

## DIN EN 15137



ICS 67.250; 71.040.40

**Werkstoffe und Gegenstände in Kontakt mit Lebensmitteln –  
Bestimmte Epoxyderivate, die Beschränkungen unterliegen –  
Bestimmung von NOGE und dessen Hydroxy- und Chlorderivaten;  
Deutsche Fassung EN 15137:2006**

Materials and articles in contact with foodstuffs –  
Certain epoxy derivatives subject to limitation –  
Determination of NOGE and its hydroxy and chlorinated derivatives;  
German version EN 15137:2006

Matériaux et objets en contact avec des denrées alimentaires –  
Dérivés époxy soumis à des limitations –  
Détermination des NOGE et de leurs dérivés hydroxylés et chlorés;  
Version allemande EN 15137:2006

Gesamtumfang 27 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).

**Deutsche Fassung**

**Werkstoffe und Gegenstände in Kontakt mit Lebensmitteln —  
Bestimmte Epoxyderivate, die Beschränkungen unterliegen —  
Bestimmung von NOGE und dessen Hydroxy- und  
Chlorderivaten**

Materials and articles in contact with foodstuffs —  
Certain epoxy derivatives subject to limitation —  
Determination of NOGE and its hydroxy and chlorinated  
derivatives

Matériaux et objets en contact avec des denrées  
alimentaires —  
Dérivés époxy soumis à des limitations —  
Détermination des NOGE et de leurs dérivés hydroxylés et  
chlorés

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     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Vorwort .....</b>                                                                                                                              | <b>3</b>  |
| <b>Einleitung.....</b>                                                                                                                            | <b>4</b>  |
| <b>1 Anwendungsbereich .....</b>                                                                                                                  | <b>5</b>  |
| <b>2 Normative Verweisungen.....</b>                                                                                                              | <b>5</b>  |
| <b>3 Kurzbeschreibung .....</b>                                                                                                                   | <b>5</b>  |
| <b>4 Reagenzien .....</b>                                                                                                                         | <b>6</b>  |
| <b>5 Prüfeinrichtungen .....</b>                                                                                                                  | <b>8</b>  |
| <b>6 Proben.....</b>                                                                                                                              | <b>9</b>  |
| <b>7 Durchführung .....</b>                                                                                                                       | <b>11</b> |
| <b>8 Präzision .....</b>                                                                                                                          | <b>15</b> |
| <b>9 Bestätigung .....</b>                                                                                                                        | <b>15</b> |
| <b>10 Prüfbericht.....</b>                                                                                                                        | <b>15</b> |
| <b>Anhang A (informativ) Die 7 Stellungsisomere von NOGE mit 3 Ringen .....</b>                                                                   | <b>17</b> |
| <b>Anhang B (informativ) Substanzen, die in einem HPLC-Chromatogramm einer<br/>Dosenbeschichtung auftreten können .....</b>                       | <b>19</b> |
| <b>Anhang C (informativ) Prinzip der Bestimmung des Gehaltes von NOGE und dessen Hydroxy-<br/>und Chlorderivaten in Dosenbeschichtungen .....</b> | <b>21</b> |
| <b>Anhang D (informativ) Typische Chromatogramme des NOGE-Standards vor und nach der<br/>Hydrolyse.....</b>                                       | <b>22</b> |
| <b>Anhang ZA (informativ) Zusammenhang zwischen dieser Europäischen Norm und den<br/>grundlegenden Anforderungen der EG-Richtlinien .....</b>     | <b>24</b> |
| <b>Literaturhinweise .....</b>                                                                                                                    | <b>25</b> |

## Vorwort

Dieses Dokument (EN 15137:2006) 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.

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 eingehalten 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.**

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.

## Einleitung

NOGE (Novolac-Glycidylether) ist ein Monomer, das bei der Herstellung von bestimmten polymeren Werkstoffen und Gegenständen, die für den Kontakt mit Lebensmitteln vorgesehen sind, verwendet wird.

NOGE wird hauptsächlich für Epoxidbeschichtungen von Dosen und Deckeln verwendet. Die Substanz kann auch in Organosolbeschichtungen verwendet werden.

Nach der Herstellung können Rückstände von NOGE oder dessen Reaktionsprodukten im Endprodukt verbleiben und in Lebensmittel migrieren, die mit dem Produkt in Berührung kommen.

Das beschriebene Analyseverfahren ermöglicht die Bestimmung von NOGE und dessen Reaktionsprodukten in Beschichtungen von Dosen.

## 1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm beschreibt die Bestimmung von NOGE-Bestandteilen mit mehr als zwei aromatischen Ringen (NOGE mit zwei Ringen entspricht BFDGE = Bis(2-hydroxyphenyl)methan-bis-(2,3-epoxypropyl)ether) und mindestens einer Epoxygruppe sowie von deren Derivaten mit Chlorhydrinfunktionen und einer relativen Molmasse von weniger als 1 000 Dalton in Beschichtungen von Dosen.

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

Das Verfahren ist für die Bestimmung von NOGE und dessen Derivaten bei einem Mindestgehalt von 1 µg/ml Lösung geeignet.

Die direkte HPLC-Analyse des Extraktes von Dosenbeschichtungen kann zu Chromatogrammen führen, die auf Grund von Interferenzen durch andere Bestandteile oder der Instabilität des Monomers, 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 von NOGE vereinfacht und die Identitäten der Substanzen werden nachweislich bestätigt.

**ANMERKUNG** In dieser Europäischen Norm bezieht sich der Ausdruck „NOGE und dessen Derivate“ auf die Anforderungen in der Richtlinie 2002/16/EG [1] und ihrer Änderung, Richtlinie 2004/13/EG [2]. Dazu gehören NOGE-Bestandteile mit mehr als zwei aromatischen Ringen und mindestens einer Epoxygruppe sowie deren Derivate mit Chlorhydrinfunktionen und einer Molekülmasse von weniger als 1 000 Dalton.

## 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*

## 3 Kurzbeschreibung

### 3.1 Bestimmung von NOGE und Derivaten in einer Dosenbeschichtung

Dosenbeschichtungen werden 24 h bei Raumtemperatur mit Acetonitril extrahiert. Anschließend wird die Extraktionslösung auf eine Umkehrphasen-HPLC-Säule injiziert. Die Substanzen werden durch Anwendung eines Gradientenelutionsprofils getrennt. Der Nachweis erfolgt durch Fluoreszenzdetektion. Die Identifizierung erfolgt auf der Grundlage der Retentionszeit und dem Vergleich mit Referenzsubstanzen, durch Fluoreszenz- und UV-Detektion-Response. Zur Bestätigung und quantitativen Bestimmung von NOGE und dessen Derivaten werden die Epoxy- und chlorhydrinhaltigen Bestandteile im basischen Medium bei erhöhter Temperatur vollständig hydrolysiert, wobei Diol-Bestandteile gebildet werden. Die hydrolysierten Bestandteile (NOGE per H<sub>2</sub>O) werden durch HPLC unter Anwendung der Fluoreszenzdetektion getrennt. Die (NOGE per H<sub>2</sub>O)-Bestandteile erscheinen aufgrund der erhöhten Polarität der hydrolysierten Bestandteile früher im Chromatogramm. Im Vergleich zum HPLC-Chromatogramm vor der Hydrolyse wird nach der Hydrolyse ein einfacheres HPLC-Chromatogramm erhalten, das weniger Peaks enthält, weil alle Epoxybestandteile und Chlorhydrin-Derivate verschwinden. Falls ein Peak zurückbleibt, dann ist diese Substanz als eine aus der Matrix stammende störende Substanz anzusehen. Zur Feststellung der Einhaltung der festgelegten Reihe von Beschränkungen wird die Gesamtmenge an Diol-Substanzen bestimmt. Gegebenenfalls ist von der Gesamtmenge an (NOGE per H<sub>2</sub>O)-Derivaten die Menge an (NOGE per H<sub>2</sub>O)-Derivaten zu subtrahieren, die anfänglich — vor der Hydrolyse — vorlag.

## 3.2 Hydrolyse

NOGE und dessen 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 (NOGE per H<sub>2</sub>O)-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 (NOGE per H<sub>2</sub>O)-Substanzen bestimmt.

ANMERKUNG 1 Einige Strukturen von NOGE sowie Derivaten sind in den Anhängen A und B aufgezeigt.

ANMERKUNG 2 In Anhang C ist ein Flussdiagramm angeführt, das das Prinzip der Bestimmung von NOGE und Derivaten in Dosenbeschichtungen aufgezeigt.

## 4 Reagenzien

### 4.1 Analyte

#### 4.1.1 Poly(phenylglycidylether)-co-formaldehyd, CAS-Nr. 28064-14-4

Die Analyt-Substanz enthält etwa 40 % NOGE mit 3 bis 6 aromatischen Ringen, es können jedoch Unterschiede zwischen Chargen und Lieferanten auftreten. Die mittlere relative Molmasse ist etwa 345; die mittlere Anzahl von Epoxygruppen je Molekül beträgt 2,2.

#### 4.1.2 BFDGE · 2 H<sub>2</sub>O CAS-Nr. 72406-26-9

#### 4.1.3 BFDGE CAS-Nr. 2095-03-6

ANMERKUNG 1 NOGE und dessen Derivate sind ein Isomerengemisch (siehe Anhänge A und D). Das Verhältnis der verschiedenen Isomere kann sich in Abhängigkeit von der Lieferquelle unterscheiden. Auch die Zusammensetzung des Referenzmaterials kann sich in Abhängigkeit von der Lieferquelle und der Losnummer unterscheiden.

ANMERKUNG 2 Die interessierenden Substanzen sind Substanzen mit mehr als zwei aromatischen Ringen und mindestens einer Epoxygruppe sowie deren Derivate mit Chlorhydrinfunktionen und einer relativen Molmasse von weniger als 1 000 Dalton.

### 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 Methanol, HPLC-Reinheitsgrad

#### 4.2.4 Natriumhydroxid

#### 4.2.5 Wasser, entionisiert, 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 ein pH-Wert von 8,5 erreicht ist. Es ist mit Wasser auf ein Volumen von 250 ml aufzufüllen.

#### 4.3.2 Referenzlösungen von NOGE in Acetonitril (4 mg/ml)

Etwa 100 mg NOGE (4.1) sind auf 0,1 mg in einen 25-ml-Messkolben einzuwägen. Der Messkolben ist bis zur Marke mit Acetonitril aufzufüllen und der Kolbeninhalt ist sorgfältig zu mischen.

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

#### 4.3.3 Intermediäre Referenzlösung von NOGE in Acetonitril (160 µg/ml)

1,0 ml der Stammlösung (4.3.2) ist in einen 25-ml-Messkolben zu pipettieren und der Kolben ist bis zur Marke mit Acetonitril aufzufüllen, so dass eine Lösung erhalten wird, die etwa 160 µg/ml NOGE enthält.

ANMERKUNG 1 Die hergestellten Lösungen enthalten zu etwa 40 % die interessierenden Bestandteile (NOGE mit 3 bis 6 aromatischen Ringen).

ANMERKUNG 2 Die Lösungen können im Kühlschrank bei einer Temperatur zwischen 4 °C und 10 °C bis zu 6 Monate aufbewahrt werden.

#### 4.3.4 Standardstammlösungen von BFDGE in Acetonitril (500 µg/ml)

Etwa 50 mg BFDGE (4.1.3) sind auf 0,1 mg in einem 100-ml-Messkolben einzuwägen und 80 ml Acetonitril (4.2.1) sind hinzuzufügen. Zum Lösen von BFDGE ist der Kolbeninhalt gründlich zu mischen. Der Messkolben ist bis zur Marke mit Acetonitril aufzufüllen und der Kolbeninhalt ist sorgfältig zu mischen.

Die tatsächliche Konzentration von BFDGE ist in Mikrogramm je Milliliter Lösung zu berechnen.

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 Standardlösungen (oder der Verdünnungen davon) um höchstens 5 % unterscheidet. Liegt die Übereinstimmung innerhalb von 5 % vor, dürfen nachfolgende verdünnte Standardlösungen nur von einer der primären Standardlösungen 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.

#### 4.3.5 Intermediäre Standardlösung von BFDGE in Acetonitril (10 µg/ml)

In einen 50-ml-Messkolben ist 1,0 ml der BFDGE-Stammlösung (4.3.4) zu pipettieren und der Messkolben ist bis zur Marke mit Acetonitril aufzufüllen und der Kolbeninhalt ist sorgfältig zu mischen.

Die tatsächliche Konzentration von BFDGE ist in µg/ml Lösung zu berechnen.

ANMERKUNG Die Lösungen können im Kühlschrank bei einer Temperatur zwischen 4 °C und 10 °C bis zu 6 Monate aufbewahrt werden.

#### 4.3.6 Natriumhydroxid-Lösung in Wasser, 4,5 M

18 g NaOH sind in 100 ml Wasser zu lösen.