurde, und, falls notwendig, werden die Substanzen vollständig hydrolysiert und mit einer zweiten HPLC-Analyse werden die hydrolysierten Substanzen bestimmt. Diese zweite Analyse wird zur Absicherung und endgültigen quantitativen Bestimmung der Summe von BADGE oder BFDGE und deren Derivaten in Form von Bis(diol)-Derivaten angewendet.

Nach der Migrationsdauer werden zuerst die Proben der wässrigen Prüflebensmittel direkt auf die Säule für die Umkehrphasen-HPLC gegeben und die Substanzen werden durch Anwendung eines Gradientenelutionsprofils getrennt. Bei fettigen Prüflebensmitteln werden die Substanzen mit Acetonitril extrahiert und anschließend durch HPLC analysiert. Der Nachweis erfolgt durch Fluoreszenzdetektion. Die Identifizierung erfolgt auf der Grundlage der Retentionszeit und dem Vergleich mit Referenzsubstanzen, durch Fluoreszenz- und UV-Detektion. Wenn sich aus dieser ersten Analyse ergibt, dass der Migrationswert von BADGE/BFDGE und/oder deren Derivaten insgesamt > 0,5 mg/kg beträgt, erfolgen die Absicherung und endgültige quantitative Bestimmung von BADGE, BFDGE und deren Derivaten durch beschleunigte Hydrolyse der

Epoxykomponenten und der chlorierten Komponenten. Wenn die interessierende Substanz entweder eine Epoxygruppe oder ein HCl-Addukt enthält, dann wird diese Komponente zu Bis(diol)-Komponenten hydrolysiert. Im Vergleich zum HPLC-Chromatogramm vor der Hydrolyse wird nach der Hydrolyse ein einfacheres HPLC-Chromatogramm erhalten, das weniger Peaks enthält, weil die Peaks von BADGE, BFDGE und deren Addukten verschwinden; falls der (die) Peak(s) zurückbleibt (zurückbleiben), dann sollte diese Substanz als eine aus der Matrix stammende störende Substanz angesehen werden. Beschleunigte Hydrolyse lässt sich durch Mischen der Probenlösung mit Pufferlösung und Hydrolyse bei 100 °C erreichen. Anschließend wird eine zweite HPLC-Analyse durchgeführt, um die Konzentration von Monomer · 2 H₂O zu bestimmen.

3.2 Hydrolyse

BADGE, BFDGE und deren teilweise hydrolysierten Addukte hydrolysieren unter neutralen und sauren Bedingungen im wässrigen Milieu. Die chlorierten Addukte sind unter sauren Bedingungen stabil und hydrolysieren in neutralen wässrigen Medien nur langsam. Unter leicht alkalischen Bedingungen hydrolysieren jedoch alle Addukte (mit Ausnahme von Etherderivaten) zu Bis(diol)-Komponenten. Zur Beschleunigung der vollständigen Hydrolyse von Epoxy- und HCl-Addukten werden die Probenlösungen bei einem pH-Wert von 8,5 gepuffert und anschließend für mindestens 20 h bei 100 °C aufbewahrt. Anschließend werden die Bis(diol)-Substanzen bestimmt.

ANMERKUNG Die Strukturen von BADGE, BFDGE und deren Derivaten sowie einige Derivate, die während des Kontaktes mit Prüflebensmitteln gebildet werden können, sind in Anhang A enthalten. In Anhang B ist ein Fließschema angeführt, das das Prinzip der Bestimmung von BADGE, BFDGE und deren Derivaten aufgezeigt.

4 Reagenzien

4.1 Analyte

ANMERKUNG Hinsichtlich der molekularen Strukturen siehe Anhang A.

4.1.1	BADGE	CAS-Nr. 1675-54-3
4.1.2	BADGE · 2 HCl	CAS-Nr. 4809-35-2
4.1.3	BADGE · 2 H ₂ O	CAS-Nr. 5581-32-8
4.1.4	BADGE · H ₂ O	CAS-Nr. 76002-91-0
4.1.5	BADGE · HCl	CAS-Nr. 13836-48-1
4.1.6	BADGE · H ₂ O · HCl	CAS-Nr. 227947-06-0
4.1.7	BFDGE	CAS-Nr. 2095-03-6
4.1.8	BFDGE · 2 HCl	
4.1.9	BFDGE · 2 H ₂ O	CAS-Nr. 72406-26-9

4.1.10 BFDGE · HCl, hergestellt wie folgt:

Etwa 50 mg BFDGE (4.1.7) sind in 25 ml Dioxan zu lösen, 10 µl konzentrierte Salzsäure sind hinzuzufügen und die Lösung ist für 10 min unter Rückfluss zu erhitzen. Mit einem Rotationsverdampfer ist das Dioxan einzudampfen und der Rückstand ist in 25 ml Acetonitril zu lösen. Die Mischung sollte die Isomere von jeder der drei Substanzen BFDGE, BFDGE · HCl und BFDGE · 2 HCl enthalten. Diese Mischung wird nur für Referenzzwecke verwendet.

4.1.11 BFDGE · H₂O, hergestellt wie folgt:

50 mg BFDGE sind in 25 ml Dioxan zu lösen, 500 µl Wasser sind hinzuzufügen und die Lösung ist für 10 min unter Rückfluss zu erhitzen. Mit einem Rotationsverdampfer ist das Dioxan einzudampfen und der Rückstand ist in Acetonitril zu lösen. Die Mischung sollte die Isomere von jeder der drei Substanzen BFDGE, BFDGE · H₂O und BFDGE · 2 H₂O enthalten. Diese Mischung wird nur für Vergleichszwecke verwendet.

ANMERKUNG BFDGE und dessen Derivate bestehen aus einem Isomerengemisch (siehe Anhang A). Das Verhältnis der verschiedenen Isomere kann sich in Abhängigkeit von der Lieferquelle unterscheiden.

4.2 Reagenzien

ANMERKUNG Falls nicht anders festgelegt, sollten bei den Analysen nur anerkannt analysenreine Reagenzien und destilliertes Wasser gleichwertiger Reinheit verwendet werden.

4.2.1 Acetonitril, HPLC-Reinheitsgrad

4.2.2 Borsäure

4.2.3 Ethanol 100 %, destilliert

4.2.4 Methanol, HPLC-Reinheitsgrad

4.2.5 Natriumhydroxid

4.2.6 Wasser, vollentsalzt, HPLC-Reinheitsgrad

4.3 Lösungen

4.3.1 Boratpuffer, 0,6 M

9,28 g Borsäure sind in 220 ml Wasser zu lösen. 4,5 M Natriumhydroxidlösung ist hinzuzufügen, bis der pH-Wert von 8,5 erreicht ist. Das Volumen ist mit Wasser auf 250 ml aufzufüllen.

4.3.2 Stammlösungen von den reinen Referenzsubstanzen von BADGE, BFDGE und deren Derivaten in Acetonitril (500 µg/ml)

ANMERKUNG Wenn die Derivate von BADGE und BFDGE nur zur Ermittlung von deren Retentionszeiten vor der Hydrolyse verwendet werden, dürfen qualitative Lösungen hergestellt werden. Falls die Lösungen zur quantitativen Bestimmung jedes Derivats verwendet werden, um das Hydrolyseverfahren zu vermeiden (siehe Schema in Anhang B), sollten von jedem der Derivate quantitative Lösungen hergestellt werden. Quantitative Lösungen, die nur BADGE und BFDGE enthalten, sollten jedoch auf jeden Fall hergestellt werden.

Etwa 50 mg jeder der betreffenden, in 4.1 angeführten Substanzen sind auf 0,1 mg in eine Reihe von 100-ml-Messkolben einzuwägen und 80 ml Acetonitril (4.2.1) sind hinzuzufügen. Zum Lösen der Substanzen ist der Kolben für 5 min in ein Ultraschall-Wasserbad zu stellen. Die Lösung ist auf Raumtemperatur abzukühlen, der Messkolben ist bis zur Marke mit Acetonitril aufzufüllen und der Kolbeninhalt ist sorgfältig zu mischen.

Die tatsächliche Konzentration der Substanz ist in Mikrogramm je Milliliter Lösung zu berechnen.

Zum Lösen der Bis(diol)-Derivate sind zuerst 20 ml Wasser hinzuzufügen und anschließend ist mit Acetonitril bis zur Marke aufzufüllen.

Das Verfahren wird zur Herstellung einer zweiten Standardstammlösung wiederholt.

Die beiden primären Standardlösungen des Analyten sind miteinander zu vergleichen. Es ist zu überprüfen, ob sich der Responsefaktor, d. h. der Responsewert des Detektors dividiert durch die Konzentration der Analytlösung, der beiden primären Stammlösungen (oder der Verdünnungen davon) um höchstens 5 % unterscheidet. Liegt eine Übereinstimmung innerhalb von 5 % vor, dürfen nachfolgende verdünnte Standardlösungen nur von einer der primären Stammlösungen hergestellt werden. Wenn die Konzentrationen der beiden unabhängig voneinander hergestellten Stammlösungen nicht innerhalb von $\pm 5\%$ übereinstimmen, sind beide Stammlösungen zu verwerfen und neue Lösungen herzustellen.

ANMERKUNG 1 Die Löslichkeit von Bis(diol)-Derivaten in reinem Acetonitril ist begrenzt. Bei der Aufbewahrung im Kühlschrank können die Substanzen Kristalle bilden. Die Zugabe von Wasser zum Acetonitril, wie beschrieben, erhöht die Löslichkeit.

ANMERKUNG 2 Die Lösungen können bis zu 6 Monate in einem Kühlschrank gelagert werden.

4.3.3 Intermediäre Standardlösung von BADGE, BFDGE und deren Derivaten in Acetonitril (10 µg/ml)

In eine Reihe von 50-ml-Messkolben ist 1,0 ml von jeder der Stammlösungen (4.3.2) zu pipettieren und der Messkolben ist bis zur Marke mit Acetonitril aufzufüllen, so dass eine Konzentration der betreffenden Substanz von etwa 10 µg/ml erhalten wird.

Die tatsächliche Konzentration der Substanzen ist in µg/ml Lösung zu berechnen.

ANMERKUNG Es kann entweder eine Mischung der Standardsubstanzen oder eine individuelle Standardlösung hergestellt werden, indem jede der Stammlösungen (4.3.2) in ein und denselben Kolben oder in einzelne Kolben gegeben wird. Für die quantitative Bestimmung der Substanzen nach der Hydrolyse müssen jedoch mindestens Standardlösungen hergestellt werden, die nur BADGE und BFDGE enthalten.

4.3.4 Natriumhydroxid-Lösung in Wasser, 4,5 M

18 g NaOH sind in 100 ml Wasser zu lösen.

5 Geräte

5.1 HPLC-Probenfläschchen.

5.2 Dampfraumprobenfläschchen von geeignetem Volumen, mit inertem gasdichten Verschluss, die in der Lage sind, den sich während der Dauer der Erwärmung aufbauenden Druck auszuhalten.

5.3 Mikropipette.

5.4 Vortex-Mischer.

5.5 Wärmeschrank, der auf einer Temperatur von $100\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$ gehalten werden kann.

5.6 pH-Messgerät, auf $\pm \text{pH } 0,1$.

5.7 Pipetten, mit einem Fassungsvermögen von 5 ml und 50 ml, die ISO 648 entsprechen.

5.8 Reaktionswärme-Heizmodul mit Stickstoffgasspülung und der Möglichkeit, die Temperatur auf 40 °C bis 50 °C einzustellen.

5.9 C18-Festphasenextraktionskartuschen (360-mg-Größe) mit einer Luer-Verbindung zu einer 5-ml-Spritze.

5.10 HPLC-Prüfeinrichtung