

**Auswirkungen von
Langzeitlagerung und Umwelteinflüssen
auf eine polyamidhaltige Verbundfolie
zur Verpackung von Lebensmitteln**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Milena Ritter

Institut für Angewandte Physik
Justus-Liebig-Universität Gießen
März 2021

Gutachter der Arbeit:

Prof. Dr. Derck Schlettwein

PD Dr. Ralf Dietmar Pätzold

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Ort, Datum

Milena Ritter

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere Chargen einer PA/PE-Verbundfolie unterschiedlichen Lager- und Anwendungsbedingungen ausgesetzt und auftretende Degradationsprozesse untersucht.

Mittels regelmäßig durchgeführter Migrationsuntersuchungen, während standardisierter Lagerbedingungen von 40 Monaten, konnten wichtige Erkenntnisse über das Migrationspotential von Stoffen aus den Folien in Lebensmittelsimulanzien gewonnen werden. Es konnte gezeigt werden, dass eine stabile Migrationsrate sowohl für die Gesamtmigration als auch für die spezifische Migration von Caprolactam über mehrere Jahre gegeben ist, sofern die Folie dunkel und bei Raumtemperatur gelagert wird.

Darüber hinaus wurde die gleiche PA/PE-Folie kontrollierter photo- und thermo-oxidativer Exposition ausgesetzt, um extreme Lager- und Anwendungsbedingungen zu simulieren. Die unter diesen Bedingungen auftretende Degradation konnte durch mechanische Zugprüfungen nachgewiesen werden. Untersuchungen mittels Infrarot-Spektroskopie sowie Extraktionsuntersuchungen zeigten, dass sich unter gleichzeitigem UV-/Wärmeeinfluss eine Vielzahl an neuen Substanzen bilden, die das Potential haben, aus der Folie in ein darin verpacktes Lebensmittel zu migrieren. Aus den gewonnenen Ergebnissen konnten Handlungsempfehlungen für die Ermittlung geeigneter Lager- und Anwendungsbedingungen von Kunststoffolie abgeleitet werden.

Ein Teil der Untersuchungen wurde im Rahmen von Ringversuchen durchgeführt. Das sichert eine breite Datenlage und ein hohes Maß an Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

Abstract

In this thesis, different batches of a PA/PE composite film were exposed to different storage and application conditions, and degradation processes were investigated.

Important insights into the migration potential of substances from the films into food simulants could be gained with the help of regularly conducted migration tests during standardized storage conditions of 40 months. It was shown that a stable migration rate for both the total and the specific migration of caprolactam is given over several years when the film is stored in the dark and at room temperature.

In addition, the same PA/PE film was subjected to controlled photo- and thermo-oxidative exposure to simulate extreme storage and application conditions. Degradation occurring under these conditions could be verified by mechanical tensile tests. By means of infrared spectroscopy and extraction analysis it was shown that many new substances are formed under simultaneous influence of UV and heat. These substances also have the potential to migrate from the film into a packaged food product. From the results obtained, recommendations for the determination of suitable storage and application conditions for plastic films could be derived.

Some of the tests were carried out as part of interlaboratory comparisons. This ensures a broad data base and a high degree of reproducibility of the results.

Inhaltsverzeichnis

Selbstständigkeitserklärung	I
Kurzfassung	III
Inhaltsverzeichnis	V
1. Einleitung und Motivation	1
2. Grundlagen	5
2.1 Lebensmittelverpackungen aus Kunststoff.....	5
2.2 Rechtlicher Rahmen	6
2.3 Degradation von Kunststofffolien durch Umwelteinflüsse	9
2.4 Migration aus Kunststofffolie in Lebensmittel	14
3. Verwendete Materialien und Methoden	17
3.1 Eingesetzte PA/PE-Folie	17
3.2 Untersuchung der Migration	18
3.3 Untersuchung von unbeabsichtigt eingebrachten Substanzen	20
3.4 Infrarot-Spektroskopie an Kunststofffolien	20
3.5. Mechanische Eigenschaften: Zugversuch.....	22
3.6 Bedeutung von Ringversuchen zur Charakterisierung von Materialeigenschaften	23
4. Publikationen	25
4.1 Publikation I: Migration characteristics under long-term storage and a combination of UV and heat expo-sure of poly(amide)/poly(ethylene) composite films for food packaging	25
4.2 Publikation II: Specific migration of caprolactam and infrared characteristics of a polyamide/polyethylene composite film for food packaging under conditions of long-term storage before use.....	41
5. Fazit	57
5.1 Veränderungen unter Langzeitlagerbedingungen	59
5.2 Einfluss von extremen Lager- und Anwendungsbedingungen.....	60
5.3 Abgeleitete Handlungsempfehlungen zu Lager- und Anwendungsbedingungen	62
6. Ausblick	65
7. Anhang	69
Danksagung	73
Literaturverzeichnis	75

1. Einleitung und Motivation

Verpackungen für Lebensmittel spielen eine Schlüsselrolle bei der Produktqualität. Sie sollen den Schutz vor Umgebungseinflüssen gewährleisten und dadurch die Produkteigenschaften erhalten. Gelingt dies nicht, kann das zu einer inakzeptablen Veränderung des verpackten Lebensmittels führen und in der Folge zum Verderb des Produkts. Zum einen ist dies unter ökologischen Gesichtspunkten mindestens fragwürdig, denn alle Ressourcen, die für Transport, Erzeugung des Lebensmittels und Produktion der Verpackung aufgewendet wurden, sind damit verschwendet. Zum anderen geht von mikrobiologisch und/oder chemisch veränderten Lebensmitteln eine potenzielle Gesundheitsgefahr für den Verbraucher aus.

Verschiedene Werkstoffe können als Verpackungen eingesetzt werden. Davon nehmen Kunststoffe einen großen Marktanteil ein (siehe **Abb. 1**).

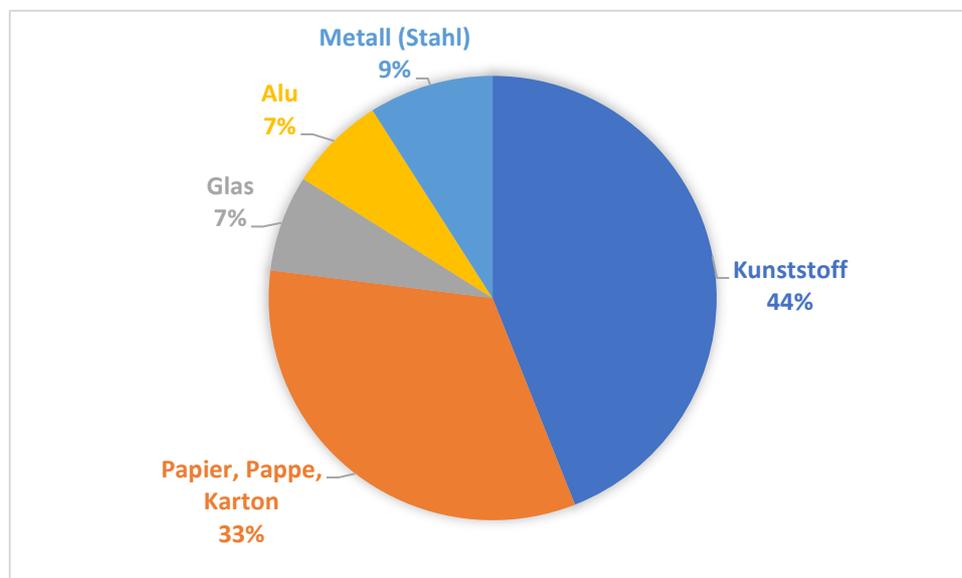


Abb. 1: Anteile am Verpackungsumsatz 2018 in %. Zahlenwerte entnommen aus Diagramm [1].

Kunststoffverpackungen vereinen viele positive Eigenschaften wie ein geringes Transportgewicht, flexible Formbarkeit, hygienischen Schutz und Haltbarmachung des verpackten Guts. Oft kommen auch Lebensmittelverpackungen aus anderen Werkstoffen wie Karton nicht ohne Kunststoff aus. Kartonverpackungen werden häufig mit Kunststofffolien kaschiert (Kunststoff-Pappe-Verbund) um z. B. Dichtigkeit zu erreichen, oder es wird im Umkarton ein Innenbeutel aus Kunststoff verwendet. Ein solcher Innenbeutel dient als Barrierschicht, um dem Übergang unerwünschter Stoffe, wie z. B. Mineralölbestandteilen aus Recyclingkarton, entgegenzuwirken.

Neben den Vorteilen weisen Kunststoffverpackungen auch wenig erwünschte Eigenschaften auf. Zu nennen ist hier beispielweise ein möglicher Stofftransport (Migration) von Monomeren, Additiven und weiteren Substanzen aus dem Kunststoffmaterial in das Lebensmittel. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit des Eintrags und der Bildung von sogenannten unbeabsichtigt eingebrachten Substanzen (engl. non-intentionally added substances (NIAS)) auf allen Verarbeitungsebenen, von den Ausgangssubstanzen bis hin zum fertigen Kunststoffmaterial, während Produktion und Lebensdauer. Hinzu kommt, dass ein Kunststoffmaterial während der Produktion, der Lagerung mit und ohne Lebensmittelkontakt und der anschließenden Verwendung im Einzelhandel sowie beim Kunden vielfältigen Umgebungseinflüssen ausgesetzt ist. Diese Umgebungseinflüsse haben das Potential, die Eigenschaften des Polymermaterials zu verändern. Je nach Anwendungsbereich können Degradationsprozesse positive oder negative Auswirkungen auf die Verpackungseigenschaften haben.

Kunststoffe sind keine standardisierten Produkte. Ihre Eigenschaften hängen von Polymerisations- und Produktionsbedingungen ab [2]. Änderungen dieser Bedingungen haben Auswirkungen auf die Struktur des Kunststoffs und damit auf die Eigenschaften. Als sicher gilt, dass unter Umwelteinflüssen alle Polymermaterialien irgendwann einer Degradation unterliegen [3; 4]. Die einsetzenden Degradationsprozesse können darüber hinaus dazu führen, dass Kunststoffbestandteile freigesetzt werden, die möglicherweise in die Umwelt gelangen [5]. Um Kunststoffe anwendungsbezogen und sicher im Hinblick auf geltendes Recht einsetzen zu können, ist das Wissen über einsetzende Degradationsprozesse im Polymer und deren zeitlichen Verlauf von zentraler Bedeutung, um Aussagen über die mögliche Lebensdauer des Kunststoffmaterials treffen zu können.

Für diese Arbeit wurden daher verschiedene Chargen einer Verbundfolie aus Polyamid (PA) und Polyethylen (PE), produziert für den Lebensmittelkontakt, hinsichtlich auftretender Degradationsprozesse untersucht. Die Arbeit enthält zwei inhaltliche Schwerpunkte:

Zum einen wurde untersucht, welchen Einfluss die Langzeitlagerung der Folie ohne Lebensmittelkontakt auf die Migrationseigenschaften hat. Hierzu wurden unter Lagerbedingungen, vergleichbar denen beim Folienproduzenten oder Lebensmittelhersteller, die Gesamtmigrationsrate sowie die spezifische Migration von Caprolactam in regelmäßigen Abständen über 40 Monate untersucht. Anhand der Daten dieser Langzeitstudien in Publikation I und Publikation II kann ein umfassendes Bild der Veränderung der untersuchten Migrationsraten während der Lagerdauer gewonnen werden.

Die gleiche PA/PE-Verbundfolie wurde zusätzlich einer kontrollierten UV- und Wärmeexposition ausgesetzt, die extreme Lager- und Anwendungsbedingungen simulieren soll. Sowohl für PA als auch für PE ist bekannt, dass es sich um wenig lichtbeständige Polymere handelt [6]. Welchen Einfluss die Exposition auf die Migration des Kunststoffmaterials bei gleichzeitigem

Lebensmittelkontakt nimmt, wurde in Publikation I untersucht. In Publikation II wurde darüber hinaus untersucht, welchen Einfluss die Exposition auf das Kunststoffmaterial unter Lagerbedingungen hat. Untersuchungen mittels Infrarot-Spektroskopie sowie Extraktionsuntersuchungen an der exponierten Folie geben Aufschluss darüber, inwieweit die gewählten Expositionsbedingungen zu Veränderungen der Folienzusammensetzung führen können. Gleichzeitig durchgeführte Zugprüfungen in Publikation II zeigen den Einfluss von UV- und Wärmeexposition auf die mechanischen Eigenschaften.



2. Grundlagen

2.1 Lebensmittelverpackungen aus Kunststoff

Lebensmittelverpackungen haben in Deutschland mit ca. 1,3 Millionen Tonnen einen erheblichen Anteil am Gesamtkunststoffverbrauch für Verkaufsverpackungen von ca. 3,3 Millionen Tonnen [7]. Grundsätzlich können fast alle Lebensmittel in Kunststoffverpackungen oder Verpackungskombinationen, die Kunststoff enthalten, verpackt werden.

In Deutschland bilden die PET-Getränkeflaschen den mengenmäßig am häufigsten eingesetzten Verpackungstyp für Lebensmittel (siehe **Abb. 2**). Gefolgt von Kunststoff-Monofolien-Verpackungen (KS-Monofolien-VP) und Kunststoff-Verbundfolien-Verpackungen (KS-Verbundfolien-VP). Monofolien-VP bestehen nur aus einem Polymertyp. KS-Verbundfolien-VP sind Kombinationen aus verschiedenen Polymertypen, die über die unterschiedlichsten Schichtaufbauten verfügen und hochspezialisiert sind für einzelne Anwendungsbereiche. Darüber hinaus gibt es auch Verbunde von Kunststoff mit Papier oder Pappe sowie Verbunde von Kunststoff mit Aluminium [7].

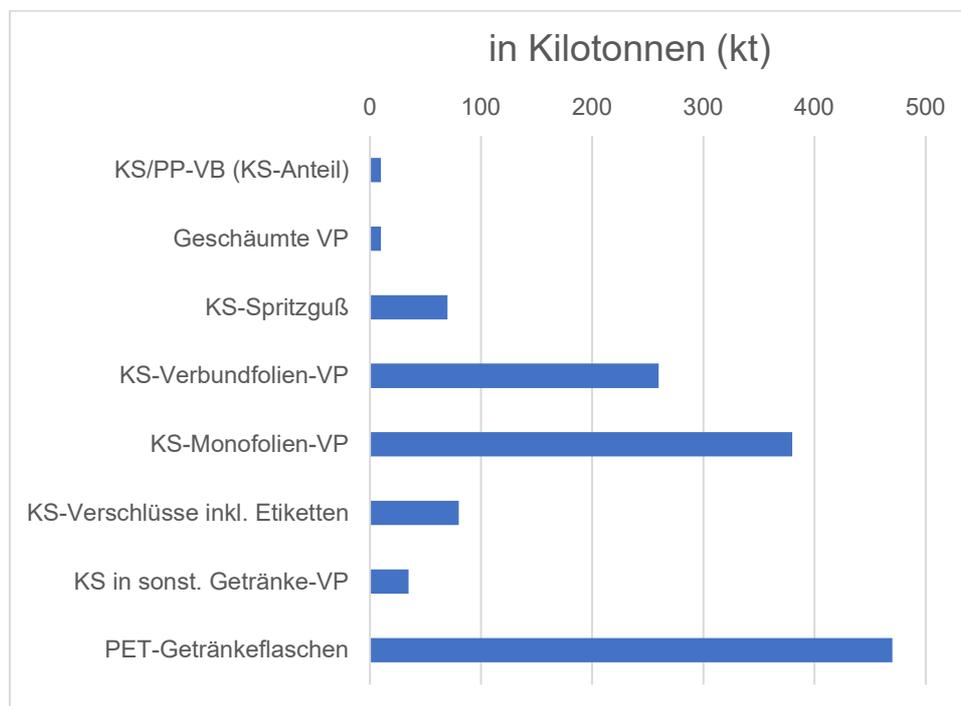


Abb. 2: Kunststoffverbrauch unterschiedlicher Lebensmittel-Verpackungstypen in Deutschland im Jahr 2015. Zahlenwerte entnommen aus Diagramm [7]. Abkürzungen: VP: Verpackungen; KS, Kunststoff; PP: Papier/Pappe.

2.2 Rechtlicher Rahmen

Gemäß geltendem Recht der Verordnung (EG) Nr. 1935/2004 (Artikel 3) [8] sind alle Materialien und Gegenstände, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen, so zu produzieren, dass unter den absehbaren Verwendungsbedingungen keine Substanzen auf Lebensmittel übergehen können, die fähig sind

- a) sich nachteilig auf die menschliche Gesundheit auszuwirken
- b) eine nicht akzeptable Veränderung der Lebensmittelzusammensetzung hervorzurufen oder
- c) eine Veränderung von organoleptischen Eigenschaften (z. B. Geruch, Geschmack, Aussehen) des Lebensmittels zu bewirken.

Die Anforderungen an Verpackungsmaterialien aus Kunststoff sind in der Verordnung (EU) Nr. 10/2011 [9] festgelegt. Diese enthält eine Positivliste mit Substanzen für die Herstellung von Kunststoffen mit Lebensmittelkontakt, Migrationsgrenzwerte und weitere Spezifikationen. Für die Bewertung von Kunststoffmaterialien mit Lebensmittelkontakt werden Stoffübergänge bestimmt und der Vergleich mit den zulässigen Grenzwerten durchgeführt. Wichtige Migrationsgrenzwerte im Rahmen dieser Arbeit sind der Gesamtmigrationsgrenzwert (OML), dieser liegt bei 10 mg der gesamt abgegebenen Bestandteile je dm² Kunststoffkontaktfläche [9]. Für Caprolactam und Caprolactam-Natriumsalz ist ein für die Summe der Stoffe geltender spezifischer Migrationsgrenzwert (SML (T)) von 15 mg/kg Lebensmittel festgelegt [9].

2.2.1 Migrationsuntersuchung

Um den Stoffübergang zu bestimmen, werden Migrationsuntersuchungen für die bei der Herstellung verwendeten Stoffe durchgeführt. Zu diesem Zweck wird eine Probe des Kunststoffmaterials mit einer Lebensmittelsimulanz unter festgelegten Zeit- und Temperaturbedingungen in Kontakt gebracht. Die unterschiedlichen Lebensmittelsimulanzen, auch Prüflebensmittel genannt, simulieren dabei Lebensmittel mit verschiedenen Zusammensetzungen wie z. B. wässrige oder saure Lebensmittel (siehe **Tabelle 1**).

Die Zeit- und Temperaturbedingungen für die Prüfung variieren je nach vorhersehbaren späteren Verwendungsbedingungen des Polymermaterials. So sind für die Simulation eines Langzeitkontakts von Kunststoffmaterial und Lebensmittel unter Tiefkühl- und Kühlbedingungen Untersuchungsbedingungen von 10 Tagen bei 40°C vorgesehen [9]. Frühere Richtlinien sahen diese Testbedingungen für den Langzeitkontakt bei Raumtemperatur vor (Details zu den Richtlinien siehe Publikation II).

Tabelle 1: Zur Verfügung stehende Lebensmittelsimulanzien und die Zuordnung zu realen Lebensmitteln [9].

Lebensmittelsimulanz/ Prüf-lebensmittel	Zuordnung zu Lebensmitteln	Häufig in der Literatur verwendete Abkürzungen
Ethanol 10% (Volumenprozent)	mit hydrophilen Eigenschaften (z. B. <i>Honig</i>)	Lebensmittelsimulanz A
Essigsäure 3% (Gewichtsprozent)	mit hydrophilen Eigenschaften, mit einem pH < 4,5 (z. B. <i>Essig</i>)	Lebensmittelsimulanz B
Ethanol 20% (Volumenprozent)	mit Alkoholgehalt bis zu 20% und für Lebensmittel mit erheblichem Gehalt an organischen Inhaltsstoffen (lipophiler Anteil) (z. B. <i>Speiseeis</i>)	Lebensmittelsimulanz C
Ethanol 50% (Volumenprozent)	mit lipophilen Eigenschaften, Alkoholgehalt > 20% und Öl-in-Wasser-Emulsionen (z. B. <i>Milch und Getränke auf Milchbasis</i>)	Lebensmittelsimulanz D1
Pflanzliches Öl (jedes mit weniger als 1% unverseifbaren Bestandteilen)	die freie Fette an der Oberfläche enthalten (z. B. <i>Salatsoßen, Käse ohne Rinde oder mit essbarer Rinde</i>)	Lebensmittelsimulanz D2
Poly(2,6-diphenyl-p-phenylenoxid)	die trocken sind, zur Prüfung der spezifischen Migration (z. B. <i>Kaffee, Gewürze in natürlichem Zustand</i>)	Lebensmittelsimulanz E

Destilliertes Wasser ist als Substitut der Lebensmittelsimulanz A gemäß Tabelle 3 Anhang III der Verordnung (EU) Nr. 10/2011 [9] zum Nachweis der Einhaltung des Gesamtmigrationslimits ebenfalls zugelassen.

Für die meisten Lebensmittel ist aufgrund ihrer Beschaffenheit die Prüfung mit zwei oder mehr Prüflebensmitteln vorgesehen. Um beispielsweise zu prüfen, ob eine Kunststoffverpackung für den Lebensmittelkontakt mit Joghurt geeignet ist, wird die Migration in 3%ige Essigsäure und 50%iges Ethanol geprüft [9].

2.2.2 Untersuchung von unbeabsichtigt eingebrachten Substanzen

Kunststofffolien für den Lebensmittelkontakt können, neben den im Produktionsprozess beabsichtigt eingebrachten Stoffen, auch unbeabsichtigt eingebrachte Substanzen (NIAS) enthalten. Diese Stoffe sind definiert als „eine Verunreinigung in den verwendeten Stoffen oder ein Reaktionszwischenprodukt, das sich im Herstellungsprozess gebildet hat, oder ein Abbau- oder Reaktionsprodukt“ [9].

Unabhängig von Ihrer Herkunft müssen auch NIAS im Einklang mit Artikel 3 der Rahmenverordnung (EG) Nr. 1935/2004 [8] sein. Daher fordert der Gesetzgeber eine Risikobewertung, um sicherzustellen, dass von diesen Substanzen keine Gefahr für die menschliche Gesundheit ausgeht [9]. Gesetzliche Grenzwerte existieren für NIAS derzeit nicht. In der Praxis wird häufig ein Wert von 0,01 mg/kg als Grenzwert im Lebensmittel verwendet [7; 10]. Die weitere toxikologische Gefahrenbewertung ist stark abhängig davon, welche Informationen über die Substanzen vorliegen. Gesundheitsbezogene Richtwerte wie die tolerierbare tägliche Aufnahmemenge (TDI) werden z.B. von der EFSA (Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit) veröffentlicht und können als Referenzkonzentration verwendet werden, deren tägliche Aufnahmemenge nicht überschritten werden darf [11]. Für unbekannte NIAS wurden alternative Strategien vorgeschlagen, um toxikologische Gefahren zu identifizieren, wie der Einsatz von Bioassays [11; 12] oder das TTC-Konzept (Threshold of toxicological concern) [13], bei welchem nicht identifizierten NIAS Expositionsschwellen zugeordnet werden.

Vom Europäischen Parlament [14] wurde im Jahr 2016 die Wichtigkeit der Forschung auf dem Gebiet der NIAS hervorgehoben. Darüber hinaus wurde der Vorschlag der EFSA begrüßt, den Fokus der Risikobeurteilung von den verwendeten Ausgangssubstanzen zum fertigen Kunststoffmaterial und dem Produktionsprozess zu verschieben. In **Tabelle 2** sind die Verarbeitungsschritte während der Lebensdauer eines Kunststoffartikels für den Lebensmittelkontakt aufgeführt. Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass auf den Ebenen der Produktion und Weiterverarbeitung eines Kunststoffs NIAS entstehen können, die durch nachgeschaltete Verarbeitungsschritte verändert werden können [11]. Die abschließende Risikobetrachtung der NIAS kann daher nur im Endprodukt, unter den vorhersehbaren Anwendungsbedingungen, verlässlich vorgenommen werden.

Tabelle 2: NIAS-fördernde und NIAS-verringemde Prozesse in den einzelnen Verarbeitungsschritten bei der Herstellung von Kunststoffmaterial für den Lebensmittelkontakt. Tabelle auszugsweise entnommen und übersetzt aus [11].

Verarbeitungsschritt	Eingesetztes Material/ eingesetzte Substanzen	NIAS-fördernde Prozesse	NIAS-verringemde Prozesse
	Monomere, andere Ausgangsstoffe einschließlich Vorpolymer, Additive, Polymerisationshilfen, Hilfsmittel bei der Polymerherstellung	Wahl des Reaktionsverfahrens	Reinigungsprozess; Wahl des Reaktionsverfahrens
	Monomere, andere Ausgangsstoffe einschließlich Vorpolymer, Polymerisationshilfen, Hilfsmittel bei der Polymerherstellung	Reaktionstemperatur, -zeit; verwendete Katalysatoren und Schmierstoffe bei der Verarbeitung, Reinigung, etc.	Reaktionstemperatur und -zeit, eingesetzte Katalysatoren, Verarbeitungstemperaturen
	Polymer, Additive, Hilfsmittel bei der Polymerherstellung	Verarbeitungstemperatur/-zeit, Schmierstoffe bei der Verarbeitung, unvollständige Aushärtung, Reinigung, etc.	Nachbehandlung, z. B. Waschen, Extraktionsverfahren, Verarbeitungstemperatur
	Kunststoffe, Additive, Hilfsmittel bei der Polymerherstellung, Druckfarben, Beschichtungen, Klebstoffe	Verarbeitungstemperatur/-zeit, Schmierstoffe bei der Verarbeitung, Reinigung, etc.	Nachbehandlung, z. B. Nachhärtung, Verarbeitungstemperaturen, Extrusionsverfahren
	Kunststoffmaterialien, Lebensmittel	Verpackungsvorgänge, Lebensmittelbehandlung in der Verpackung, Reinigung	

2.3 Degradation von Kunststofffolien durch Umwelteinflüsse

Je nach Einsatzgebiet unterliegen Materialien aus Kunststoff verschiedenen inneren und äußeren Einwirkungen, die Einfluss auf die Eigenschaften haben können.

Gemäß DIN 50035 „Begriffe auf dem Gebiet der Alterung von Materialien - Polymere Werkstoffe“ [15] spricht man bei irreversibel ablaufenden chemischen und physikalischen Vorgängen, die ein Material im Laufe der Zeit erfahren kann, von „Alterung“. Die Alterung ist ein wichtiger Grund für Degradationsprozesse im Polymer. Häufig werden die Begriffe „Alterung“ und „Degradation“ synonym verwendet, so auch im Rahmen dieser Arbeit.

Dass Degradationsprozesse im Polymer in Gang sind, wird im Wesentlichen am Auftreten der Alterungserscheinungen erkennbar. Diese sind vielfältig und äußern sich häufig in einem oder mehreren der folgenden Merkmale: Deformierung, Quellung, Veränderungen der mechanischen, rheologischen, elektrischen, optischen oder chemischen Eigenschaften [15]. Das Wissen über Alterungsursachen und deren Auswirkungen ist daher von besonderer Wichtigkeit,

um Kunststoffe für den jeweiligen Anwendungsbereich gezielt auswählen zu können und die notwendige Lebensdauer für die Zielanwendung sicherstellen zu können.

Bei den Auslösern für die Alterung von Kunststoffen unterscheidet man zwischen inneren und äußeren Ursachen. Innere Alterungsursachen sind zurückzuführen auf thermodynamisch instabile Zustände, wie instabile Kristallisationszustände oder sogenannte Mischungslücken, die beispielsweise auf Unverträglichkeiten einzelner eingesetzter Komponenten (z. B. Polymer und Additive) zurückgehen können [15; 16]. Die bedeutenderen äußeren Alterungsursachen sind durch Umweltfaktoren wie sie in **Abb. 3** dargestellt sind, bedingt.

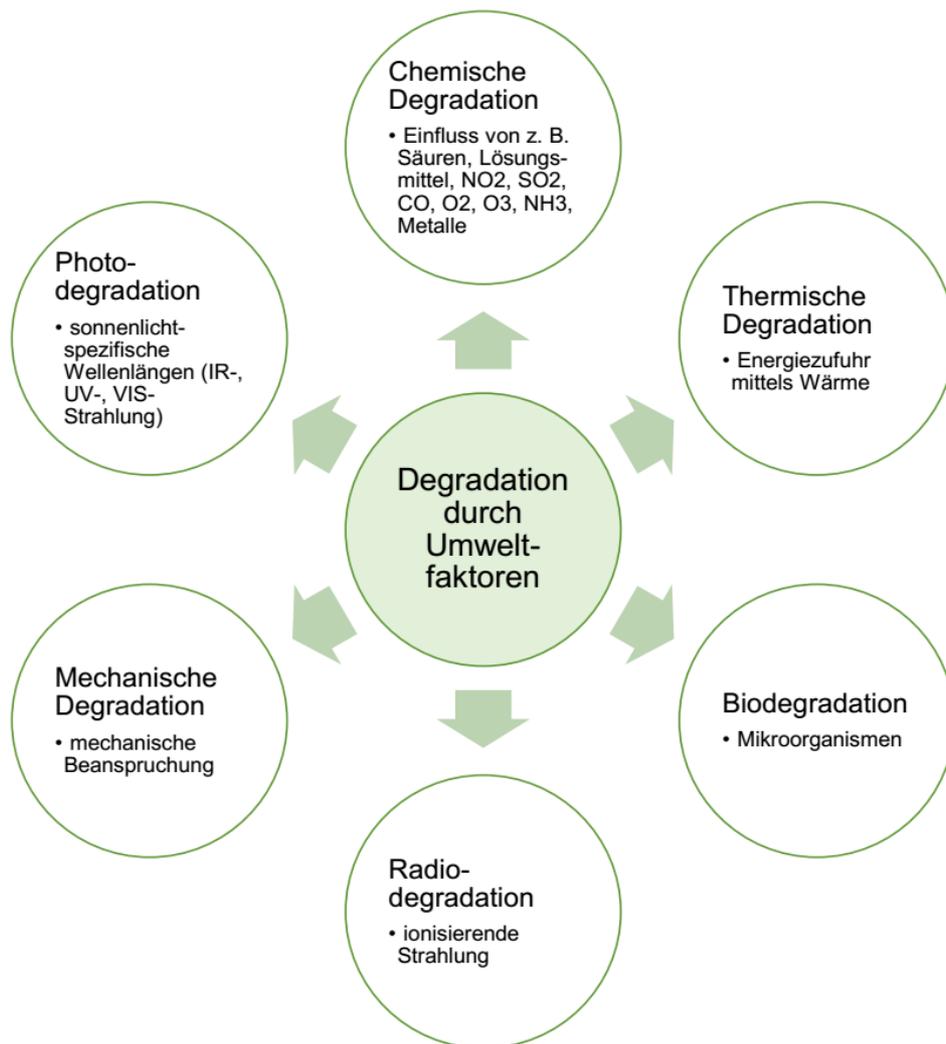


Abb. 3: Chemische, physikalische und biologische Umweltfaktoren, die zu Degradation von Polymermaterial führen können [15; 17; 18].

Eine Kombination mehrerer Alterungsursachen ist möglich und häufig anzutreffen. Photodegradation in Kombination mit chemischer Degradation unter Sauerstoffeinfluss wird als photooxidative Degradation bezeichnet. Thermische Degradation tritt in der Regel nur bei gleichzei-

tiger Sauerstoffzufuhr auf und wird als thermo-oxidative Degradation bezeichnet [6]. Gewöhnlich beginnt die Degradation an der Oberfläche, wo Alterungsursachen auf den Kunststoff treffen, und dringt nach und nach in das Innere, das Bulkmaterial, ein [19].

Die damit ausgelösten Alterungsvorgänge in Kunststoffen werden unterteilt in chemische und physikalische. In der Praxis laufen chemische und physikalische Alterungsvorgänge häufig gemeinsam ab [15; 16]. Chemische Alterungsvorgänge sind z. B.: Korrosion, Nachpolykondensation, Nachpolymerisation, Abbau (Molekülspaltung) mit oder ohne weitere Reaktion wie Vernetzung oder Bildung zyklischer Verbindungen und Autooxidation [15]. Zu den physikalischen Alterungsvorgängen zählt man beispielsweise Agglomeration, Relaxation, Spannungsabbau, Nachkristallisation, Entmischung, Weichmacherverlust, -wanderung und -extraktion im Kunststoff [15].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden extreme Anwendungsbedingungen unter gleichzeitigem UV- und Wärmeeinfluss simuliert. Daher werden im Folgenden die Vorgänge bei der (oxidativen) Photodegradation sowie die thermo-oxidative Degradation näher beschrieben.

2.3.1 Photodegradation von Polymeren

Als Photodegradation bezeichnet man den Abbau eines Moleküls durch die Absorption von Photonen [17]. Der Begriff umfasst die physikalischen und chemischen Veränderungen, induziert durch die Bestrahlung von Polymeren mit elektromagnetischer Strahlung des sichtbaren und ultravioletten Lichts. In der Literatur spricht man daher auch häufig von UV-Degradation. Dabei handelt es sich um eine der bedeutendsten Degradationsursachen: Polymerdegradation, die wetterbedingt ist, wird vorwiegend durch Photodegradation bewirkt [20].

Die photochemischen Eigenschaften von Polymeren sind besonders empfindlich gegenüber Spuren von aktiven Verunreinigungen und Hilfsstoffen in die Polymermasse [21]. Substanzen mit chromophoren Gruppen wirken als Initiatoren von Photodegradation [2; 3; 6]. Grundsätzlich können verschiedene Faktoren Photodegradation bewirken. Man unterscheidet im Wesentlichen zwischen inneren und äußeren Verunreinigungen des Polymers [3; 17; 22]:

Innere Verunreinigungen, die chromophore Gruppen enthalten, können während des Polymerisationsprozesses und der Lagerung entstehen. Beispiele hierfür sind Katalysatorrückstände, ungesättigte Verbindungen und Carbonylgruppen. Äußere Verunreinigungen können chromophore Gruppen und/oder photoreaktive Gruppen enthalten. Hierzu zählt man z. B. Spuren von Metallen wie Eisen, Nickel und Chrom (Eintrag durch technische Ausrüstung). Auch der Eintrag von Verbindungen aus der Atmosphäre wie polynukleare Kohlenwasserstoffe in den Kunststoff können photochemische Reaktionen auslösen. Additive wie Stabilisatoren, Pigmente und Farbstoffe können ebenfalls Photodegradation bewirken.

Die anorganischen Weißpigmente Titandioxid (TiO_2) und Zinkoxid (ZnO) sind beispielsweise dafür bekannt, die Polymerdegradation zu beeinflussen [21]: Für TiO_2 wird vermutet, dass sich Elektronen-Loch-Paare auf der Pigmentoberfläche bilden. Das Elektronenloch als positiver beweglicher Ladungsträger reagiert mit Hydroxylgruppen unter Bildung von Hydroxy-Radikalen. Im Verlauf der photochemischen Reaktionen von ZnO werden aktive Radikale und Ionen gebildet, die in die Polymermatrix diffundieren und dort mit den Makromolekülen reagieren können.

Öfter als anorganische Pigmente werden organische Farbstoffe zum Färben von Polymermaterialien eingesetzt. Im angeregten Zustand können die Farbstoffe mit Polymermakromolekülen reagieren und zu Kettenspaltung führen [21]. Allerdings können Farbstoffe auch als Stabilisatoren gegen Photodegradation dienen, wenn diese z. B. die Strahlung reflektieren oder Licht in Form von Fluoreszenz emittieren [21].

Die wichtigsten Methoden, um Photodegradation zu verhindern, sind das Screening oder die Absorption von UV-Strahlen durch Stabilisatorsysteme [2]. UV-Absorber beispielsweise enthalten ihrerseits chromophore Gruppen, die UV-Strahlen absorbieren bevor diese auf die photoaktiven Gruppen im Polymermolekül treffen. Hydroxy-Benzophenone sind bekannte UV-Absorber die die aufgenommene Lichtenergie in Wärme umwandeln und an das Medium abgeben [23]. Darüber hinaus können Antioxidantien eingesetzt werden, welche mit den Polymerradikalen (photo-oxidative Degradation) reagieren und inaktive Produkte bilden [4]. Beim Einsatz solcher Stoffe müssen wieder Migrationsgrenzwerte und ggf. eine veränderte Zusammensetzung der unbeabsichtigt eingebrachten Substanzen berücksichtigt werden.

2.3.2 Photo-oxidative Degradation von Polymeren

Für die photo-oxidative Degradation können (bei fast allen Polymeren) drei Schritte beobachtet werden [17; 24]:

1. **Kettenstart:** Die Bildung von freien Radikalen entsteht durch chromophore Gruppen und/oder lichtabsorbierende Verunreinigungen unter Anwesenheit von Sauerstoff und dem Einfluss von UV/VIS-Strahlung.
2. **Kettenfortpflanzung:** Die Schlüsselreaktion für die Kettenfortpflanzung ist die Bildung von Peroxidradikalen durch die Reaktion von Polymeralkylradikalen mit Sauerstoff. Aus den Peroxidradikalen entstehen unter Abstraktion eines Wasserstoffatoms aus der gleichen oder einer weiteren Polymerkette Alkylradikale und Hydroperoxide. Die Kettenfortpflanzung ist sehr stark von der Effizienz der Zersetzung der Hydroperoxide abhängig, bei der neue freie Radikale wie Polymer-Oxiradikale

und Hydroxylradikale gebildet werden. Polymer-Oxiradikale unterliegen weiteren Reaktionen in deren Folge es zur Kettenspaltung unter Bildung von Carbonyl- oder Aldehyd-Gruppen und Alkylradikalen sowie zur Entstehung von Keton-Gruppen kommen kann.

3. **Kettenabbruch:** Zum Kettenabbruch kommt es durch Reaktion der freien Radikale untereinander.

Die Kunststoffolie, die für die vorliegenden Arbeiten eingesetzt wurde, besteht aus zwei Polymeren: Polyamid (Typ PA 6) und Polyethylen niedriger Dichte (LDPE).

Die Lichtwellenlänge, die zum maximalen Abbau von PE führt, wird mit 300 nm angegeben [16]. PE-Folien zeigten unter photo-oxidativen Bedingungen sowohl zunehmende Vernetzung der Polymerketten als auch Kettenspaltung. Während die Kettenspaltung vor allem in der amorphen Phase des semi-kristallinen Polymers auftritt, kommt die UV-induzierte Vernetzung in fehlerhaften kristallinen Teilen vor [19]. Diese Prozesse haben Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften des Polymers: Zu Beginn des Degradationsprozesses kann es zu einer kurzfristigen Stärkung der mechanischen Eigenschaften kommen, wenn Vernetzungsreaktionen dominieren [18; 19]. Im weiteren Verlauf ist allerdings eine Minderung der ursprünglichen mechanischen Eigenschaften typisch [19].

Für das ebenfalls semi-kristalline Polymer PA sind durch die Amidgruppe bedingte Hydrolysereaktionen möglich, die die photo-oxidative Degradation beeinflussen [6]. Für die Kohlenwasserstoff-Segmente ist dagegen ein ähnliches Degradationsverhalten zu erwarten wie für andere Kohlenwasserstoff-Polymere, wie z. B. PE [6]. Lichtwellenlängen von 250-310 nm führen zum maximalen Abbau von PA [16].

Die typischen Oxidationsprodukte für PA und PE sind in Publikation II beschrieben.

2.3.3 Thermo-oxidative Degradation von Polymeren

Die thermo-oxidative Degradation von Polymeren erfolgt ebenfalls durch die Bildung von freien Radikalen [18], wie für die photo-oxidative Degradation beschrieben: Durch die Reaktion mit Sauerstoff kommt es zur Kettenfortpflanzung unter Bildung von Peroxidradikalen und im letzten Schritt zum Kettenabbruch [18; 25].

Bei PE und PA handelt es sich um ähnlich wärmebeständige Polymere. Unter Ausschluss von Sauerstoff beginnt die Degradation von PE bei 290 °C und verschiebt sich unter Anwesenheit von Sauerstoff zu etwas niedrigeren Temperaturen [26].

PA 6 weist bis 250 °C thermische Stabilität auf, die Wahrscheinlichkeit für thermische Degradationsprozesse unterhalb dieser Temperatur ist demnach gering [27]. Die thermische Degradation von PA 6 findet überwiegend unter Entstehung von Caprolactam statt, dies ist demnach das Hauptprodukt der Degradation [28; 29].

2.4 Migration aus Kunststoffolie in Lebensmittel

Wenn ein Kunststoffmaterial als Verpackung eingesetzt wird und damit zum Schutz eines Lebensmittels dienen soll, sind die Tendenz zum Stoffübergang und die potentielle Veränderung der Polymerzusammensetzung sowohl im Inneren als auch an der Oberfläche von besonderem Interesse. Denn dann besteht die Möglichkeit, dass unerwünschte Substanzen als Folge von Degradationsprozessen aus der Verpackung auf das Lebensmittel übergehen.

Das Ausmaß der Migration ist dabei von mehreren Faktoren abhängig. Molekulargewicht, Flüchtigkeit und die Konzentration der potentiell migrierenden Stoffe haben unmittelbaren Einfluss auf die Migration [30], ebenso wie die Dicke des Verpackungsmaterials [31].

Auch die Kombination von Verpackung und verpacktem Gut hat relevanten Einfluss auf die Migration. Die Migrationsrate aus einer Verpackung in ein Lebensmittel erhöht sich mit zunehmender Löslichkeit der potentiell migrierenden Substanzen im Lebensmittel (z. B. hohe Löslichkeit für Phthalat in Pflanzenölen) [31]. Darüber hinaus ist die Art des Kontakts von Lebensmittel und Verpackung von Bedeutung: Verschiedene Studien weisen darauf hin, dass das Ausmaß der Migration von der spezifischen Art des Kontakts des Lebensmittels mit der Verpackung abhängig ist, d. h. ob ein direkter oder indirekter Kontakt vorliegt [30; 32; 33]. Aber auch die Dauer des Kontakts zwischen Lebensmittel und Verpackung sowie die Kontakttemperatur haben erheblichen Einfluss auf die Migrationsrate [34].

Darüber hinaus können Umwelteinflüsse die Migration beeinflussen. Ionisierende Strahlung, die zur Haltbarmachung von verpackten Lebensmitteln verwendet wird, kann Degradationsprozesse verursachen. Diese äußern sich im Polymer im Wesentlichen entweder durch Vernetzung oder Kettenabbruch, letzterer dominiert unter Anwesenheit von Sauerstoff [35]. Das Migrationspotential kann sich dadurch erhöhen. Denn der erhöhte Kettenabbruch durch Degradation führt tendenziell zu einer erhöhten Menge an meist flüchtigen Substanzen, die wiederum ein hohes Migrationspotential aufweisen [35]. Der Einfluss von γ -Bestrahlung auf die Caprolactamkonzentration wurde in verschiedenen Arbeiten und mit unterschiedlichen Ergebnissen untersucht. Die unterschiedlichen PA-6 Polymere zeigten eine Zu-, Abnahme oder Konstanz der Caprolactamkonzentration unter zunehmender γ -Bestrahlung [36; 37]. Die Hochdruckbehandlung (engl. High Pressure Processing (HPP)) von Lebensmitteln in Verpackungen

mit Schutzatmosphäre ist eine weitere Möglichkeit die Haltbarkeit von Lebensmitteln zu verlängern. Bisher ist nicht bekannt, dass die Migration von Kunststoffbestandteilen durch dieses Vorgehen beeinflusst wird [38; 39].

Modifikationen des Polymers können Quelle für Migration sein. Nanopartikel wie z. B. Nano-Titandioxid und Nano-Zinkoxid können die mikrobiologische Aktivität reduzieren und so die Haltbarkeit verpackter Lebensmittel verlängern. Untersuchungen an modifizierten PE-Folien zeigten, dass Mikrowellen die Migration von Titan und Zink erhöhen, UV-Strahlung dagegen hatte keinen Einfluss auf die Migration dieser Übergangsmetalle [40].

Die genannten Beispiele zeigen, wie vielfältig die Faktoren sind, die Einfluss auf die Migration aus einer Kunststoffverpackung in ein Lebensmittel nehmen können. Das tatsächliche Migrationspotential lässt sich, ebenso wie für NIAS (siehe Kapitel 2.2.2) nur im Endprodukt unter den tatsächlichen Anwendungsbedingungen bestimmen. Die vorliegende Arbeit soll daher für verschiedene Chargen einer PA/PE-Verbundfolie unter anderem klären, wie sich verschiedene Bedingungen wie Langzeitlagerung (dunkel, Raumtemperatur) und extreme Lagerbedingungen unter UV-/Wärmeeinfluss mit Lebensmittelkontakt auf die Gesamtmigration und die spezifische Migration von Caprolactam auswirken. Mit der Frage, wie sich die Langzeitlagerung eines Verpackungsmaterials aus Kunststoff auf das anschließende Migrationsverhalten im Lebensmittelkontakt auswirkt, befassen sich bisher, wie in Publikation I und II zitiert, nur wenige Publikationen. Diesbezügliche Migrationsuntersuchungen an PA/PE-Folien unter mehrtägigem UV-/Wärmeeinfluss gab es bisher nach Kenntnis der Autorin nicht.



3. Verwendete Materialien und Methoden

3.1 Eingesetzte PA/PE-Folie

Bei der eingesetzten Folie handelt es sich um eine PA/PE-Verbundfolie, produziert für den Lebensmittelkontakt. Mit dem Hersteller wurde eine Geheimhaltungsvereinbarung geschlossen. Diese beinhaltet, dass in der vorliegenden Dissertation kein direkter Bezug zum Folienproduzenten hergestellt wird, dem wird vereinbarungsgemäß entsprochen. Gemäß Herstellerangaben hat die PA-Seite eine Schichtdicke von 80 µm, die PE-Seite eine Schichtdicke von 120 µm. Die PE-Seite besteht aus zwei Schichten Polyethylen niedriger Dichte (LDPE). Die äußere PE-Schicht enthält das Antioxidans Irganox 1076 (Octadecyl-3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl]propionat; CAS 2082-79-3) als thermischen Stabilisator sowie 4,5% Ethylvinylacetat, um gute Siegeleigenschaften zu gewährleisten. Beim verwendeten Polyamid handelt es sich um einen PA 6-Typ. Es wurden mehrere Chargen dieser Verbundfolie ab Werk vom Folienproduzenten bezogen und für die durchgeführten Untersuchungen eingesetzt.

Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurde die PA-Seite als Kontaktseite mit den Lebensmittelsimulanzien gewählt, entgegen dem vorgesehenen Einsatz der PE-Seite als Lebensmittelkontaktseite. Mit dieser Vorgehensweise wurde die maximale Sensitivität für die migrierenden Stoff gewährleistet. Es ist davon auszugehen, dass Stoffe, die in diesem Versuchsaufbau aus der PA-Seite migrieren, abhängig von Zeit-, Temperatur- und Umwelteinflüssen auf Dauer auch die Barriere der PE-Folie überwinden können (weitere Informationen zur Wahl der Kontaktseite mit den Lebensmittelsimulanzien sind in Publikation I auf Seite 292 dargestellt).

In **Tabelle 3** sind die durchgeführten Untersuchungen an der Folie und die gewählten Degradationsbedingungen dargestellt. Über die farbliche Markierung ist außerdem zugeordnet, in welcher Publikation die durchgeführten Untersuchungen und deren Ergebnisse dokumentiert sind.

Tabelle 3: Degradationsbedingungen und durchgeführte Untersuchungen an der PA/PE-Folie mit und ohne Lebensmittelkontakt

Untersuchungsgegenstand	Degradationsbedingungen	chemische Analyse		physikalische Charakterisierung			
		Gesamt-migration	spez. Migration Caprolactam				
Kunststoffmaterial PA/PE-Folie	Typ 1: Langzeitlagerung dunkel, Raumtemperatur						
	Typ 2: Lagerung unter Variation der Parameter Zeit/UV- und Wärmeexposition			NIAS	FTIR	ATR-FTIR	Zugprüfung
Kunststoffmaterial PA/PE-Folie mit Lebensmittelkontakt	Typ 3: simulierter Langzeitkontakt (10 Tage) unter Variation der Parameter UV- und Wärmeexposition						

Ergebnisse dokumentiert in:	Publikation 1
	Publikation 1 und 2
	Publikation 2

3.2 Untersuchung der Migration

Im Allgemeinen unterscheidet man die Gesamtmigration und die spezifische Migration. Nachfolgend werden die Vorgehensweisen bei der Bestimmung der Gesamtmigration sowie der spezifischen Migration von Caprolactam für die Simulanzen A, B, C, D1 (siehe Kapitel 2.2.1) und destilliertes Wasser beschrieben.

3.2.1 Untersuchung der Gesamtmigration

Die Gesamtmigration, häufig auch als Globalmigration bezeichnet, bestimmt die Masse an nichtflüchtigen Bestandteilen, die aus der Folie in ein Prüflebensmittel migrieren. Es handelt sich um eine nicht-selektive Untersuchung. Beschrieben wird hier das Verfahren zur Ermittlung der Gesamtmigration durch einseitigen Kontakt. Die Oberfläche bekannter Größe (z. B. 2,5 dm²) der zu prüfenden Seite der Kunststoffolie wird in eine Migrationszelle eingebracht, mit dem ausgewählten Prüflebensmittel befüllt und anschließend bei definierten Prüfbedingungen gelagert [41].

Anstelle einer Migrationszelle kann bei siegelfähigen Folien auch ein Beutel geformt werden [42]. Die zu prüfende Seite der Folie wird gegeneinander gesiegelt, so dass der Beutel in definierter Größe mit dem Prüflebensmittel befüllt werden kann und die innenliegende Seite die Kontaktseite für das Prüflebensmittel ist.

Am Ende der Prüfdauer wird das Prüflebensmittel aus der Migrationszelle oder dem Beutel entfernt und eingedampft. Es folgt die gravimetrische Bestimmung der Masse des nichtflüchtigen Rückstands in mg je dm² Oberfläche der Kunststoffolie [41; 42]. Es ist bekannt, dass Substanzen mit einem Siedepunkt < 250 °C in der Regel nicht in der Bestimmung der Globalmigration enthalten sind, da sie während des Eindampfens teilweise bis vollständig verdampfen [43].

Für die Bestimmung der Gesamtmigration im Rahmen von Publikation I kamen beide Vorgehensweisen (Migrationszellen und Beutel) zum Einsatz. Details zur Untersuchung der Globalmigration sind im experimentellen Teil von Publikation I (Seiten 292-293) beschrieben.

3.2.2 Untersuchung der spezifischen Migration von Caprolactam

Die spezifische Migration ist gemäß DIN EN 13130-1 [44] definiert als „die Masse der in das Prüflebensmittel übergegangenen Substanzen“ gemäß angewendetem Prüfverfahren. Die Untersuchung ist selektiv in Bezug auf die zu untersuchende Substanz.

Zunächst wird ein einseitiger Kontakt zwischen der zu prüfenden Seite der Kunststoffolie und dem Prüflebensmittels hergestellt, analog zum Vorgehen zur Bestimmung der Gesamtmigration. Der Gehalt an Caprolactam im Prüflebensmittel wird im Anschluss an den Migrationsprozess gemäß DIN CEN-TS 13130-16 [45] mittels Gaschromatographie (GC) und Flammenionisationsdetektor (FID) bestimmt. Übersteigt die gemessene Menge an Caprolactam das spezifische Migrationslimit SML (T) von 15 mg/kg Lebensmittel [9], ist eine Bestätigung der Identität des Analyten und der Abwesenheit von Interferenzen gefordert. Hierzu kann entweder eine gaschromatographische Untersuchung mit einer Säule unterschiedlicher Polarität oder eine gekoppelte GC/Massenspektrometrie (MS) erfolgen [45].

Details zur Untersuchung der spezifischen Migration von Caprolactam sind im experimentellen Teil von Publikation I (Seiten 292-293) sowie in Publikation II (Kapitel 2.1) beschrieben.

3.3 Untersuchung von unbeabsichtigt eingebrachten Substanzen

Die Analytik von NIAS ist bisher weniger etabliert als die standardisierten spezifischen Migrationsuntersuchungen und die Gesamtmigration. Dennoch bietet eine zunehmende Zahl von Laboren diese Untersuchung an, teilweise auch unter akkreditierten Bedingungen. Man unterscheidet dabei die zielgerichtete Untersuchung von vorhersagbaren NIAS und die nicht-zielgerichtete Analyse oder ein Screening auf im Wesentlichen unbekannte nicht-vorhersehbare NIAS [11]. Die Untersuchung auf NIAS kann nach Extraktion einer Polymerprobe durchgeführt werden, oder auch nach dem Migrationsprozess an einer Lebensmittelsimulanz. Eine Extraktion kann nützlich sein, um z. B. eine Konzentrierung zu erreichen, damit einhergehend können allerdings je nach Extraktionsmittel auch Substanzen diskriminiert werden.

Es stehen verschiedene Untersuchungsmethoden zur Verfügung, und in der Regel müssen mehrere angewendet werden, um ein umfassendes Bild der NIAS in der Probe zu erhalten. Nach Extraktion oder Migration wird die Probe mittels Gaschromatographie (GC) oder Flüssigchromatographie (LC) getrennt und im weiteren Verlauf über Massenspektrometer (MS), Flammenionisation, UV oder Fluoreszenz detektiert [10].

Mit den NIAS-Untersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, wurde ein externes akkreditiertes Labor beauftragt. Zwei Proben wurden untersucht: Eine nicht-exponierte Vergleichsprobe der PA/PE-Folie und eine Probe dieser PA/PE-Folie, welche 39 Tage UV-/wärmeexponiert wurde. Beide Kunststoffproben wurden getrennt voneinander für 2 Stunden bei 60 °C im Ultraschallbad mit Acetonitril extrahiert. Anschließend wurde für beide Extrakte ein NIAS-Screening mittels LC-QTOF-MS, GC-QTOF-MS/FID und Headspace GC-MS durchgeführt (weitere Details siehe Publikation II, Kapitel 2.4).

3.4 Infrarot-Spektroskopie an Kunststofffolien

Für Kunststoffe und Additive dient die IR-Spektroskopie aufgrund ihrer Anwenderfreundlichkeit und vergleichsweise geringer Kosten als klassische Analyseverfahren. Sowohl qualitative als auch quantitative Analysen von Kunststofffolien sind möglich. So können beispielsweise unbekannte Polymere analysiert werden, Polymer-Zusammensetzungen bestimmt oder der Ordnungszustand (kristalline Phase/amorphe Phase) eines Polymers beschrieben werden. Analytische Anwendung findet die IR-Spektroskopie aber auch bei der Untersuchung chemisch-physikalischer Prozesse wie Oxidations- und Abbauvorgängen [20; 46].

Unter Absorption eines IR-quants werden Molekülschwingungen und -rotationen angeregt und ein gegebenes Molekül geht von einem diskreten Zustand in einen höher angeregten diskreten

Zustand über, sofern die Resonanzbedingung erfüllt ist. Anhand der resultierenden Spektren lässt sich der Energieunterschied dieser Zustände ermitteln. Man unterscheidet drei Teilbereiche der IR-Strahlung: nahes IR (NIR) im Bereich von 12500-4000 cm^{-1} , mittleres IR (MIR) im Bereich von 4000-400 cm^{-1} und fernes IR (FIR) bei 400-10 cm^{-1} [47]. Der Energieinhalt eines Quants sinkt in dieser Abfolge ab und je nach Teilbereich sind unterschiedliche Schwingungsformen dominant. Im MIR-Bereich werden die Grundschrwingungen der Moleküle angeregt, während im NIR-Bereich Obertöne und im Bereich des FIR Gerüstschrwingungen angeregt werden [47]. Die eigentliche Polymeranalytik spielt sich im MIR-Bereich ab [20] und wurde daher für die IR-spektroskopischen Untersuchungen in Publikation II betrachtet. Charakteristische IR-Banden für PA und PE sind in Publikation II beschrieben. Die Banden des gesamten verwendeten Spektrums werden mittels Fourier-Transformation (FT) aus einem Interferogramm, einer Überlagerung aller im Spektrum auftretenden Wellenlängen, ermittelt, die im Rahmen dieser Arbeit in Transmission durchgeführt wurde. Spektralbereiche, die gegenüber den Vergleichsproben Veränderungen in den Transmissionseigenschaften oder vollständige Absorption zeigten, wurden darüber hinaus im Modus der abgeschwächten Totalreflexion (engl. attenuated total reflection, ATR) untersucht. Mittels ATR-IR können besonders oberflächensensitive Untersuchungen durchgeführt werden. Ein typisch kristalliner Wellenleiter führt dabei IR-Strahlung in Totalreflexion, trotz der es nahe seiner Oberfläche zu einem evaneszenten Feld kommt. Teilweise Absorption dieses evaneszenten IR-Feldes durch eine in Kontakt gebrachte Probe senkt die im Wellenleiter geführte IR-Intensität und kann so detektiert werden. ATR-IR ist eine Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung von Oberflächen und hat eine Eindringtiefe von ungefähr 1 μm [48].

Für die Untersuchungen der PA/PE-Folie RM WS F 11 wurde ein *Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR System* mittels der Software *Spectrum v 5.0.1* verwendet. Die Untersuchungen der Folie RM CP B F 18 wurden mit einem *Perkin Elmer Spectrum Two FT-IR Spectrometer* unter Verwendung der *Spectrum 10 software* durchgeführt. Details der Durchführung sind in Publikation II (Kapitel 2.2) beschrieben.

3.5. Mechanische Eigenschaften: Zugversuch

Der Zugversuch ist die bekannteste Methode zur Bestimmung mechanischer Eigenschaften von Werkstoffen und wird in der Normreihe ISO 527 beschrieben. Ein Prüfkörper, hier eine Folie wird bis zum Reißen verstreckt. Die Messergebnisse des Zugversuchs werden von der Prüfmaschine in einem Kraft-Weg-Diagramm registriert. Durch die Normierung auf den Probenquerschnitt A_0 , bzw. die Länge l_0 des ursprünglichen Probekörpers ergibt sich das sogenannte Spannungs-Dehnungs-Diagramm wie beispielhaft in **Abb. 4** gezeigt [49].

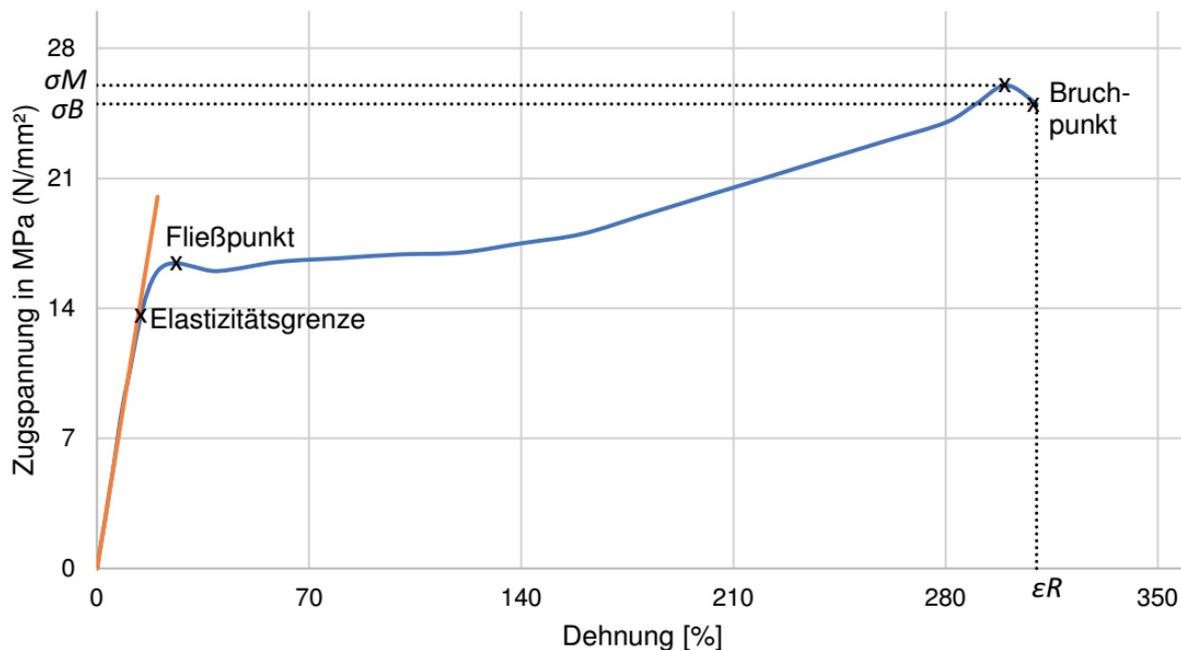


Abb 4: Schematische Darstellung eines Spannungs-Dehnungs-Diagramms.

Dieses Spannungs-Dehnungs-Diagramm erlaubt neben der Ermittlung von Reißfestigkeit und Reißdehnung auch die Bestimmung weiterer mechanischer Merkmale. Der durch den Punkt 0 und die Elastizitätsgrenze gekennzeichnete Bereich ist linear. In diesem Bereich ist die Dehnung reversibel, bei Entlastung nehmen die Proben wieder ihre ursprüngliche Form an [50]. Hier gilt das *Hookesche Gesetz*. Es stellt den linearen Zusammenhang zwischen Elastizitätsmodul (E-Modul), Spannung und Dehnung dar [51]. Zu einer irreversiblen Formveränderung der Proben kommt es oberhalb der Elastizitätsgrenze. Über dem Fließpunkt brechen bei zähen Materialien die van-der-Waals-Bindungen [50]. Dies äußert sich in der Einschnürung des Probekörpers. Der Punkt σ_M beschreibt die maximale Zugspannung, die während des Versuchs aufgezeichnet wird. Bei weiterer Dehnung reißt oder bricht das Material am Bruchpunkt. Den Punkt σ_B bezeichnet man als Reißfestigkeit und Punkt ϵ_R als Reißdehnung [50].

Die mechanischen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden an einer Zugprüfmaschine des Typs *Zwick Roell Z 0.5* durchgeführt und sind in Publikation II (Kapitel 2.3) beschrieben.

Die Degradation von Kunststofffolien beeinflusst nicht alle mechanischen Eigenschaften in gleichem Ausmaß. Begründet durch die zunehmende Versprödung der das Kunststoffmaterial während der Degradation unterliegt, reagiert die Reißdehnung besonders empfindlich auf Degradationsprozesse [52]. Aus diesem Grund wurden die Kenngrößen Reißfestigkeit und Reißdehnung genauer untersucht, um die mechanische Stabilität unter extremen Lagerbedingungen beurteilen zu können. Allerdings erfolgte bereits nach zwei Tagen simultaner UV-/Wärmeexposition unter Spannung von 25-30 N/mm² eine Delamination der Folie in die beiden Bestandteile PA und PE. Um die mechanischen Kenngrößen Reißfestigkeit und Reißdehnung für die PA/PE-Folie charakterisieren zu können, hätte sie bis zum Reißen gedehnt werden müssen. Die nachlassende Verbundhaftung zwischen der PA- und der PE-Seite ließ dies aber nicht zu.

3.6 Bedeutung von Ringversuchen zur Charakterisierung von Materialeigenschaften

Ein Teil der Untersuchungen dieser Arbeit wurde im Rahmen von Ringversuchen durchgeführt. Als Ringversuch bezeichnet man „die Organisation, Durchführung und Auswertung von Prüfungen an gleichen oder ähnlichen Prüfobjekten durch zwei oder mehr Laboratorien unter vorgegebenen Bedingungen“ [53]. Es gibt verschiedene Ringversuchstypen. Die Ringversuchsergebnisse, die für diese Arbeit genutzt wurden, folgen dem sogenannten Ringversuchstyp 3.b): „Interlaboratory testing scheme“ [54]. Weitere Details zum Ringversuchstyp sind in Publikation I (Seiten 292-293) und Publikation II (Kapitel 2.1) aufgeführt.

Neben der Leistungsbewertung der Labore, die hier nicht relevant ist, werden wertvolle Informationen über die Qualität des verwendeten Untersuchungsverfahrens und quantitative Probenparameter gewonnen, die eine Charakterisierung der Materialeigenschaften ermöglicht. Sinnvoll ist die Charakterisierung der Materialeigenschaften über Ringversuche für etablierte Routineverfahren, deren Vorgehen im besten Fall normativ verankert ist, wie in Bezug auf die Gesamtmigration und die spezifische Migration von Caprolactam. Die Untersuchungen im Rahmen der Ringversuche wurden von erfahrenen und zum großen Teil akkreditierten Laboren durchgeführt. Der jeweils ermittelte beste Schätzwert für den wahren Wert (m_{best}) und die Standardabweichung s_{best} sowie die Unsicherheit (95,5%) von m_{best} sind somit Ergebnis der statistischen Auswertung von $n = 4$ bis 33 Laborergebnissen. Die genaue Anzahl an Werten

n , die für die Ermittlung des jeweiligen m_{best} und der Streumaße herangezogen wurden, können den Publikationen I und II entnommen werden. Dieses Vorgehen bietet für die wissenschaftliche Arbeit große Vorteile durch abgesicherte Ergebnisse:

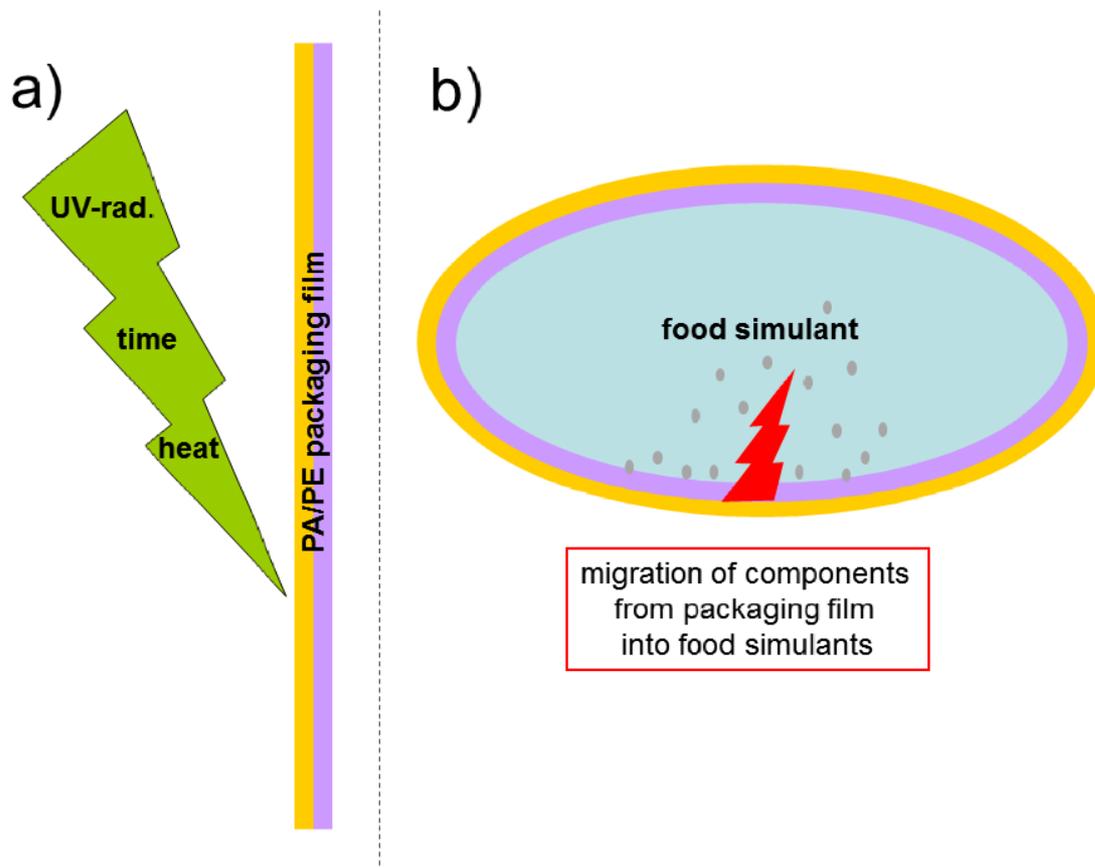
- m_{best} ist ein Konsenswert von mehreren bis vielen Laboren, die die jeweilige Untersuchung routinemäßig durchführen.
- Dadurch wird eine hohe Verlässlichkeit von m_{best} und den ermittelten Streumaßen erzielt.
- Es ist gewährleistet, dass die Untersuchung auch von weiteren Laboren mit vergleichbarem Ergebnis durchgeführt werden kann. Die Ergebnisse sind somit in hohem Maße reproduzierbar.

4. Publikationen

4.1 Publikation I: Migration characteristics under long-term storage and a combination of UV and heat exposure of poly(amide)/poly(ethylene) composite films for food packaging

Funk, M.; Schlettwein, D.; Leist, U. Migration characteristics under long-term storage and a combination of UV and heat exposure of poly(amide)/poly(ethylene) composite films for food packaging. *Packaging Technology and Science* 2016, 29, 289-302.

DOI: 10.1002/pts.2204



In Publikation I wurde die Gesamtmigrationsrate der PA/PE-Verbundfolie unter Langzeitlagerbedingungen untersucht. Über die Lagerdauer von 40 Monaten ist eine klare Tendenz zur Abnahme der Gesamtmigration zu verzeichnen. Dies bedeutet, dass die Materialeigenschaften bezüglich der Gesamtmigration dieser Folie während der Lagerdauer von 40 Monaten erhalten bleiben und sich hinsichtlich des Gesamtmigrationspotentials sogar verbessern.

Zusätzlich wurde in Publikation I das Migrationsverhalten unter einer Kombination von UV- und Wärmeexposition bei gleichzeitigem Lebensmittelkontakt untersucht. Eine signifikante Erhöhung der Gesamtmigrationsrate unter gleichzeitigem UV-/Wärmeeinfluss von 36,8 % im Vergleich zu den standardisierten Migrationsbedingungen von 10 Tagen bei 40 °C wurde beobachtet. Dieses Ergebnis deutet bereits darauf hin, dass unter UV-/Wärmeeinfluss zusätzliche Substanzen in das Lebensmittel migrieren könnten, die unter Standardprüfbedingungen keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielen. Ebenfalls untersucht wurde die spezifische Migration von Caprolactam unter simultanem UV-/Wärmeeinfluss bei gleichzeitigem Lebensmittelkontakt. Im Vergleich zu den standardisierten Migrationsbedingungen zeigt sich unter UV-/Wärmeeinfluss eine etwas geringere Caprolactamkonzentration, allerdings war kein signifikant unterschiedliches Migrationsverhalten im Vergleich zu den standardisierten Migrationsbedingungen feststellbar.

Packaging Technology and Science

An International Journal

PACKAGING TECHNOLOGY AND SCIENCE

Packag. Technol. Sci. 2016; **29**: 289–302

Published online 4 April 2016 in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com) DOI: 10.1002/pts.2204

Migration Characteristics under Long-term Storage and a Combination of UV and Heat Exposure of Poly(Amide)/Poly(Ethylene) Composite Films for Food Packaging

By Milena Funk,^{1,2} Derck Schlettwein^{2*} and Ulrich Leist¹

¹German Reference Office for Proficiency Testing and Reference Materials (DRRR GmbH), Bodmanstraße 4, D-87435, Kempten, Germany

²Institute of Applied Physics and Laboratory of Materials Research (LaMa), Justus-Liebig University Giessen, Heinrich-Buff-Ring 16, D-35392, Giessen, Germany

The migration behaviour of polymer films in contact with food simulants is of high importance in terms of consumer protection. Legal regulations require compliance with specific and overall migration limits that are tested by standardized testing conditions. The testing of a polymer film generally takes place shortly after the manufacturing process and decides about the conformity or non-conformity of the polymer film with the legal requirements. For film and food producers as well as for end users, it is of great interest that the conformity of a film is ensured over its complete lifetime and that environmental influences do not affect the migration behaviour inadequately. In this work, we have investigated (I) the long-term storage behaviour of a poly(amide)/poly(ethylene) film over a storage period of 40 months with respect to the overall migration rate. This rate is decreasing over the storage period for the chosen food simulant. This means that the material characteristics concerning the overall migration of the poly(amide)/poly(ethylene) film were preserved over the lifetime of the film and even improved with regard to the overall migration potential. Additionally, (II) the migration behaviour was investigated under a combination of ultraviolet and heat exposure. A significant increase in the overall migration rate of 36.8% compared with the standardized migration conditions of 10 days at 40°C was observed. The specific migration of caprolactam, however, did not show a significantly different migration behaviour compared with the standardized migration conditions.

Received 11 August 2015; Revised 22 December 2015; Accepted 2 March 2016

KEY WORDS: migration; long-term storage; UV; caprolactam; food packaging

INTRODUCTION

Plastics are used in various industrial sectors, and they serve as packaging materials. According to a study by PlasticsEurope,¹ the plastics demand in Europe in 2013 amounted to 46.3 million tons, whereof packaging applications were the largest application sector in Europe for the plastics industry with a market share of 39.6%. If polymer films are used as packaging, they serve to keep the product properties and as protection against environmental effects. This is of particular importance for food-stuffs packed in polymer films. It is essential that the protection of the food is ensured to avoid that the product comes into contact with harmful environmental influences. Packing materials, not suitable for the respective application, might result in an unacceptable change of the packed goods and therefore to spoilage of the product or, even worse, to health risks of consumers. According to Regulation (EC)

* Correspondence to: Derck Schlettwein, Institute of Applied Physics and Laboratory of Materials Research (LaMa), Justus-Liebig University Giessen, Heinrich-Buff-Ring 16, D-35392 Giessen, Germany.
E-mail: schlettwein@uni-giessen.de

no. 1935/2004² article 3, materials and articles 'intended to come into contact directly or indirectly with food must be sufficiently inert to preclude substances from being transferred to food in quantities large enough to endanger human health or to bring about an unacceptable change in the composition of the food or a deterioration in its organoleptic properties'.

The plastic packaging itself is in constant contact with the environment over its complete lifetime, already during its production, during storage of the polymer film itself between production and application and during usage of the film as packaging material. On the one hand, the film undergoes a natural ageing process between production and disposal and on the other hand, depending on the respective environmental influence the ageing process may be accelerated: both can result in changes of the chemical and physical–mechanical properties of a polymer film.³ There are several environmental influences that can cause polymer degradation: heat that can lead to thermal degradation, light can lead to photooxidation reactions, ionizing radiation leading to radiodegradation, and mechanical action or even biodegradation can take place induced by fungi or bacteria, for example.⁴

One ubiquitous environmental influence is illumination by light. It is well known that especially ultraviolet (UV) light can lead to chemical and physical–mechanical degradation processes in polymers that influences the properties of the packaging material.³ On the one hand, this can result in inadequate protection of the foodstuff against environmental effects, and on the other hand, this can lead to undesired changes in the foodstuff caused by the packaging material itself. Foodstuffs and therefore the packaging material can come into contact with UV light during outdoor activities or display of goods in front of shops. Further, UV light can even be present in enclosed areas because some fluorescent bulbs or tubes can emit UV radiation, in some cases, even allowing conversion of O₂ to ozone in air. Such lamps are commonly used, for example, in supermarkets and also in the warehouses where plastic films are stored between production and application as packaging material. The mechanical degradation of polymer films under UV radiation and ozone treatment is well documented as reviewed, for example, by Ozon and Floros.⁵ Cheneler and Bowen³ published a review paper dealing with the current state of research concerning the physical degradation of polymer films under consideration of photon interactions due to UV irradiation. When dealing with chemical degradation of polymer packaging, aside from altered mechanical properties, the migration behaviour is of particular interest. Migration of many relevant chemical substances from the packaging material into the food is regulated according to EU Regulation 10/2011⁶ and has become of major, even public interest, e.g. following reports of bisphenol A, having migrated from polycarbonate baby bottles into infant milk formula.⁷

Only a few publications are dealing with the stability of the migration behaviour of polymer films. But with regard to consumer protection, this seems to be of great importance: end users, for example, buy poly(amide)/poly(ethylene) (PA/PE) plastic vacuum bags for long-term storage in the freezer as well as for boil-in-bag applications and use one by one over months or even years until all bags are used. Within this context, the influence of degradation on the migration rate becomes of interest in terms of consumer protection. Stoffers *et al.*⁸ monitored the stability of different migrants in polymers over 12 months applying different storage temperatures in the context of material characterization. Instabilities were observed for a poly(propylene) (PP) film, but the findings were not documented in detail. Lund *et al.*⁹ reported results of stability tests in the context of reference material characterization for the overall migration from a coextrudate consisting of linear low density polyethylene (LLDPE) and polyethylene (PE) modified with ethylene methacrylate (EMA) into olive oil and isooctane. The authors found the material to be stable over 45 month storage under ambient temperature in the dark. To the best of our knowledge, there are no studies dealing with the overall migration behaviour of PA/PE films for different food simulants over a long storage period.

As a chemical of special interests, because of its use in polymer preparation and because of its known toxicity, the specific migration rate of caprolactam under UV/heat exposure in direct contact with food simulant is of particular importance. In this context, the effects of different food processing techniques and their impact on the packaging materials were investigated by many authors. Bhunia *et al.*¹⁰ found out for different types of polymers that in general, migration of compounds is higher for extended contact periods and that microwave heating causes less overall migration compared with conventional heating. According to Guillard *et al.*,¹¹ the migration properties of polymer films under UV and ozone treatment were considered mainly with respect to chemical species that formed as by-products during degradation process of the polymer or of polymer additives. According to

Steiner,¹² degradation of LDPE and LDPE additives results in formation of new species like phthalic esters, alkanes, alkenes, ketones and peroxides due to oxidation reactions as a result of sterilization with ozone. In comparison, photooxidation seems to provide more extensive oxidation of surfaces compared with the effect of ozone.¹³ Single substances like bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) show a decreased level of migration as a consequence of UV irradiation.¹⁴ The number of studies dealing with the migration behaviour under UV influence excluding ozone exposition is low, and to the best of our knowledge, there are no studies available of the overall migration and the caprolactam migration under UV/heat exposition for an extended period of several days.

In this paper, two of these major issues are tackled: data of a long-term study over a period of 40 months show the influence of the natural degradation process of a PA/PE film on the overall migration rate. Referring to this data, it will be discussed to which extent the migration behaviour might affect the adequate use of the packaging material after several years of storage. As a second objective, this paper deals with the overall migration as well as caprolactam migration of a PA/PE film under UV and heat exposure.

MATERIALS AND METHODS

To gain statistical evidence, the samples were examined by experienced and, to a large extent, accredited laboratories. The examinations were carried out in the framework of several proficiency testing (PT) schemes. The statistical evaluation was performed at the German Reference Office for Proficiency Testing and Reference Materials (DRRR GmbH), located in Kempten. The DRRR GmbH is accredited according to DIN EN ISO/IEC 17043:2010¹⁵ for the statistical evaluation of datasets generated within the scope of PT schemes.

Sample material

In 2009, a PA/PE-film (80 µm PA; 120 µm PE) was obtained from a commercial packaging manufacturer to carry out the long-term study for the overall migration behaviour between the years 2010–2013. This film is coded RM-WS F 1. A second PA/PE film with the same formulation and parameters (80 µm PA; 120 µm PE) was obtained in 2014 to carry out the migration investigations under UV radiation. This film is coded RM-WS F 11. The films were produced in a cast film extrusion process in which the connection of PE to PA was established by liquid PE and a primer. The films are routinely used in vacuum packaging of various foodstuffs like fresh meat, hard sausage, smoked fish or hard cheese.

Between the times of testing the films were stored in the dark at room temperature.

Homogeneity testing according to BCR/48/93¹⁶ was carried out for the film RM-WS F 1 in the year 2009. Ten single determinations of randomly selected samples were determined for the specific migration of caprolactam (food simulants ethanol 95% and acetic acid 3%) and for the overall migration (food simulant acetic acid 3%). According to BCR/48/93,¹⁶ this procedure estimates the total homogeneity, which combines the analytical homogeneity and the material homogeneity. According to BCR/48/93, the analytical homogeneity is calculated from 10 determinations out of one sample. Due to the nature of the samples, the analytical homogeneity was not determined separately because the sample requirements for the migration testing did not allow to take 10 subsamples out of one sample that were still big enough to carry out a regular testing. For the specific migration of caprolactam, a standard deviation for the total homogeneity s_{all} of 0.29 mg/dm² for acetic acid 3% and 0.39 mg/dm² for ethanol 95% was calculated. The standard deviation for the total homogeneity for the overall migration testing was determined with $s_{all}=0.81$ mg/dm². To check whether the material shows a sufficient homogeneity, the determined standard deviations s_{all} were compared with a test statistic. The test statistic contained all standard deviations of previously run PT rounds with the same type of material. An average standard deviation was calculated representing the standard behaviour in different PT rounds over time. The samples were classified as homogenous if the standard deviation s_{all} of the tested material was smaller than 30% of the corresponding average standard deviation. Homogeneity for the material RM-WS F 1 was, thereby, confirmed. Because RM-WS F 11 was produced in the exact same manner, the same homogeneity can be assumed as found for RM-WS F 1.

Migration testing under long-term storage

For the 40 month study about the long-term migration behaviour concerning the overall migration rate testing conditions of 10 days at 40°C was chosen to simulate a long-term contact according to directives 85/572/EEC¹⁷ and 82/711/EEC.¹⁸ Because this work started in the year 2009, contact conditions and food simulants were chosen according to those directives rather than EU Regulation 10/2011,⁶ which became effective in 2011 only. At annual intervals, PT schemes were carried out with sample material from the same film reel under comparable testing conditions to estimate the migration behaviour of the film concerning the overall migration over a probable duration of life. Because plastic bags that are bought by end users do not have an expiry date, one must assume that a long storage time can be applied. In the worst case, a unit will be stored over several years.

The PA part of the plastic film was chosen as the contact side with the food simulant despite reversed use in food packaging in order to better assess the long-term migration behaviour of the film because the proportion of substances migrating from the PA part is higher than that from the PE part of the film. With this model approach, general effects of the present test conditions concerning the migration behaviour were investigated. PA films are also used in direct food contact: for example, as sausage casings and bags to boil, microwave or roast foods.¹⁹ Furthermore, kitchen utensils like spoons, whisks and turners are often made of PA.²⁰

The PT schemes were designed according to the so-called PT type 3.b²¹: randomly selected samples that derive from the same homogeneous bulk material were distributed simultaneously to the participating laboratories for concurrent measurement. The participants were asked to test the migration behaviour by one-sided contact of the provided sample material into the food simulants ethanol 10%, ethanol 50%, ethanol 95%, acetic acid 3% and distilled water. A double determination for each food simulant was requested. The examinations within the PT schemes were performed by a method of choice by the participating laboratories under consideration of the testing conditions already mentioned. The results had to be submitted until an announced deadline in the unit [mg/dm²]. After reception, the results were statistically evaluated. In the years 2010 and 2012, all examination methods were included in the statistical evaluation. In the other years, only those results were used to determine the best estimate for the true value that were examined with a cell according to EN 1186-5.²²

Details of the PT schemes can be obtained by DRRR under the following designations: RVEP 0988, RVEP 10153, RVEP 11231, RVEP 12317 and RVEP 14560.

Migration testing under ultraviolet/heat exposition

Overall migration and the specific migration of caprolactam under UV/heat-radiation were determined by one-sided contact of the PA part to the food simulant: distilled water. Both inspections were carried out with the same commercial sample material, a PA/PE film. Pouches were formed with the PA part as the contact layer and PE as the outer layer in contact with the environmental influences. The sample preparation was performed according to EN 1186-7²³ in the laboratory of the DRRR GmbH. The contact area was estimated by geometrical calculation. The UV/heat exposition was run in the laboratory of the DRRR GmbH under conditions simulating practical use, and a day-night rhythm was established during the duration of exposition.

For the determination of the overall migration, two different migration conditions were realized in Treatment 1 (10 days each of 10 h at 48–50°C without UV radiation and 14 h without UV radiation at ambient temperature) and Treatment 2 (10 days each of 10 h at 60°C under UV radiation and 14 h without UV radiation at ambient temperature). As procedural blanks, the food simulant was filled into conical glass flasks with glass stopper and stored under the same conditions as the samples under Treatment 2 to check for contamination. For the determination of the specific migration of caprolactam, only Treatment 2 was realized, and procedural blanks were obtained. After completion of the exposure duration of 10 days, the food simulant was taken from the pouches and filled into amber glass bottles, sealed tightly, and stored at +6–8°C until examination.

The overall migration and the specific migration of caprolactam of these samples were measured in the framework of several PT schemes designed again according to PT type 3.b.²¹ For this purpose, the

participating laboratories, accredited to a large extent, received the exposed and afterwards bottled distilled water with the task to determine the overall migration as well as the specific migration of caprolactam into the distilled water. Which sample was received by a laboratory was selected according to the principle of random sampling. For comparison purposes, participating laboratories additionally received the above mentioned pristine PA/PE film (RM-WS F 11) to perform the migration testing for 10 days at 40°C and to determine the overall migration as well as the specific migration of caprolactam into distilled water as food simulant, according to the procedure described in the long-term storage section.

The examinations themselves were performed by a method of choice by the participating laboratories. For the determination of the overall migration of the exposed and afterwards bottled distilled water, a single determination was requested. For the determination of the specific migration of caprolactam, a double determination had to be carried out. The results were submitted until an announced deadline in the unit [mg/kg] and, after reception of results standardized to [mg/dm²] with regard to the corresponding film contact area. After that the results were statistically evaluated, to compare the migration results determined under UV/heat exposure as well as for the pristine film, all examination methods were included in the statistical evaluation.

Details of the PT schemes can be obtained by DRRR under the following designations: RVEP 14555, RVEP 14556 and RVEP 14560.

Reagents

The distilled water that was used as food simulant for the UV/heat experiment was bought from Carl Roth (article no. 3478). For the migration tests by the participating laboratories as part of the PT, the use of proper reagents was part of the participant's responsibility.

Apparatus ultraviolet/heat radiation

An ULTRA-VITALUX lamp manufactured by OSRAM (Munich, Germany) was used because of its sun-like radiation spectrum. Ozone is not emitted. The output of this lamp in the configuration used (distance between lamp and sample about 50 cm) is 1.8 W/m² at 280–315 nm (ultraviolet B), 11.0 W/m² at 315–400 nm (ultraviolet A) and 39.0 W/m² in the range of the visible light between 380–780 nm.²⁴ The temperature was set to 60°C by the use of the control thermostat TR2 manufactured by IMIT (Castelletto Ticino, Italy) and controlled by a digital thermometer.

Statistics of evaluation

The evaluation of the results submitted by the laboratories was performed according to four statistical methods in compliance with ISO 13528:2015,²⁵ namely, sensible statistics (mean and standard deviation), sensible statistics with outlier elimination according to Grubbs (DIN ISO 5725-2:2002²⁶), robust statistics (Hampel estimator, *Q*-method) and robust statistics (median, median absolute deviation (MAD)). The use of four statistical methods is based on the fact that the ideal dataset and therefore the ideal statistical evaluation do not exist. In addition to the statistical evaluations, a χ^2 goodness-of-fit test²⁷ was implemented and applied. If this value is greater than 7.82, the dataset cannot be recognized as normal distributed (probability *p* of 95%), and the associated statistical method is not representative for the corresponding dataset. The limit value of 7.82 is derived from the χ^2 distribution and was calculated with a common spreadsheet programme under the conditions of *p*=95%, degrees of freedom=3. When the different statistical methods failed, the median and MAD will be used to define the best estimate because they do not require a recognizable normal distribution. The presentation of all results includes the statistical characteristic values that were generated in the context of the data evaluation and used to define the best estimate for the true value (*mbest*) of the corresponding dataset. The corresponding uncertainty *u* describes the confidence interval (probability of 95.5%) around the best estimate for the true value and is calculated according to the following Equation (1)²⁵:

$$u(95.5\%) = (s \cdot t) / \sqrt{n}$$

s = standard deviation
 t = student factor
 n = number of element of a data set

(1)

For the comparison of two datasets, the standard deviation multiplied with the coverage factor $k=1$ (for $p=68.3\%$) is applied. A significant difference between the two datasets is only accepted if the standard deviations around the corresponding mean values overlap.

RESULTS AND DISCUSSION

Long-term monitoring of overall migration rate

The overall migration of constituents of the PA/PE film into different food simulants was examined annually for a period of 40 months. The results (Figure 1) should well allow to assess the long-term degradation of a film in terms of changes in the migration rate. The overall migration results for the film RM-WS F 1 are plotted up to an age of the film of 40 months (1201 days). Furthermore, the results for the film RM-WS F 11 are plotted in the figure as well, showing the results for the overall migration that were determined in the year 2014. Both films revealed quite similar migration characteristics pointing at the reproducibility of film preparation, storage and sample preparation. One can see that the overall migration from the film RM-WS F 1 after 299 days was almost identical to that of the film RM-WS F 11 obtained after 299 days. This shows that reproducible degradation processes take place and the ongoing chemical degradation concerning the overall migration behaviour can be predicted. Only the results for the food simulant ethanol 10% are slightly higher (+0.66 mg/dm²) for the film RM-WS F 11 than the estimated result at the same age for the film RM-WS F 1. Taking into account the standard deviations ($k=1$, $p=68.3\%$) of both best estimates for the true values (Table 1), however, the results are not significantly different.

The overall migration rate decreased over the years indicating that constituents of the films present following their production represent the most relevant migrating species. This could be the result of a slow post-crystallization process that can occur in semicrystalline plastics. Even at room temperature, this can lead to an increased degree of crystallization.²⁸ Because migration occurs faster in amorphous regions,²⁹ a decreasing migration could be the result of such increased crystallinity. Another possible explanation for the decreasing overall migration could be that faster components of the film are diffusing out during storage. This would lead to a lower concentration of migrating substances in the film and, hence, lower values of overall migration following storage.

The statistical data of the evaluations carried out in the context of the long-term study are summarized in Table 1. It can be observed that the results for the overall migration for the food simulants 50% ethanol and 95% ethanol are comparably high at the beginning of the investigations, in contrast to the

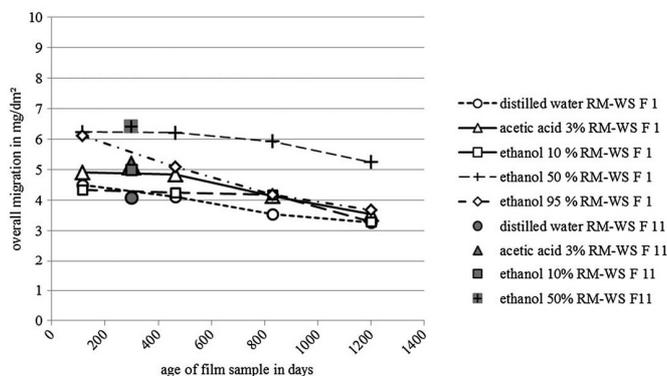


Figure 1. Overall migration of a poly(amide)/poly(ethylene) film into different food simulants over 40 months.

Table 1. Summary of the statistical data for the overall migration measurements obtained from the long-term monitoring after storage of the poly(amide)/poly(ethylene) films RM-WS F I and RM-WS F II in the dark at room temperature

Food simulant (year of testing, sample material)	Best estimate for the true value (<i>mbest</i>) [mg/dm ²]	Standard deviation of the best estimate for the true value (<i>sbest</i>) [mg/dm ²]	Uncertainty of the best estimate for the true value (95.5%) [mg/dm ²]	Number of values (<i>n</i>)	Applied statistics	Corresponding χ^2 -value
Distilled water (2010, RM-WS F I)	4.50	0.86	0.72	8	Sensible statistics with outlier elimination	0.7
Distilled water (2011, RM-WS F I)	4.12	0.89	0.75	8	Sensible statistics with outlier elimination	1.96
Distilled water (2012, RM-WS F I)	3.55	0.89	0.52	14	Sensible statistics with outlier elimination	0.43
Distilled water (2013, RM-WS F I)	3.27	0.59	0.38	12	Sensible statistics with outlier elimination	0.01
Distilled water (2014, RM-WS F I)	4.01	1.16	0.67	14	Sensible statistics with outlier elimination	0.06
Acetic acid 3% (2010, RM-WS F I)	4.90	0.30	0.60	9	Robust (median, median absolute deviation (MAD))	-
Acetic acid 3% (2011, RM-WS F I)	4.85	2.16	1.25	14	Sensible statistics, all values	1.27
Acetic acid 3% (2012, RM-WS F I)	4.13	1.65	0.82	18	Sensible statistics, all values	0.35
Acetic acid 3% (2013, RM-WS F I)	3.55	1.64	0.84	17	Sensible statistics, all values	1.36
Acetic acid 3% (2014, RM-WS F I)	5.13	1.27	0.45	33	Sensible statistics with outlier elimination	4.83
Ethanol 10% (2010, RM-WS F I)	4.34	0.42	0.39	7	Sensible statistics with outlier elimination	0.24
Ethanol 10% (2011, RM-WS F I)	4.24	1.26	0.85	11	Sensible statistics, all values	2.52
Ethanol 10% (2012, RM-WS F I)	4.17	1.12	0.62	15	Sensible statistics with outlier elimination	0.57
Ethanol 10% (2013, RM-WS F I)	3.28	1.29	0.69	16	Sensible statistics with outlier elimination	2.49
Ethanol 10% (2014, RM-WS F I)	5.00	1.02	0.49	19	Sensible statistics with outlier elimination	0.70
Ethanol 50% (2010, RM-WS F I)	6.24	0.72	0.67	7	Sensible statistics with outlier elimination	0.24
Ethanol 50% (2011, RM-WS F I)	6.21	3.10	2.09	11	Robust	0.92
Ethanol 50% (2012, RM-WS F I)	5.93	1.42	0.79	15	Sensible statistics with outlier elimination	1.79
Ethanol 50% (2013, RM-WS F I)	5.24	1.74	0.89	17	Robust	0.23
Ethanol 50% (2014, RM-WS F I)	6.41	0.90	0.46	17	Sensible statistics with outlier elimination	5.06
Ethanol 95% (2010, RM-WS F I)	6.12	1.51	1.40	7	Sensible statistics with outlier elimination	0.24
Ethanol 95% (2011, RM-WS F I)	5.08	1.49	1.15	9	Sensible statistics with outlier elimination	0.54
Ethanol 95% (2012, RM-WS F I)	4.19	2.05	1.05	17	Sensible statistics, all values	1.30
Ethanol 95% (2013, RM-WS F I)	3.67	0.94	0.57	13	Sensible statistics with outlier elimination	0.96
Ethanol 95% (2014, RM-WS F I)	No examination carried out for ethanol 95%					

other food simulants. While the results of all food simulants do not show significantly different values in the context of their corresponding standard deviations ($k=1$, $p=68.3\%$) in the further course, a higher level was consistently obtained for ethanol 50%. It is well known that aqueous/ethanolic simulants are worst case simulants for the migration of typical cyclic oligomers from PA due to the polar character.³⁰ Additionally, it is known that water can penetrate into the polyamide because of its hydrophilic character and can cause a swelling of the polymer.³¹ The food simulant 50% ethanol seems to be the most efficient extracting agent for this type of film. This could be explained by the fact that this simulant is aqueous and ethanolic in equal shares: in addition to the migration of polar substances, a mobilization of non-polar migrants can be considered to be likely caused by the ethanol. This assumption is supported by the results of Heimrich *et al.*³⁰: the absolute proportion of cyclic oligomers migrating decreased from distilled water to 50% ethanol to 95% ethanol, and also, the relative share of cyclic oligomers decreased compared with the total overall migration result for the corresponding food simulant. The proportion of other substances than the polar cyclic oligomers increased. However, even for 50% ethanol, a decrease in the overall migration rate was observed.

These results show that, under the provision of proper storage conditions, the material characteristics of PA/PE films concerning their overall migration properties are preserved for several years or appear even improved because the migration rates decrease with prolonged storage time that is of significant importance for the packaging industry.

Migration from the poly(amide)/poly(ethylene) films into simulants during ultraviolet/heat exposition

In the following section, the migration results of the UV/heat exposition of the PA/PE film are presented. The statistical data are summarized in Table 2. These results allow to assess the question to what extent the UV/heat exposure of the packaging film leads to a change in the migration rate under an extended period of exposure for 10 days.

The results of overall migration under UV/heat exposition are summarized in Figure 2. The best estimates for the true value ($mbest$) for the different migration conditions as well as the corresponding interval of the standard deviation ($k=1$, $p=68.3\%$) are presented (indicated by vertical dashed lines). The single laboratory data that were available for the statistical evaluation are presented in the figure as well. For the determination of the overall migration by standard conditions, double determinations were available. Therefore, the single values of the double determination as well as the calculated laboratory mean values are plotted. Three laboratories were identified as technical outliers in RVEP

Table 2. Summary of the statistical data obtained for the measurements of the overall migration and specific migration of caprolactam under different treatments of poly(amide)/poly(ethylene) film RM-WS F 11

	Best estimate for the true value ($mbest$) [mg/dm ²]	Standard deviation of the best estimate for the true value ($sbest$) [mg/dm ²]	Uncertainty of the best estimate for the true value (95.5%) [mg/dm ²]	Number of values (n)	Applied statistics	Corresponding χ^2 -value
Overall migration, standard conditions	4.09	1.12	0.56	18	Sensible statistics, all values	0.39
Overall migration, Treatment 1	2.72	0.68	0.52	9	Sensible statistics, all values	0.36
Overall migration, Treatment 2	6.92	0.72	0.56	9	Sensible statistics with outlier elimination	2.97
Caprolactam migration, standard conditions	3.66	0.60	0.50	8	Sensible statistics with outlier elimination	0.90
Caprolactam migration, Treatment 2	3.00	0.21	0.26	5	Sensible statistics with outlier elimination	0.45

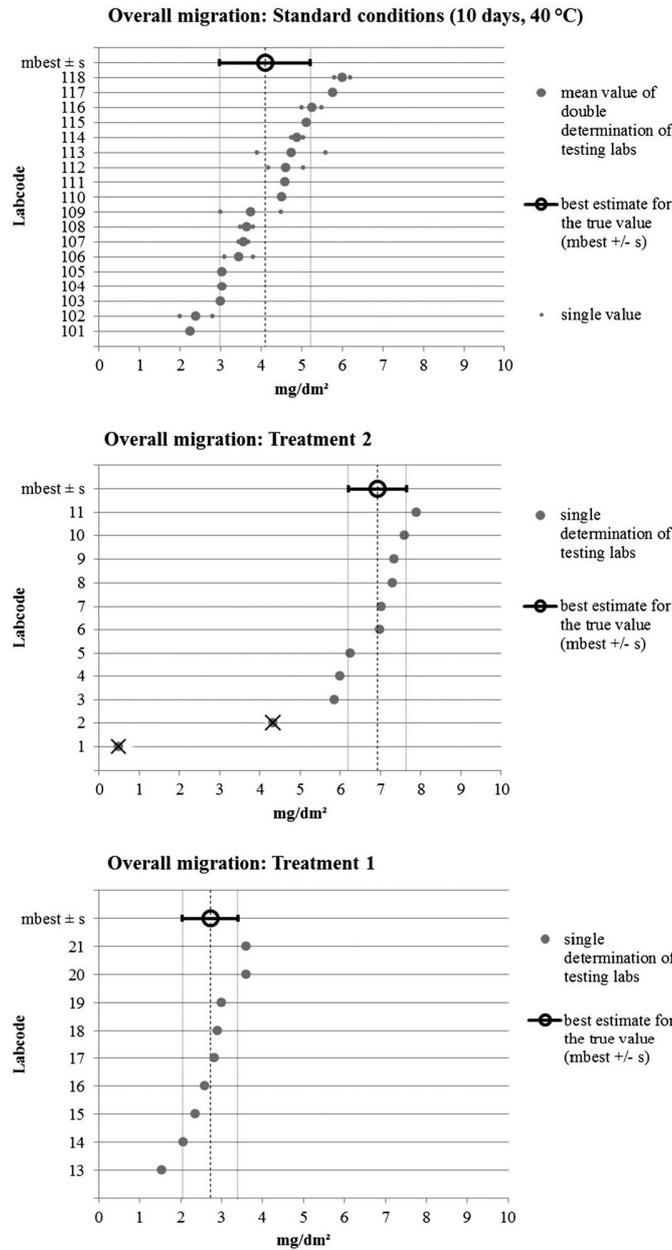


Figure 2. Overall migration [mg/dm²] and the corresponding standard deviation (*s*) of poly(amide)/poly(ethylene) (PA/PE, one-sided contact of PA part) into distilled water under different exposition conditions. Grubbs outliers are crossed out.

14560. Technical outliers are not plotted and not considered for the evaluation of *mbest*. For Treatments 1 and 2, only single determinations of each laboratory were available as described under Materials and Methods section. One can see that the rate of overall migration significantly depended on the different treatment conditions. Under standard conditions of 40°C for 10 days, the rates are significantly smaller than the results obtained under Treatment 2 because the standard deviations ($k=1, p=68.3\%$) calculated for Treatment 2 and for the standard conditions do not overlap. The UV/heat exposure in day and night rhythm led to a detectable increase of the overall migration rate of 36.8%, under consideration of the corresponding uncertainties ($p=95.5\%$) around the best estimate (Table 2). Samples that were stored under Treatment 1 showed the lowest best estimate for the overall

migration rate. This might be because the samples under Treatment 1 did not have a constant temperature of 48–50°C but were stored under a day and night rhythm whereof 14 h was at ambient temperature. In comparison the samples under standard conditions were stored at 40 °C for 24 h per day over 10 days. However, using the standard deviations ($k=1$, $p=68.3\%$) gained under Treatment 1 and under standard conditions, the migration rates do not differ significantly because both standard deviations overlap.

Results for different Treatments 1 and 2, as well as the results for the pristine PA/PE film (RM-WS F 11) examined under standard conditions, are plotted in Figure 3 together with the findings for RM-WS F 1 in the context of sample age. The best estimates for the true values and the corresponding standard deviations ($k=1$, $p=68.3\%$) are presented. One can see that the overall migration under UV/heat exposure is significantly higher than the overall migration rate that has to be expected for this sample age under the standard examination conditions of 10 days at 40°C.

In order to correctly assess the results, one has to consider which substances are covered by the overall migration examination of polyamides: according to the investigations of Heimrich *et al.*,³⁰ caprolactam and cyclic oligomers form the major part of migrants from PA films. A total of 95% of the overall migration was determined by the cyclic oligomers under testing conditions of 2 h at 100°C in contact to the food-simulant distilled water. When analysing the initial concentration of cyclic oligomers in the PA film, it was noticed that only parts of the cyclic oligomers were detected to migrate under the chosen testing conditions of 2 h at 100°C.

The enhanced overall migration that could be found under UV/heat exposition for the PA/PE film could result from a higher migration rate of existing cyclic oligomers or by their enhanced production because of an accelerated degradation process. Furthermore, other substances than cyclic oligomers can be expected to represent around 5% of the migrate³⁰ or an even higher percentage under the present combination of UV and heat treatment. Despite the concentration of cyclic oligomers, it might be possible that newly formed substances occur induced by degradation.¹¹

Irrespective of whether the increased overall migration under UV and heat treatment is caused by an increased share of cyclic oligomers of PA or by newly formed substances induced by degradation, the substances are defined according to EU Regulation 10/2011⁶ as so-called non-intentionally added substances (NIAS). Oligomers of PA, consistently, have already been assigned the status of NIAS.³⁰ According to article 20 of the EU Regulation 10/2011,⁶ producers are obliged to do a risk assessment of those substances. Taking into consideration the legal requirements, it must be clarified whether, and if so which, cyclic oligomers increasingly migrate because of degradation processes under UV/heat exposure. Furthermore, it must be investigated whether additional NIAS are formed, and if so, the risk potential of these substances for the consumer must be assessed.

In contrast to these results, however, the specific migration of caprolactam under Treatment 2 (Figure 4) did not show higher migration under UV/heat treatment when compared with the standard

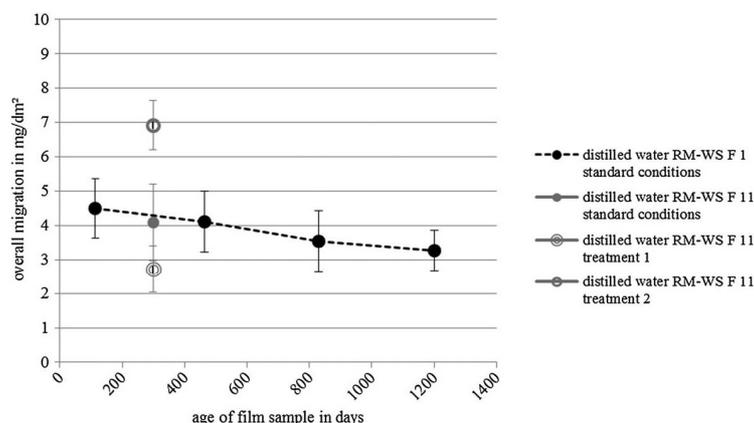


Figure 3. Results obtained for the sample material RM-WS F11 for the different examinations in comparison with the findings for sample RM-WS F 1 in the context of sample age. Results in [mg/dm²] with the corresponding standard deviations (s).

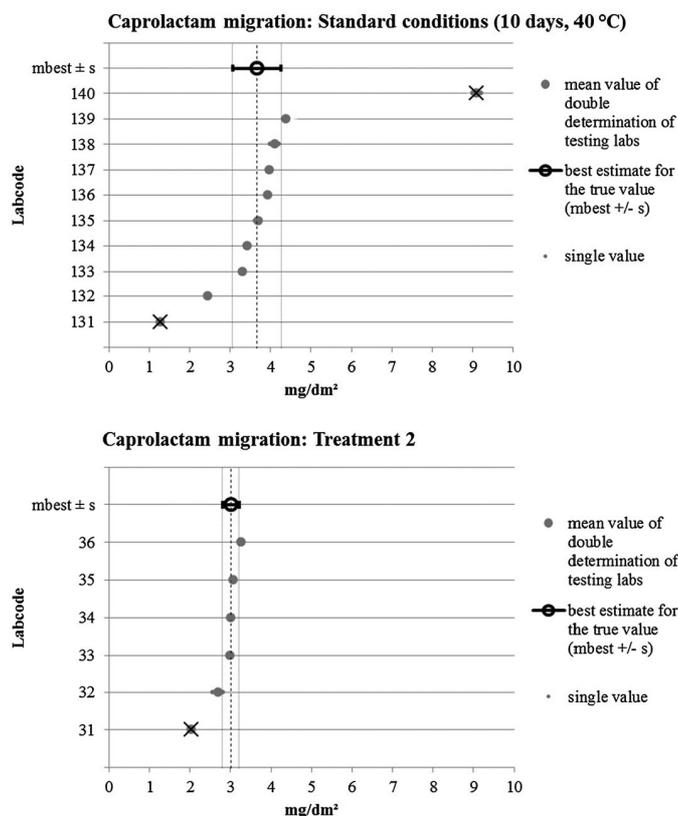


Figure 4. Caprolactam migration [mg/dm^2] and the corresponding standard deviation (s) of poly(amide)/poly(ethylene) (PA/PE, one-sided contact of PA part) into distilled water under different exposition conditions. Grubbs outliers are crossed out.

conditions of 40°C in the dark. Due to the hydrophilic character of caprolactam, it might be possible that under both inspection conditions, almost the total amount of caprolactam is migrating into the food-simulant distilled water. Stoffers *et al.*²⁹ found 99% of the initial caprolactam from the packaging film migrating into distilled water after 2 h at 100°C . Under the same contact conditions, Heimrich *et al.*³⁰ found 88% of the initial caprolactam migrating. The statistical characteristic values of these evaluations are also summarized in Table 2. The laboratories mean values obtained under Treatment 2 appear to be smaller compared with the standard conditions, but a significant difference between both best estimates cannot be concluded under consideration of the corresponding standard deviations ($k=1$, $p=68.3\%$). Further investigations should clarify whether the caprolactam migration is slightly decreasing or not under the UV/heat treatment. It appears also possible that a slow chemical decomposition of caprolactam is initiated by the UV and heat treatment.

The investigations carried out confirm that a compliance test for the specific migration limit (SML) of caprolactam might not be possible by a determination of the overall migration rate.³⁰ The overall migration results for all treatments conducted in the context of this paper were below the legal limit of $10\text{ mg}/\text{dm}^2$ even though migration from the PA side was tested for experimental reasons. Volatile substances, however, are not covered by the gravimetric overall migration method. The specific migration of caprolactam under standard testing conditions was found only slightly lower than the result obtained for the overall migration under comparable conditions. Therefore, under the present experimental conditions (from the PA side of the film), the specific migration of caprolactam was higher than its SML of $2.5\text{ mg}/\text{dm}^2$, which can be different when used as food packaging and the PA part of the film is not in direct contact with the food simulant. Overall migration can serve as a 'cornerstone test' according to Bradley *et al.*,³² but it may only be partially suitable to assess a food contact material for compliance with the legal requirements because volatile substances like

caprolactam are not covered by this test. Additional migration testing should, therefore, be carried out for compliance with the SML for substances that are known to be present in a given kind of packaging film. Moreover, it should also be taken into account that additional substances like cyclic oligomers can be formed as reaction by-products during the manufacturing process of a film. Because, according to EU Regulation 10/2011,⁶ 'any potential health risk in the final material or article arising from reaction and degradation products should be assessed by the manufacturer in accordance with internationally recognized scientific principles on risk assessment', a clarification is needed on how to assess these risks.³⁰ A scheme compromising migration testing and risk assessment would be necessary to ensure that all substances that are covered by the term NIAS and that carry a potential risk are assessed routinely and also will be detected if they are volatile and, hence, would not be captured by overall migration tests.

CONCLUSIONS

The changes in the overall migration behaviour of a PA/PE film stored over a period of 40 months were examined, and the influence of UV/heat exposure was investigated. The results showed that a film that is stored for several years still can be a suitable packaging material, at least in terms of the overall migration. Due to the data derived from this study, there is a strong hint that a conformity assessment carried out once concerning the overall migration is probably still valid after a period of 40 months.

The combination of UV and heat exposure led to an increased overall migration relative to the standard testing conditions (10 days, 40°C) speaking in favour of degradation processes of the chosen polymer. In contrast, the specific migration of caprolactam under UV and heat exposure is not significantly different than the migration results obtained with standard testing conditions for the long-term contact. The results described in this work show that the harmful potential of migration from the PA/PE film can increase under UV/heat exposure and that new migrants may become relevant that are not present under typical test conditions.

Due to the chosen day and night rhythm, the results are determined under realistic conditions relevant for packed food under display in a shop. For the PA/PE film examined, the overall migration rate for all exposition conditions was below the legal limit of 10 mg/dm², even though migration from the PA side was tested. The significant effect of the UV/heat exposure, however, suggests that the standard testing conditions cannot be considered sufficiently effective for compliance documentation because packed food can be subject to illumination by sunlight or room-light illumination during the lifetime of the packaging material. This should be considered for the risk assessment of packaging materials and for the storage conditions of packed foods.

In view of the specific packaging material studied here, future work should clarify which substances led to the significantly higher overall migration results under the UV/heat exposure conditions. Further research in general should investigate the overall migration behaviour under UV/heat treatment for different food simulants and different polymer packaging materials, especially with regard to statutory limit values according to EU Regulation 10/2011.⁶

ACKNOWLEDGEMENTS

Fruitful discussions with R. Pätzold [The Hessen State Laboratory (LHL), Kassel] are gratefully acknowledged.

REFERENCES

1. PlasticsEurope. Plastics – the facts 2014/2015. An analysis of European plastics production, demand and waste data. Brussels, Belgium: Plastics Europe 2015. Online: URL: http://www.plasticseurope.org/documents/document/20150227150049-final_plastics_the_facts_2014_2015_260215.pdf (access on 14.7.2015).
2. Regulation (EC) No 1935/2004 of the European Parliament and of the Council of 27 October 2004 on materials and articles intended to come into contact with food and repealing Directives 80/590/EEC and 89/109/EEC. Official Journal of the European Union. L 338:4. 13.11.2004. Last amended by Regulation (EC) No 596/2009 of the European Parliament and of the Council of 18 June 2009 L 188:14. 18.7.2009.

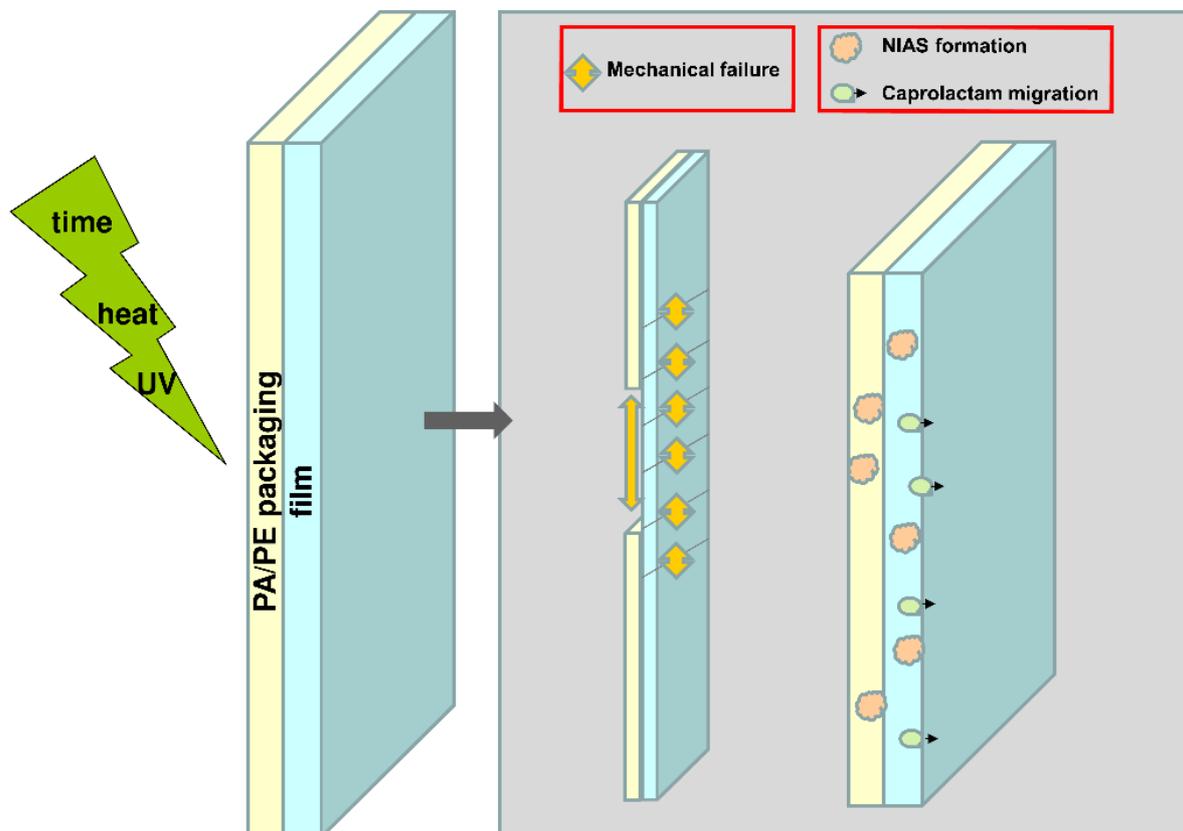
3. Cheneler D, Bowen J. Degradation of polymer films. *Soft Matter* 2013; **9**(2): 344–358, DOI:10.1039/C2SM26502H.
4. Feldman D. Polymer weathering: photo-oxidation. *Journal of Polymers and the Environment* 2002; **10**(4): 163–173, DOI:10.1023/A:1021148205366.
5. Ozon BF, Floros JD. Effects of emerging food processing techniques on the packaging materials. *Trends in Food Science and Technology* 2001; **12**(2): 60–67. DOI:10.1016/S0924-2244(01)00053-X.
6. Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food. Official Journal of the European Commission. L 12:1. 15.01.2011. Last amended and corrected by Commission Regulation (EU) 2015/174 of 5 February 2015.. Official Journal of the European Commission L 30/2. 6.2.2015.
7. Hoekstra EJ, Simoneau C. Release of bisphenol A from polycarbonate – a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 2013; **53**(4): 386–402, DOI:10.1080/10408398.2010.536919.
8. Stoffers NH, Störmer A, Bradley EL, Brandsch R, Cooper I, Linssen JPH, Franz R. Feasibility study for the development of certified reference materials for specific migration testing. Part 1: initial migrant concentration and specific migration. *Food Additives and Contaminants* 2004; **21**(12): 1203–1216. DOI:10.1080/02652030400023911.
9. Lund KH, Lillemark L, Petersen JH. A DANREF certified reference plastic for measurement of overall migration into the food simulant olive oil by single sided testing. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 2000; **367**(8): 742–747, DOI:10.1007/s002160000488.
10. Bhunia K, Sablani SS, Tang J, Rasco B. Migration of chemical compounds from packaging polymers during microwave, conventional heat treatment, and storage. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 2013; **12**(5): 523–545, DOI:10.1111/1541-4337.12028.
11. Guillard V, Mauricio-Iglesias M, Gontard N. Effect of novel food processing methods on packaging: structure, composition, and migration properties. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 2010; **50**(10), pp. 969–988, DOI: 10.1080/10408390903001768.
12. Steiner I. Veränderungen an einer Polyethylenfolie zur Lebensmittelverpackung beim Entkeimen mit Ozon. *Deutsche Lebensmittel Rundschau* 1991; **87**(4): 107–112.
13. Peeling J, Clark DT. Surface ozonation and photooxidation of polyethylene film. *Journal of Polymer Science* 1983; **21**(7): 2047–2055, DOI:10.1002/pol.1983.170210715.
14. Ito R, Seshimo F, Haishima Y, Hasegawa Ch, Isama K, Yagami T, Nakahashi K, Yamazaki H, Inoue K, Yoshimura Y, Saito K, Tsuchiya T, Nakazawa H. Reducing the migration of di-2-ethylhexyl phthalate from polyvinyl chloride medical devices. *International Journal of Pharmaceutics* 2005; **303**(1–2): 104–112, DOI:10.1016/j.ijpharm.2005.07.009.
15. DIN EN ISO/IEC 17043:2010. Conformity assessment – General requirements for proficiency testing.
16. European Commission. Guidelines for the production and certification of BCR reference materials. Doc. BCR/48/93. Brussels: Commission of the European Community, 1994.
17. Council Directive 85/572/EEC of 19 December 1985 laying down the list of simulants to be used for testing migration of constituents of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. Official Journal of the European Commission. L 372: 14. 31.12.1985. Amended by Commission Directive 2007/19/EC of 30 March 2007. Official Journal of the European Commission. L 91: 17. 31.3.2007.
18. Council Directive 82/711/EEC of 18 October 1982 laying down the basic rules necessary for testing migration of the constituents of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. Official Journal of the European Commission. L 297: 26. 23.10.1982. Last amended by Commission Directive 97/48/EC of 29 July 1997. Official Journal of the European Commission. L 222: 10. 12.8.1997.
19. Bradley EL, Speck DR, Read WA, Castle L. Method of test and survey of caprolactam migration into foods packed in nylon-6. *Food Additives and Contaminants* 2004; **21**(12): 1179–1185. DOI:10.1080/02652030400023093.
20. Bustos J, Sendón R, Sánchez JJ, Paseiro P, Cirugeda ME. Migration of ϵ -caprolactam from nylon cooking utensils: validation of a liquid chromatography-ultraviolet detection method. *European Food Research and Technology* 2009; **230**(2): 303–313, DOI:10.1007/s00217-009-1171-4.
21. Eurachem Guide. Selection, Use and Interpretation of Proficiency Testing (PT) Schemes, Second edn., 2011.
22. EN 1186–5:2002. Materials and articles in contact with foodstuffs – Plastics – Part 5: Test methods for overall migration into aqueous food simulants by cell.
23. EN 1186–7:2002. Materials and articles in contact with foodstuffs – Plastics – Part 7: Test methods for overall migration into aqueous food simulants using a pouch.
24. Osram (08/2008). Technical data sheet: ULTRA-Vitalux.
25. ISO 13528:2015. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison.
26. DIN ISO 5725–2:2002. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method.
27. Gottwald W. Die Praxis der instrumentellen Analytik. In Statistik für Anwender, 1. edn, Gruber U, Klein W (eds). Wiley-VCH: Weinheim, 1999.
28. Ehrenstein G, Pongratz S. Resistance and Stability of Polymers. Carl Hanser: Munich, 2013.
29. Hansen E, Nilsson N, Vium KSR. Hazardous substances in plastics: Survey of chemical substances in consumer products no. 132, 2014. Denmark: Danish Ministry of the Environment, Environmental Protection Agency 2014. Online: URL: <http://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2014/12/978-87-93283-31-2.pdf> (access on 18.10.2015).
30. Heimrich M, Nickl H, Bönsch M, Simat TJ. Migration of cyclic monomer and oligomers from polyamide 6 and 66 food contact materials into food and food simulants: direct food contact. *Packaging Technology and Science* 2015; **28**(2): 123–139, DOI:10.1002/pts.2094.

31. Stoffers NH, Dekker M, Linszen JPH, Störmer A, Franz R, van Boekel MAJS. Modelling of simultaneous two-sided migration into water and olive oil from nylon food packaging. *European Food Research and Technology* 2005; **220**(2): 156–162, DOI:10.1007/s00217-004-1010-6.
32. Bradley EL, Castle L, Jickells SM, Mountfort KA, Read WA. Use of overall migration methodology to test for food-contact substances with specific migration limits. *Food Additives & Contaminants: Part A* 2009; **26**(4): 574–582, DOI:10.1080/02652030802477947.

4.2 Publikation II: Specific migration of caprolactam and infrared characteristics of a polyamide/polyethylene composite film for food packaging under conditions of long-term storage before use

Ritter, M.; Schlettwein, D.; Leist, U. Specific migration of caprolactam and infrared characteristics of a polyamide/polyethylene composite film for food packaging under conditions of long-term storage before use. *Packaging Technology and Science* 2020, 33, 501-514.

DOI: 10.1002/pts.2531



In Publikation II wurde die spezifische Migration von Caprolactam der PA/PE-Verbundfolie unter Langzeitlagerbedingungen über einen Zeitraum von 40,5 Monaten untersucht. Innerhalb statistischer Kenngrößen ist diese Rate über den gesamten Lagerungszeitraum stabil.

Unterschiedliche Kombinationen von UV- und Wärmeexpositionsbedingungen wurden auf die gleiche PA/PE-Folie angewendet, um extreme Lagerbedingungen zu simulieren, die Degradationsprozesse im Polymermaterial hervorrufen können, wie in mechanischen Zugprüfungen nachgewiesen. Die exponierten Folienproben wurden mittels FT-IR untersucht, um mögliche chemische Veränderungen in der Folie und, unter Verwendung der abgeschwächten Totalreflexion, auf der Folienoberfläche zu erkennen. Zusätzlich wurden eine exponierte sowie eine nicht exponierte Folienprobe einer Extraktionsuntersuchung unterzogen, um die mittels FT-IR erhaltenen Ergebnisse zu verifizieren. Es konnte gezeigt werden, dass die gleichzeitige UV-/Wärmeexposition eine Verringerung der Caprolactamkonzentration bewirken kann. Die Ergebnisse zeigten deutlich, dass photo-oxidative Bedingungen zu Veränderungen in den chemischen und mechanischen Eigenschaften der PA/PE-Folie führen. Neue chemische Substanzen, die unter den gewählten Degradationsbedingungen entstanden sind, und deren Beiträge zur spezifischen Migration von Caprolactam sowie zur Gesamtmigration wurden diskutiert.



RESEARCH ARTICLE

Packaging Technology and Science WILEY

Specific migration of caprolactam and infrared characteristics of a polyamide/polyethylene composite film for food packaging under conditions of long-term storage before use

Milena Ritter^{1,2} | Derck Schlettwein² | Ulrich Leist¹

¹German Reference Office for Proficiency Testing and Reference Materials (DRRR GmbH), Bodmanstraße 4, Kempten, Germany

²Institute of Applied Physics and Center for Materials Research (ZfM/LaMa), Justus-Liebig University Giessen, Heinrich-Buff-Ring 16, Giessen, Germany

Correspondence

Derck Schlettwein, Justus-Liebig University Giessen, Institute of Applied Physics and Laboratory of Materials Research (LaMa), Heinrich-Buff-Ring 16, D-35392 Giessen, Germany.

Email: schlettwein@uni-giessen.de

Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Caprolactam is the monomer typically used for the production of polyamide 6 films. Originating from incomplete polymerization reactions, caprolactam can remain part of the final food packaging and has the potential to migrate from the plastic packaging into the packed good. For film and food producers as well as for end users, it is of great interest that the conformity of a film with migration limits is ensured over its lifetime and that environmental conditions do not affect the migration behavior inadequately. In this work, we have investigated the long-term storage characteristics of a polyamide/polyethylene (PA/PE) film over a storage period of 40.5 months with respect to the specific migration rate of caprolactam. Within statistical indicators, this rate is stable over the complete storage period. Different exposure conditions were applied to the same PA/PE film to accelerate the aging process. Alterations under forced aging conditions (elevated temperature and ultraviolet radiation) were studied by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy to detect possible chemical changes in the polymer bulk and, by the use of the attenuated total reflection method, on the sample surface. The film was subjected to an extraction study to verify the results obtained using FTIR. Additionally, mechanical tensile tests were carried out. Indication for alterations regarding caprolactam under the different storage conditions were found. The results clearly show that photo-oxidative conditions led to changes in the chemical and mechanical properties of the film. New chemical species occurred caused by degradation of the polymers and their contribution to chemical migration is discussed.

KEYWORDS

caprolactam, food packaging, long-term storage, photo-oxidation, specific migration, UV

1 | INTRODUCTION

The migration of chemical substances from plastic packaging material into foodstuff has been the subject of discussion for years: public interest was gained, for example, by the substances bisphenol A¹ and phthalates,² which can migrate from the packaging into the packed

good and are both classified as hormone-active substances.³ The transfer of substances from packaging into food is regulated by Regulation (EC) no 1935/2004 article 3⁴: materials and articles "intended to come into contact with food must be sufficiently inert to preclude substances from being transferred to food in quantities large enough to endanger human health or to bring about an unacceptable change

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

© 2020 The Authors. Packaging Technology and Science published by John Wiley & Sons Ltd

in the composition of the food or a deterioration in its organoleptic properties." In order to regulate the migration of relevant chemical substances from plastic into food, specific migration limits were set according to EU Regulation 10/2011.⁵ Aside from the overall migration, the regulation governs the specific migration of monomers used for the production of plastic packaging like caprolactam, the monomer used for the production of polyamide 6 (PA 6) films. Besides other nylon resins like polyamide 66 or polyamide 11, PA 6 films manufactured by the polymerization of ϵ -caprolactam are listed, for example, by the U.S. Food and Drug Administration to be safely used to produce articles intended for use in processing, handling, and packaging food.⁶ If the polymerization reaction is incomplete, caprolactam remains as part of the final plastic product^{7,8} and has the potential to migrate from the plastic product into the materials or food in contact with the plastic. Caprolactam is not unobjectionable in terms of consumer protection: according to EU-GHS classification, an acute toxicity (category 4) is established if inhaled or swallowed.⁹ Therefore, a total specific migration limit (SML (T)) was set in the EU Regulation 10/2011⁵ for the monomer caprolactam and caprolactam sodium salt to 15 mg/kg. Plastics manufactured for food contact like packaging films will be tested for legal compliance with the specific migration limit (SML) or SML (T) in general shortly after the manufacturing process. However, two aspects need to be further taken into account: during its lifetime, the film undergoes a natural aging process and the film is in constant contact with environmental conditions, which may accelerate the degradation process.¹⁰ Therefore, it is of strong interest to investigate the chemical and physical properties of a packaging during its entire lifetime. The overall migration behavior under long-term storage was already investigated for a polyamide/polyethylene (PA/PE) film, and it was concluded that the limited migration potential is preserved over the lifetime of the film and even improved with regard to consumer protection because the overall migration rate was decreasing under prolonged time of storage.¹¹ However, the most important monomer of PA 6, caprolactam, is not covered by the overall migration testing procedure.¹² Only a few publications are dealing with the stability of caprolactam under storage conditions. Pramoda et al.¹³ reported a thermal decomposition of PA above 300°C with the evolution of caprolactam followed by other volatiles. Contradictory results on the residual level of caprolactam after γ -irradiation were described by Araújo et al.¹⁴: the examined multilayer PA 6 films showed an increase, reduction, or no modification of the residual caprolactam level after irradiation when compared with nonirradiated films of the same type. The authors concluded that an increased residual caprolactam level occurs due to degradation of the polymer, whereas a reduction could be caused by crosslinking of caprolactam monomers with other compounds. In a previous work, Funk et al.¹¹ reported that the caprolactam migration under simultaneous ultraviolet (UV) and heat treatment appeared to be smaller than for standard testing conditions of 10 days at 40°C but without significant differences. Stoffers et al.¹⁵ monitored the stability of different migrants in polymers over 12 months applying different storage temperatures in the context of material characterization. Stability was observed for caprolactam in a PA 6 polymer, but the findings were not documented

in detail. To the best of our knowledge, migration data of the monomer caprolactam after long-term storage of packaging films are presently not available.

In this work, the migration characteristics of caprolactam are studied for a PA/PE composite film under long-term storage conditions for 1215 days with migration experiments periodically carried out under the inspection conditions of 10 days at 40°C with the different food simulants ethanol 10%, ethanol 50%, distilled water, or 3% aqueous acetic acid. The relevance of the present findings is proven by migration analysis of two independently produced samples of the same type. Additionally, different exposure conditions were applied to the same PA/PE film to accelerate the aging process. The alteration behavior under forced aging conditions was studied by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy to detect possible chemical changes in the polymer film and on the sample surface. An additional extraction study was performed to detect nonintentionally added substances (NIAS). Mechanical tensile tests were carried out to examine from which point on the degradation starts to affect the mechanical characteristics of the composite films.

2 | MATERIALS AND METHODS

Three rolls of PA/PE composite films (80- μ m PA; 120- μ m PE) encoded RM-WS F 1, RM-WS F 11, and RM CP B F 18 were obtained from a commercial packaging manufacturer. All three films were manufactured according to the same manufacturing process. Details of the production process of the film, its field of application, and homogeneity considerations were published elsewhere.¹¹ All experiments were performed on these commercial composite films in order to provide relevant comparability of the results as opposed to investigations on pure PE and/or PA films, which would, however, be quite instructive for future fundamental assignments.

2.1 | Specific migration testing for caprolactam under long-term storage

For reasons of statistical evidence, the samples were examined by experienced and, to a large extent, accredited laboratories. The examination of the samples for the specific migration of caprolactam was measured in the framework of several proficiency testing (PT) schemes designed according to Eurachem Guide PT type 3.b¹⁶: randomly selected samples that stem from the same homogeneous sample film following the specified storage time and conditions were distributed simultaneously to the participating laboratories for concurrent measurements. At annual intervals, PT schemes were carried out with the sample material under comparable testing conditions to estimate the specific migration behavior of caprolactam.

The PA part of the plastic film was chosen as the contact side with the food simulant because this side was regarded the primary potential source of caprolactam, the substance of interest. Despite reverse use in food packaging, this test geometry ensured a good

sensitivity of the migration characteristics from the PA part of the films toward the present external variations of the test conditions and, further, ensured compatibility to an earlier study under different environmental conditions.¹¹ Beyond this, direct contact of PA to foodstuffs is relevant in a number of other applications.¹¹

For this purpose, the participating laboratories received the above-mentioned PA/PE films RM-WS F 1, RM-WS F 11, and RM CP B F 18 to perform the specific migration testing of caprolactam. The migration testing had to be examined in one-sided contact to the food simulants ethanol 10%, ethanol 50%, acetic acid 3%, and distilled water under consideration of the testing conditions of 10 days at 40°C. Testing conditions were chosen to simulate a long-term contact according to directives 85/572/EEC¹⁷ and 82/711/EEC¹⁸ rather than EU Regulation 10/2011⁵ for comparison purposes with existing data. According to the current legislation, testing for 10 days at 40°C is still valid and required to test for compliance with the SML or SML (T) in long-term contact under refrigerated or frozen storage conditions. Additionally, EU Regulation 10/2011⁵ allows to use migration conditions of 10 days at 40°C for long-term storage conditions at room temperature "if there is scientific evidence that migration of the respective substance in the polymer has reached equilibration under this test condition."

As an additional blank experiment, migration was also studied at 60°C with the film RM-WS F 11 for the food simulant distilled water. It was reported earlier that the migration of caprolactam under simultaneous UV and heat treatment (sample heated to 60°C by UV illumination) appeared to be smaller compared with standard testing conditions of 10 days at 40°C for the food simulant distilled water, but without significant differences between both best estimates (coverage factor $k = 1$ for probability $P = 68.3\%$).¹¹ To differentiate between a possible influence of either UV or increased temperature, it was investigated whether moderate heat (60°C) could cause changes in migration within a subsequent PT round. Furthermore, since the EU Regulation 10/2011⁵ became effective, it is now valid legislation that specific migration testing conditions for 10 days at 60°C cover long-term storage at room temperature.

The results of each PT scheme were submitted to the German Reference Office for Proficiency Testing and Reference Materials (DRRR GmbH) where the statistical evaluation was performed. DRRR GmbH is accredited according to DIN EN ISO/IEC 17043:2010¹⁹ for the performance of PT schemes. Details of the present PT schemes can be obtained from DRRR under the following designations: RVEP 0989, RVEP 10159, RVEP 11235, RVEP 12324, RVEP 14555, RVEP 150193, and RVEP 180738. The accreditation of DRRR GmbH covers the competence to do the statistical evaluation of datasets generated within the scope of PT schemes. Details of the applied statistical methods to define the best estimate for the true value for the single datasets have been published elsewhere.¹¹ For reasons of statistical evidence, the standard deviation of the best estimate for the true value was considered together with the best estimate. For the comparison of two datasets, the standard deviation multiplied with the coverage factor $k = 1$ ($P = 68.3\%$) is applied. A significant difference

between two datasets is only stated if the standard deviations of the corresponding mean values do not overlap.

2.2 | IR characterization

Infrared (IR) spectra without contact to a food simulant were recorded in transmission mode by the use of a Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR System (for RM WS F 11) using Spectrum v 5.0.1 software or a Perkin Elmer Spectrum Two FT-IR Spectrometer (for RM CP B F 18) using Spectrum 10 software. Spectra were obtained by averaging over eight scans with a resolution of 4 cm^{-1} . Those spectral regions, which were identified to be of interest due to changes as well as the regions which showed complete absorption (0% T), were additionally investigated in the attenuated total reflection (ATR) mode to characterize the PA and PE sides of both films.

Different exposure conditions of either UV with simultaneous heat exposure or solely heat exposure were conducted prior to measurements to accelerate the aging of the composite film: the samples exposed solely to heat were stored at air under 48–50°C, chosen to be above 40°C which was the standard migration temperature in this work but below 60°C chosen to gain comparative migration data. A typical day–night rhythm was established with 10 h of heat exposure per day and nonexposure at ambient temperature for 14 h per day for samples exposed for 1, 2, 4, 7, and 10 days. The samples exposed for 84 days were exposed for 8 h per day on average and under nonexposure for 16 h, respectively. Blank samples (kept in the dark at room temperature) were measured at the beginning (encoded blank sample 1) of the exposure phase and at the end after 84 days (encoded blank sample 2).

The exposure conditions of UV and simultaneous heat exposure were chosen identical to the conditions applied earlier for the global migration experiments¹¹ to examine spectroscopically whether concurrent UV and heat exposure has an impact on caprolactam migration. An ULTRA-VITALUX lamp manufactured by OSRAM was used because of its sun-like radiation spectrum. The sample temperature was adjusted to 60°C during exposure. Further details were published elsewhere.¹¹ The exposure conditions were established under the same day–night rhythm as for the samples stored under 48–50°C. Additionally, one sample exposed to UV for 39 days and stored afterwards in the dark at ambient temperature for 12 days and one exposed to UV for 84 days and stored afterwards for 119 days was measured to differentiate between reversible and irreversible degradation phenomena.

2.3 | Mechanical tests

The mechanical tests were performed using a Zwick Roell Z 0.5 at an elongation speed of 200 mm/min and a 100-N load cell leading to a maximum force of 106 N. According to ISO 527-1,²⁰ RM-WS F 11 specimen 1.5 cm wide and about 15 cm long were cut and fixed between two pressure plates at a distance of 10 cm.

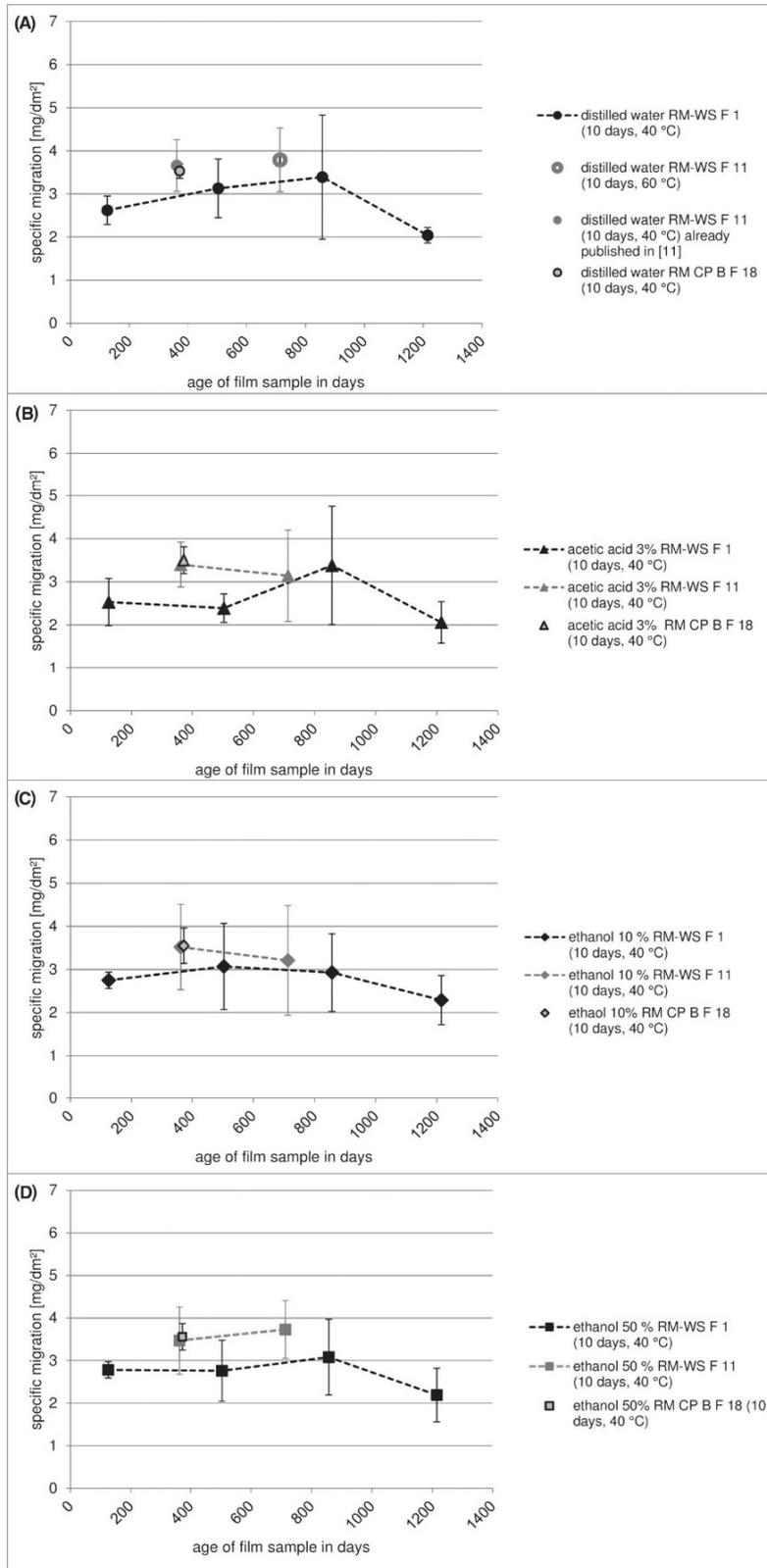


FIGURE 1 Best estimates for the true value of the specific migration of caprolactam (with the corresponding standard deviation) from polyamide/polyethylene films into different food simulants after storage of the packaging film over different periods of time up to 40.5 months prior to testing

TABLE 1 Summary of the statistical data for the specific migration measurements for caprolactam obtained from the long-term monitoring after storage of the PA/PE films RM-WS F 1, RM-WS F 11, and RM CP B F 18 in the dark at room temperature

Food simulating matrix (year of testing, sample material)	Best estimate for the true value (<i>mbest</i>) (mg/dm ²)	Standard deviation of the best estimate for the true value (<i>sbest</i>) (mg/dm ²)	Uncertainty of the best estimate for the true value (95.5%) (mg/dm ²)	Number of values (<i>n</i>)	Applied statistics	Corresponding χ^2 value
Distilled water (2010, RM-WS F 1)	2.62	0.33	0.53	4	Robust	1.24
Distilled water (2011, RM-WS F 1)	3.13	0.68	0.48	10	Robust	1.90
Distilled water (2012, RM-WS F 1)	3.39	1.44	2.29	4	Sensible statistics, all values	1.24
Distilled water (2013, RM-WS F 1)	2.04	0.18	0.17	7	Robust	1.69
Distilled water (2015, RM-WS F 11) already published in Funk et al. ¹¹	3.66	0.60	0.50	8	Sensible statistics with outlier elimination	0.90
Distilled water (2016, RM-WS F 11) conditions: 10 days, 60°C	3.79	0.74	0.62	8	Sensible statistics with outlier elimination	0.90
Distilled water (2019, RM CP B F 18)	3.53	0.17	0.15	8	Sensible statistics with outlier elimination	0.17
Acetic acid 3% (2010, RM-WS F 1)	2.53	0.55	0.88	4	Robust	1.24
Acetic acid 3% (2011, RM-WS F 1)	2.39	0.33	0.24	10	Sensible statistics with outlier elimination	0.48
Acetic acid 3% (2012, RM-WS F 1)	3.38	1.37	2.17	4	Sensible statistics with outlier elimination	1.24
Acetic acid 3% (2013, RM-WS F 1)	2.06	0.48	0.50	6	Robust	0.01
Acetic acid 3% (2015, RM-WS F 11)	3.40	0.52	0.37	10	Sensible statistics with outlier elimination	1.22
Acetic acid 3% (2016, RM-WS F 11)	3.14	1.06	0.71	11	Sensible statistics with outlier elimination	2.52
Acetic acid 3% (2019, RM CP B F 18)	3.50	0.31	0.14	21	Robust	1.04
Ethanol 10% (2010, RM-WS F 1)	2.75	0.19	0.29	4	Robust (median; MAD)	-
Ethanol 10% (2011, RM-WS F 1)	3.07	1.00	0.72	10	Sensible statistics, all values	1.65

(Continues)

TABLE 1 (Continued)

Food simulating matrix (year of testing, sample material)	Best estimate for the true value (<i>mbest</i>) (mg/dm ²)	Standard deviation of the best estimate for the true value (<i>sbest</i>) (mg/dm ²)	Uncertainty of the best estimate for the true value (95.5%) (mg/dm ²)	Number of values (<i>n</i>)	Applied statistics	Corresponding χ^2 value
Ethanol 10% (2012, RM-WS F 1)	2.93	0.90	1.42	4	Sensible statistics, all values	1.24
Ethanol 10% (2013, RM-WS F 1)	2.29	0.57	0.60	6	Robust	1.4
Ethanol 10% (2015, RM-WS F 11)	3.52	0.99	0.67	11	Sensible statistics with outlier elimination	3.37
Ethanol 10% (2016, RM-WS F 11)	3.21	1.27	0.91	10	Sensible statistics with outlier elimination	1.65
Ethanol 10% (2019, RM CP B F 18)	3.55	0.40	0.29	10	Robust	2.98
Ethanol 50% (2010, RM-WS F 1)	2.78	0.19	0.29	4	Robust (median; MAD)	-
Ethanol 50% (2011, RM-WS F 1)	2.76	0.72	0.51	10	Sensible statistics, all values	0.32
Ethanol 50% (2012, RM-WS F 1)	3.08	0.89	1.41	4	Sensible statistics, all values	1.86
Ethanol 50% (2013, RM-WS F 1)	2.19	0.63	0.53	8	Sensible statistics, all values	0.17
Ethanol 50% (2015, RM-WS F 11)	3.47	0.79	0.57	10	Sensible statistics with outlier elimination	0.48
Ethanol 50% (2016, RM-WS F 11)	3.73	0.68	0.39	14	Robust	2.94
Ethanol 50% (2019, RM CP B F 18)	3.56	0.31	0.22	10	Sensible statistics with outlier elimination	1.22

2.4 | Extraction study to determine NIAS

A screening of the PA/PE film for NIAS was performed at an external accredited laboratory. The sample of RM CP B F 18 exposed to UV for 39 days and a blank sample of the same film were examined. The samples were extracted with acetonitrile for 2 h at 60°C in an ultrasonic bath. The extract was analyzed by LC-QTOF-MS using a generic method (water/acetonitrile gradient, modified C18 column), by a GC-QTOF-MS/FID screening method (PTV injection, DB-5 column, and electron impact ionization), and by headspace GC-MS screening (weighing the samples directly into a headspace vial, heating to 100°C for 60 min; after which, 1 ml of the resulting gas phase was injected into the gas chromatograph).

3 | RESULTS AND DISCUSSION

3.1 | Long-term migration studies

Because caprolactam can be considered the most important migrant from PA 6 films, its specific migration behavior is of particular interest. The long-term migration behavior of caprolactam was investigated after storage of the packaging film in the dark for a period of up to 1215 days (40.5 months) (Figure 1). Despite apparent changes in the best estimate of the true value, a significant difference between the best estimates of caprolactam migration from RM-WS F 1 over time cannot be stated in view of the corresponding standard deviations ($k = 1$, $P = 68.3\%$). Results for the films RM-WS F 11 and RM CP B F

18 are also included, showing the results for the caprolactam migration that were determined in three independent PTs under comparable testing conditions. A value determined for the simulant distilled water after storage for 10 days at 60°C is also included.

Caprolactam migration to all food simulants is slightly higher for the films RM-WS F 11 and RM CP B F 18 than the estimated result at the same age for the film RM-WS F 1. Taking into account the standard deviations ($k = 1$, $P = 68.3\%$) of the best estimates for the true values (Table 1), however, the results are not significantly different. All three films revealed quite similar migration characteristics and reproducible stability of the film properties under storage pointing at the reproducibility of film preparation, storage, sample preparation, and PT reliability.

The results clearly show no significant difference in efficiency of the chosen food simulating matrices under the storage conditions of 10 days at 40°C. The absolute amount of migration and the time-related development of migration are similar between the different food simulants in the context of their corresponding standard deviations ($k = 1$, $P = 68.3\%$). According to Heimrich et al.,²¹ aqueous/ethanolic simulants are worst-case simulants for caprolactam due to their polar character. For the food simulant distilled water, it was proposed earlier that it is likely that almost the total amount of caprolactam is migrating under the inspection conditions of 10 days at 40°C.¹¹ The results of the migration experiment shown here support the assumption that also for the other examined simulants, it is likely that almost the total amount of the monomer caprolactam is migrating under the inspection conditions of 10 days at 40°C.

To discuss the influence of an increased temperature during the migration tests of caprolactam, an additional round of migration experiments was conducted at 60°C with the film RM-WS F 11 for the simulant distilled water (Figure 1). Under standard testing conditions of 10 days at 40°C, a best estimate for the true value of 3.66 mg/dm² for RM-WS F 11 had already been determined for the food simulant distilled water.¹¹ In a subsequent PT under testing conditions of 10 days at 60°C, RM-WS F 11 showed a migration of 3.79 mg/dm², apparently slightly higher but still within the standard deviation ($k = 1$, $P = 68.3\%$). Thus, it is concluded that a temperature difference of 20°C during testing does not lead to a change in the specific migration of caprolactam after 10 days. This observation clearly confirms the assumption that the total available amount of caprolactam already migrates under the conditions of 10 days at 40°C. Furthermore, a decomposition of caprolactam was not observed by heat at moderate temperature.

To further clarify the kinetics of caprolactam migration at 40°C, additional migration experiments with shorter contact times would be needed. According to the literature, the absolute proportion of caprolactam migration slightly decreased from distilled water (migration conditions of 2 h at 100°C) to 50% ethanol to 95% ethanol (both with migration conditions of 3.5 h at 60°C).²¹ A full extraction of the initial amount of caprolactam into the simulant distilled water was observed for migration conditions of 2 h at 100°C. Although it is likely that the migration rate at 40°C differs for the single simulants when shorter contact times are applied, saturation is reached after the present

longer contact times of 10 days, as also required by the EU Regulation 10/2011⁵ to simulate long-term contact. Because none of the tested simulants was more effective than others over 10 days at 40°C, costs for compliance testing regarding caprolactam can be decreased by the use of just one simulant (food simulant A, B, or D1) within the framework of existing regulations.

After being repeatedly observed in all time series, the best estimates for the true values for the specific migration of caprolactam obtained after 40.5 months of film storage for all food simulants seem to be lower than those after shorter storage. Under the present experimental conditions (from the PA side of the film), the specific migration of caprolactam was repeatedly higher than its SML (T) of 2.5 mg/dm² (calculated by the conventional conversion factor from SML (T) = 15 mg/kg), but all best estimates for the true values after 40.5 months of storage are lower than the SML (T). Despite hard statistical evidence missing, it is indicated that caprolactam migration is slightly decreasing upon prolonged storage of the film. This would go in line with the reported decrease of the overall migration observed earlier over a storage period of 40 months.¹¹ Despite the lack of hard evidence, we suggest a slow postcrystallization of PA as possible origin: when exposed to humid air, PA is known to absorb water, which lowers the glass transition temperature (T_g).²² Because a decreasing T_g increases molecular motion, ongoing crystallization appears reasonable even at room temperature under the present conditions. A decreased migration of caprolactam as indicated in our study could then result from such increased crystallinity.

3.2 | IR spectroscopy

Further characterization of the films was done by means of IR spectroscopy. The bulk polymer and the PA surface as the contact side for the migration testing and source of caprolactam migration were investigated. IR spectra of the films RM-WS F 11 and RM CP B F 18 showed several spectral regions in which the transmission characteristics of the samples differed following photo-oxidative conditions compared with unexposed samples and to samples under thermo-oxidative conditions (Figure 2).

The FTIR spectra of the films are a result of the superposition of the transmission behavior of PA and PE. Caused by the total thickness of the film of 200 μm (80-μm PA; 120-μm PE), the transmittance partially dropped to zero. Those regions were not considered for the discussion of changes for the bulk films (e.g., spectral region between 2975 and 3300 cm⁻¹ and between 1201 and 1679 cm⁻¹) but were separately investigated by ATR from the surfaces of the film (see below).

Four relevant regions were identified in Figure 2 for which spectral changes occurred during exposure of the films to either heat or UV/heat: region (a) around 3360–3700 cm⁻¹, region (b) around 1741–2830 cm⁻¹, region (c) around 1680–1740 cm⁻¹, and region (d) around 800–1200 cm⁻¹.

Region (a) is dominated by hydroxyl bands. Changes were determined from transmission between 3360 and 3700 cm⁻¹. The

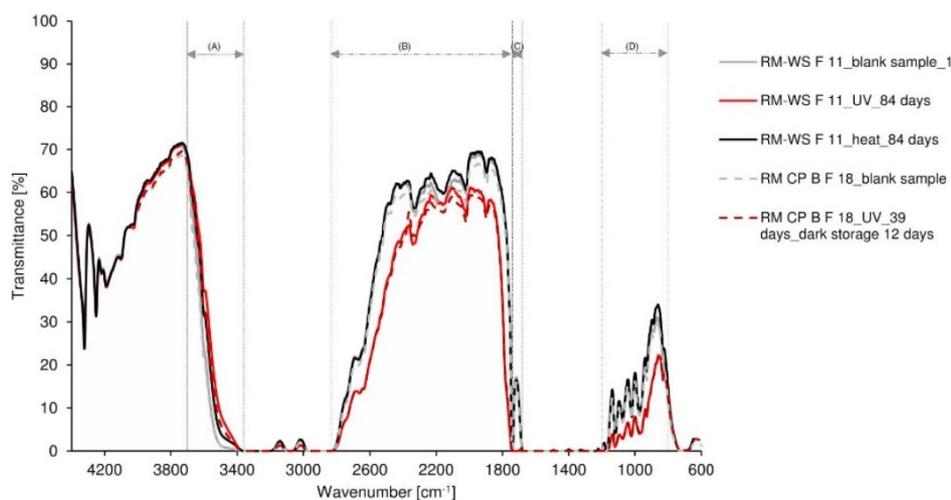


FIGURE 2 Fourier transform infrared spectra of the bulk under different exposure conditions. Spectral changes are indicated by dashed lines. Four regions (a), (b), (c), and (d) are identified whose origin is discussed in the text. Blank sample 2 was measured identical to blank sample 1

transmission increased upon exposure to UV (and heat) but recovered upon storage of samples at ambient air, which indicates that different amounts of absorbed water cause these changes. Because the humidity in air was not explicitly controlled, a discussion of these bands is omitted here (detailed results are included in Figure S1).

Region (b) shows a decrease in the transmission for the sample exposed to UV, however, without any characteristic spectral signature. In this spectral range, neither for PE nor for PA typical bands occurred in the ATR mode (see below). The observed decrease in transmission of the bulk films must, therefore, be caused by morphological alterations, which change the scattering characteristics. In view of the brittleness, which becomes obvious for samples exposed to UV

for 84 days (see below), the assumption of such morphologic change appears reasonable.

Region (c) around $1680\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$ is characteristic for carbonyl stretch vibrations. A clear signal that arose after 7 days of UV exposure indicated changes in the transmission characteristics for the bulk: a new absorption (transmission minimum) at $\sim 1715\text{ cm}^{-1}$ occurred, indicating ketone groups as typical oxidation products of PA and PE (Figure 3). It is known that carbonyl compounds like ketones and aldehydes indicate the oxidation of PA and PE.^{23,24} Consistently, a characteristic odor was detected (but not professionally assessed) for films following UV treatment. With increasing exposure time, a continuous oxidation of the composite films took place: for the longest exposure

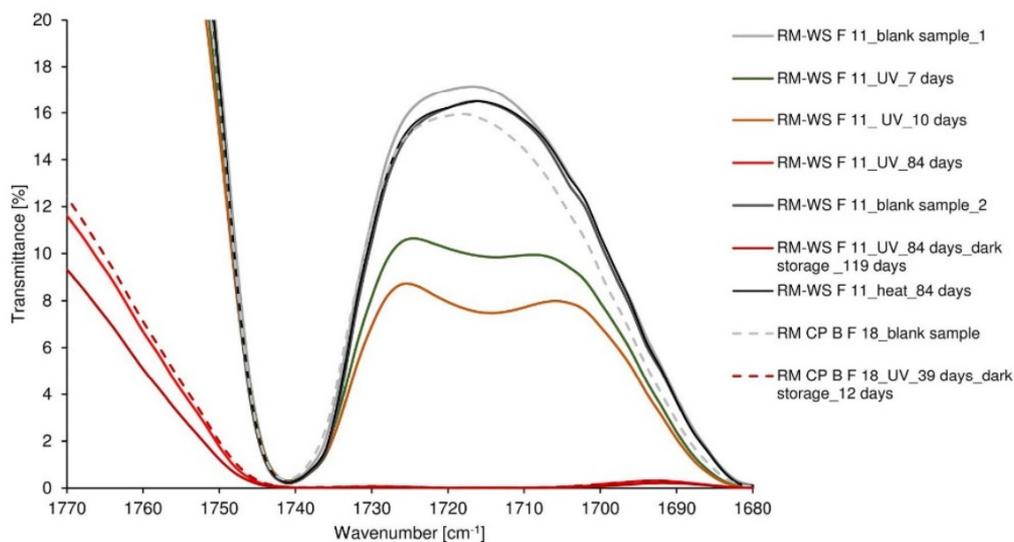


FIGURE 3 Fourier transform infrared spectra for the carbonyl region of samples following different exposure

times to UV of 39 and 84 days, the transmission dropped to almost zero, regardless of whether the samples were measured immediately after exposure or whether exposure was followed by storage for several days or even several weeks before the samples were measured. Changes in the carbonyl region of the films were found to occur irreversibly; permanent damage of the polymer was observed.

Thermo-oxidized samples do not show such change in the carbonyl region. Independent of the chosen exposure time, the samples showed similar transmission as the blank samples. Spectra for the sample exposed to heat for 84 days are exemplarily presented in Figure 3 (black line). The results indicate that a temperature of 48–50°C did not lead to significant thermo-oxidation.

Region (d) shows a decrease in the transmission for the UV-exposed sample. Within this spectral range, one can assume a superposition of bands of the PE and the PA part of the film, for example, absorption of unsaturated moieties in the range between ~ 850 and 1050 cm^{-1} .²⁵

Changes of the IR characteristics on the PA side of the films were investigated in the ATR mode for the carbonyl region. The same decreasing transmission at $\sim 1715\text{ cm}^{-1}$, which was found for the bulk of the polymer, was found on the PA side (Figure 4), in particular in the spectra acquired after 39 and 84 days of simultaneous UV and

heat exposure, confirming the formation of ketones.²³ It is worth to notice that at room temperature, the newly formed components seem to be stable because they are still detected even after storage for 119 days subsequent to the UV and heat exposure. In the case of the thermo-oxidized samples, no such change in the transmission characteristic was observed for the PA surface of RM-WS F 11 (Figure 4), indicating that under the present conditions, no thermo-oxidation of the PA part of the film occurred.

In view of the apparent changes due to accelerated aging conditions, it was examined whether other effects on the PA-part of the composite film can also be found as a consequence of forced aging. For reasons of clarity, only the results of the sample that was exposed for 39 days and the corresponding blank sample are shown. The spectrum from the PA part (Figure 5) shows more IR absorptions typical of caprolactam^{26,27}: a weak signal at 3470 cm^{-1} that indicates NH groups, CH_2 groups at 2935 and 2865 cm^{-1} , the typical amide bands at 1435 cm^{-1} , and the fingerprint pattern in the region 1372 – 1120 cm^{-1} . The signals at 2935 and 2865 cm^{-1} do not undergo any change caused by exposure. Spectral changes can be detected for the signals at 3470 cm^{-1} , 1435 cm^{-1} , and in the fingerprint area. Transmission at 3470 and 1435 cm^{-1} increased with exposure. In the fingerprint area, the transmission for the observed signals is slightly

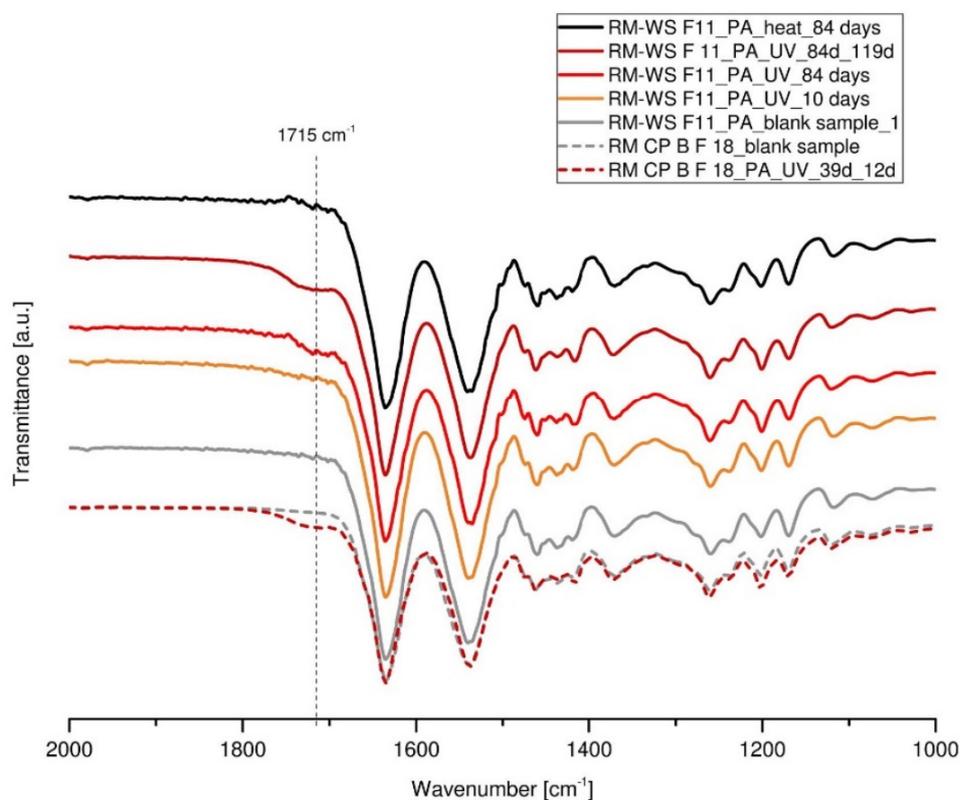


FIGURE 4 Fourier transform infrared-attenuated total reflection spectra of the polyamide (PA) side. The position of the carbonyl stretch vibration assigned to ketones is marked by the dashed line. An offset in arbitrary units (a.u.) is added for detailed comparison aside from the last line

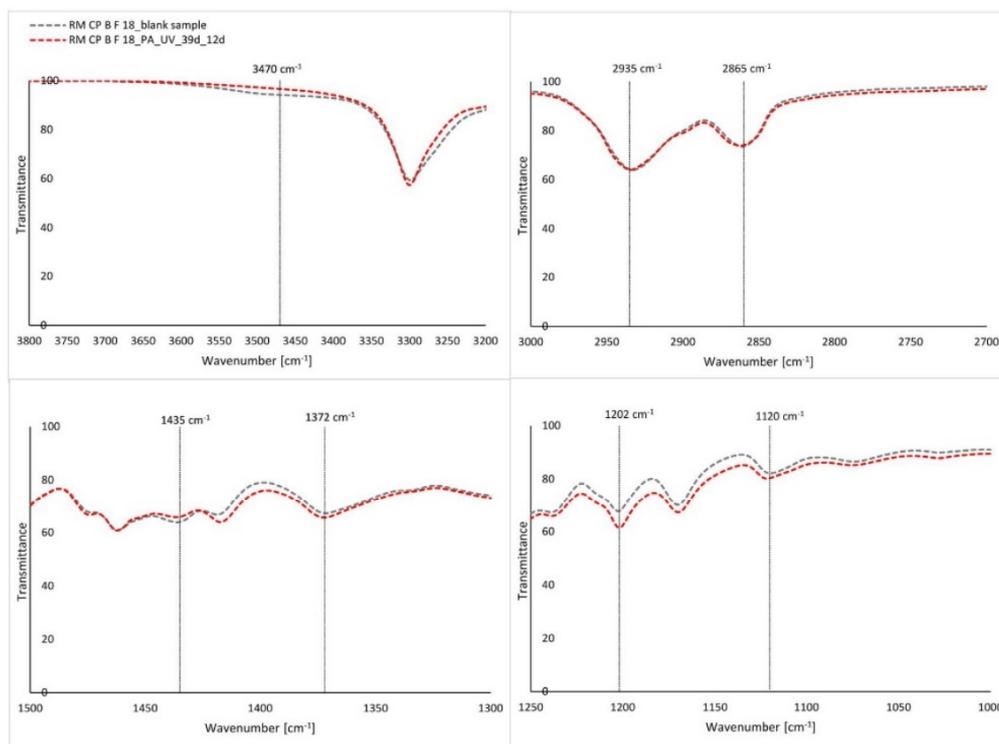


FIGURE 5 Details of the Fourier transform infrared-attenuated total reflection spectra of the polyamide (PA) side for RM CP B F 18 with bands characteristic for caprolactam marked by dashed lines

weaker for the UV-exposed samples compared with the nonexposed samples. The observed changes of individual signals characteristic of caprolactam indicate that the concentration of caprolactam has decreased upon exposure. Extraction of caprolactam from the films before and after exposure was, therefore, explicitly investigated (see below).

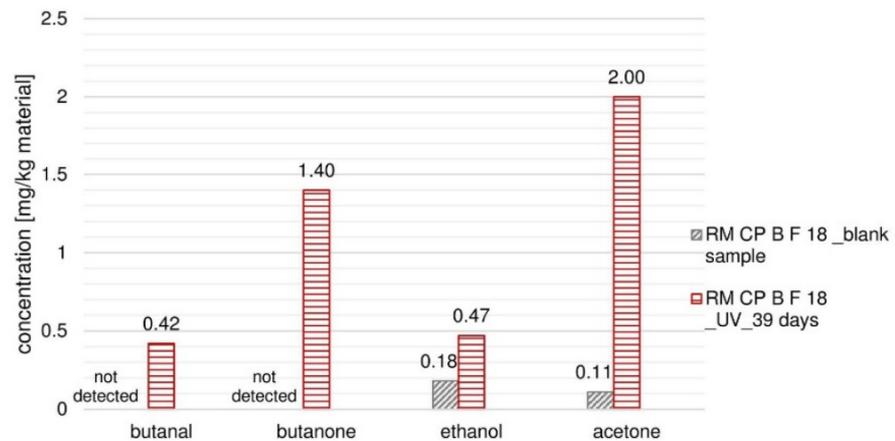
Corresponding measurements in ATR mode on the PE side of the packaging film (Figure S2) showed similar results as those on the PA side: new absorption bands in the carbonyl range occurred on the PE part of the composite film as a consequence of photo-oxidative conditions. The detectable alterations seem to be mainly irreversible. This goes in line with the results reported for the PA surface. It is worth to notice that the newly formed substances in the composite film induced by degradation are defined according to EU Regulation 10/2011⁵ as NIAS. The term NIAS covers reaction by-products, which can be formed during the manufacturing process or during the lifetime of a packaging material.

3.3 | Mass spectrometry on extracts from the differently exposed films to analyze NIAS

An extraction study was performed to verify the results of IR spectroscopy and confirmed that a significant change in the film occurred

under simultaneous UV and simultaneous heat treatment and newly formed substances were extracted from the UV-exposed PA/PE-films (Figures 6 and 7). In the headspace GC-MS analysis, two new substances, namely, butanal (CAS No 123-72-8) and butanone (CAS No 78-93-3) also known as methyl ethyl ketone (MEK), were identified in the extract of the film after 39 days of simultaneous UV and heat exposure, in addition to ethanol and acetone, which were found both in the exposed and in the nonexposed samples. Butanal and MEK correspond well with the findings of the IR investigations, which showed an increase in aldehyde and ketone concentration as typical oxidation products (Figure 6). Fatty acids, a fatty acid ester, and a fatty acid amide were additionally detected in the exposed sample by GC-QTOF-MS/FID (Figure 7). All these compounds are newly formed degradation products that were not detected in the reference sample. Butanal is listed as typical food contact material substance in the EU Regulation 10/2011, but no SML or SML (T) is assigned. MEK on the other hand is a substance that is not listed in EU Regulation 10/2011. Due to its low boiling point around 80°C, MEK is not included in the overall migration investigations, and it is likely that the substance will remain undetected during routine compliance testing. MEK is not unobjectionable in terms of consumer protection: according to EU-GHS classification, a specific target organ toxicity (category 3) and eye irritation (category 2) is established.²⁸ The fatty acids found are non-volatile substances. These substances are, therefore, included in

FIGURE 6 Concentration of substances found in headspace GC-MS screening after extraction of RM CP B F 18 before and after exposure to UV for 39 days



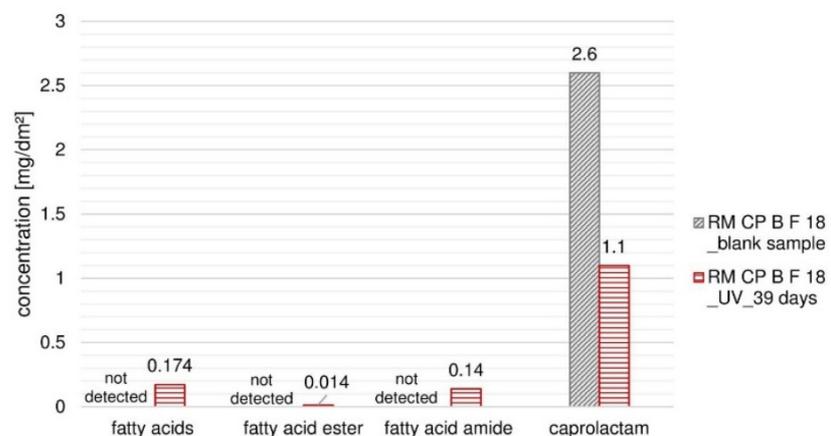
overall migration studies. A limit value of 10 mg/dm² or 60 mg/kg according to EU Regulation 10/2011⁵ applies. An earlier work dealt with such global migration under simultaneous exposure to UV and heat.¹¹ The results showed that the global migration after 10 days of exposure (UV and simultaneous heat treatment) for the PA/PE film increased significantly compared with standardized overall migration conditions but stayed below the limit of 10 mg/dm². No data are currently available on global migration following prolonged exposure.

In the LC-QTOF-MS screening, five unknown substances were detected in the nonexposed comparison sample, as opposed to 13 unknown substances in the exposed sample. These substances also have the potential to migrate to food upon contact. A potential risk cannot be assessed nor excluded because these substances were not chemically identified.

All substances detected here, whether identified or unknown, must also be evaluated in the context of Article 3 of the framework Regulation (EC) no 1935/2004⁴: for compliance of a packaging with existing legislation, it must be ensured that the transfer of substances from packaging to food is neither large enough to endanger human health nor to change the composition or the organoleptic properties of food in an unacceptable manner. Based on what is known about

the substances found under the chosen exposure conditions, this is at least questionable. However, caprolactam was detected and quantified within the extraction study (Figure 7). For the nonexposed reference sample, 2.6 mg/dm² caprolactam were determined. For the sample, which was exposed to UV and heat for 39 days, only 1.1 mg/dm² caprolactam were determined. Following UV/heat exposure, the caprolactam content in the extract decreased significantly. In this context, it is interesting to note that caprolactam migration from RM CP B F 18 is higher for all simulants in the migration test (Figure 1) compared with extraction conditions. The yield of an extraction depends mainly on the film properties, the duration of the extraction and the temperature. The migration studies were performed into different food simulants over a period of 10 days at a temperature of 40°C (in one case at 60°C) as opposed to extraction with acetonitrile over 2 h at 60°C in an ultrasonic bath. The shorter extraction time is the most obvious cause that could lead to the observed decreased uptake of caprolactam. Further, it is known that caprolactam dissolves best in polar solvents like water and ethanol, which corresponds to the simulants used in the migration study. The solubility of caprolactam in acetonitrile used as extracting agent can, therefore, be expected to be lower, caused by the lower polarity of acetonitrile.

FIGURE 7 Concentration of substances found by GC-QTOF-MS/FID or LC-QTOF-MS (in the case of caprolactam) after extraction of RM CP B F 18 before and after exposure to UV for 39 days



Nevertheless, the results of the extraction study clearly consolidate an earlier assumption that the caprolactam migration seemed to decrease under the influence of UV/heat exposure.¹¹ Such lower migration of caprolactam could be caused by postcrystallization of PA and/or by a decomposition of the monomer, both induced by the exposure, as discussed above. To discuss the relevance of either reaction, further studies under different environmental factors would be relevant.

3.4 | Mechanical tests

To test for mechanical consequences of the chemical changes spectroscopically observed during photo-oxidative and thermo-oxidative exposure, all samples have been mechanically tested before and following exposure.

The unexposed samples did not break even under the maximum applied force of 106 N corresponding to a stress of 34.3 N/mm², speaking in favor of the structure of the composite films. This was also observed for samples exposed solely to heat. But already after 2 days of UV exposure, the samples started to delaminate under tensile stress. At a stress of 25–30 N/mm², the PE part of the composite film ruptured and the PA part was stretched significantly at a tension substantially lowered by about 4–6 N/mm². Upon further stretching, the PA part delaminated in regular steps from the remaining PE leaving the transparent contact/delamination areas and the turbid stretched areas on the PA part (Figure 8A). The stress–strain diagram then followed a zig-zag curve with a uniform steep increase and decrease of tension by 2–3 N/mm². Beyond 2 days of illumination, the damage to the composite film has progressed so far that the film lost its original tensile properties. These results showed that, on the one hand, chemical changes occurred on the interface of both polymers decreasing adhesion and, on the other hand, the PE part was changed considerably stronger in its mechanical characteristics leading to rupture and delamination following UV exposure. It is conceivable that substances that formed in the degradation processes affected the interface. Delamination of the two parts of the composite film and

stretching of the PA part under stress can neither be observed for the unexposed samples nor for the samples exposed solely to heat.

A further mechanical consequence of UV exposure was noticed under prolonged exposure. Embrittlement of the composite RM-WS F 11 films was noticed after 84 days of UV exposure even without any stress extended to the samples in the framework of mechanical tests. While cutting a piece of the samples with a knife to carry out FTIR spectroscopy, samples started to spontaneously break in longitudinal direction, parallel to the extrusion direction (Figure 8B).

In summary, the mechanical tests revealed that alterations of the RM-WS F 11 composite film upon UV and simultaneous heat take place already after 2 days of exposure. This supports a conclusion from the spectroscopic findings where changes in the scattering characteristics in the spectral range between 1741 and 2830 cm⁻¹ were traced back to morphological alterations.

4 | CONCLUSIONS

The main consequences of the present results obtained following accelerated aging conditions can be discussed regarding the following:

(a) the knowledge gained on migration characteristics and UV-induced changes in the concentration of caprolactam:

- Over more than 40 months of storage, the migration of caprolactam in the investigated PA/PE film is stable. A specific migration test for caprolactam for a PA/PE film at the beginning of the film's life cycle will be valid for using it throughout its entire lifetime if stored properly.
- Under the inspection conditions of 10 days at 40°C, the available caprolactam is migrating almost completely to the chosen food simulants.
- Decreasing concentrations of caprolactam under photo-oxidative and simultaneous thermo-oxidative conditions were detected by means of IR spectroscopy and MS analysis of solvent extracts from the film, thereby specifying the results of earlier migration tests.¹¹

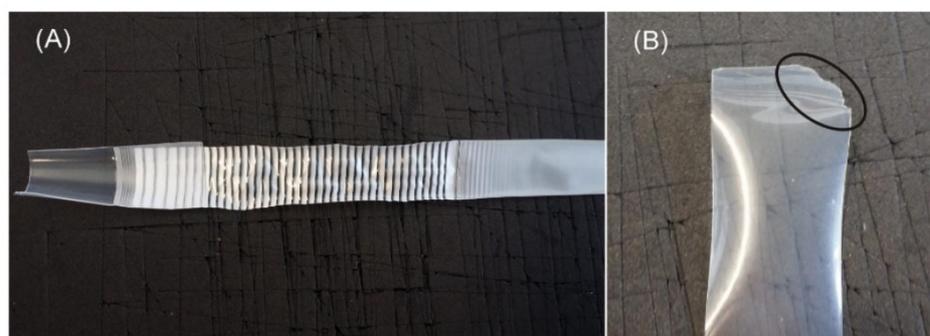


FIGURE 8 A, Delamination of RM-WS F 11 and tearing of polyethylene during tensile test. B, Breaking (marked by black ellipse) of the composite film while cutting test specimen after 84 days under ultraviolet exposure

(b) regarding observations directly relevant for the PA/PE film as packaging material:

- Tensile tests revealed an immediate damage of the PA/PE film under simultaneous UV and heat treatment.
- Newly formed chemical species with characteristic carbonyl groups were detected in the bulk of the polymer as well as on both surfaces due to degradation by means of FTIR spectroscopy.
- The extraction study shows that photo-oxidative alterations led to the formation of butanal, MEK, and fatty acids. Additionally, the amount of extracted unknown substances increased as a result of exposure.
- The formation of degradation products predominantly occurs irreversibly.

Once the degradation process is initiated, the film remains damaged and degradation products become a permanent part of the film. The presented results suggest that packaging exposed to photo-oxidative environmental conditions might negatively affect a packaged food with regard to its composition and organoleptic properties. Migration of NIAS into packed foodstuff appears possible and even likely since such substances were explicitly detected on the polymer surfaces. The present results indicate that such substances need to be taken into account for the risk and conformity assessment to ensure food safety for a specific packaging material.

ACKNOWLEDGEMENTS

Fruitful discussions on NIAS investigations and the execution of the examination by T. Gude (Swiss Quality Testing Services [SQTS], Dietikon) and his team are gratefully acknowledged. Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

ORCID

Derck Schlettwein  <https://orcid.org/0000-0002-3446-196X>

REFERENCES

1. Hoekstra EJ, Simoneau C. Release of bisphenol A from polycarbonate—a review. *Crit Rev Food Sci Nutr*. 2013;53(4):386-402.
2. Keresztes S, Tatár E, Czégény Z, Záray G, Mihucz VG. Study on the leaching of phthalates from polyethylene terephthalate bottles into mineral water. *Sci Total Environ*. 2013;458-460(1):451-458.
3. European Commission Regulation No. 262/2001/CE. : Communication on the implementation of the community strategy for endocrine disruptors—a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife. weblink: http://ec.europa.eu/environment/endocrine/documents/comm2001_en.htm
4. Regulation (EC) No 1935/2004 of the European Parliament and of the Council of 27 October 2004 on materials and articles intended to come into contact with food. Official Journal of the European Union. L 338:4. 13.11.2004.
5. Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food. Official Journal of the European Commission. L 12:1. 15.01.2011. Last amended by Commission Regulation (EU) No 2019/988 of 17 June 2019. Official Journal of the European Commission L 160:10 18.6.2019.
6. FDA, Code of Federal Regulations CFR, Title 21– Food and Drugs, Chapter I; Part 177 (21CFR177), Indirect food additives: Polymers. weblink: <https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfCFR/CFRSearch.cfm?fr=177.1500> ()
7. Barkby CT, Lawson G. Analysis of migrants from nylon 6 packaging films into boiling water. *Food Additives & Contaminants*. 1993;10(5): 541-553.
8. Begley TH, Gay ML, Hollifield HC. Determination of migrants in and migration from nylon food packaging. *Food Additives & Contaminants*. 1995;12(5):671-676.
9. GESTIS – Substance Database. Epsilon-Caprolactam. Publisher: Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA, Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance). Online: URL: http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu, search term: epsilon-Caprolactam.
10. Feldman D. Polymer weathering: photo-oxidation. *J Polym Environ*. 2002;10(4):163-173.
11. Funk M, Schlettwein D, Leist U. Migration characteristics under long-term storage and a combination of UV and heat exposure of poly(amide)/poly(ethylene) composite films for food packaging. *Packaging Technology and Science*. 2016;29(6):289-302.
12. Bradley EL, Castle L, Jickells SM, Mountfort KA, Read WA. Use of overall migration methodology to test for food-contact substances with specific migration limits. *Food Additives & Contaminants: Part a*. 2009;26(4):574-582.
13. Pramoda KP, Liu T, Liu Z, He C, Sue HJ. Thermal degradation behavior of polyamide 6/clay nanocomposites. *Polym Degrad Stab*. 2003;81(1): 47-56.
14. Araújo HP, Félix JS, Manzoli JE, Padula M, Monteiro M. Effects of γ -irradiation on caprolactam level from multilayer PA-6 films for food packaging: development and validation of a gas chromatographic method. *Radiation Physics and Chemistry*. 2008;77(7): 913-917.
15. Stoffers NH, Störmer A, Bradley EL, et al. Feasibility study for the development of certified reference materials for specific migration testing. Part 1: initial migrant concentration and specific migration. *Food Addit Contam*. 2004;21(12):1203-1216.
16. EEE-PT Working Group. Mann I, Brookman B (eds.). *Selection, Use and Interpretation of Proficiency Testing (PT) Schemes*. (2nd ed.), Middlesex, UK: Eurachem; 2011.
17. Council Directive (EEC) of 19 December 1985 laying down the list of simulants to be used for testing migration of constituents of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs (85/572/EEC). Official Journal of the European Commission. L 372: 14. 31.12.1985. Amended by Commission Directive 2007/19/EC of 30 March 2007. Official Journal of the European Commission. L 91: 17. 31.3.2007.
18. Council Directive (EEC) of 18 October 1982 laying down the basic rules necessary for testing migration of the constituents of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs (82/711/EEC). Official Journal of the European Commission. L 297: 26. 23.10.1982. Last amended by Commission Directive 97/48/EC of 29 July 1997. Official Journal of the European Commission. L 222: 10. 12.8.1997.
19. DIN EN ISO/IEC 17043:2010-05: Conformity assessment—General requirements for proficiency testing.
20. ISO 527-1:2012. Plastics—determination of tensile properties—Part 1: general principles.
21. Heimrich M, Nickl H, Bönsch M, Simat TJ. Migration of cyclic monomer and oligomers from polyamide 6 and 66 food contact materials into food and food simulants: direct food contact. *Packaging Technology and Science*. 2015;28(2):123-139.

22. Morris BA. 13 - Effects of Processing on Quality. In: Morris BA, eds. *The science and technology of flexible packaging*. Plastics Design Library. Norwich, NY, USA: William Andrew Publishing; 2017:465–513.
23. Dong W, Gijsman P. Influence of temperature on the thermo-oxidative degradation of polyamide 6 films. *Polym Degrad Stab*. 2010; 95(6):1054–1062.
24. Gulmine JV, Janissek PR, Heise HM, Akcelrud L. Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. *Polym Degrad Stab*. 2003;79(3):385–397.
25. Gardette M, Perthue A, Gardette JL, et al. Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: comparison of mechanisms and influence of unsaturation content. *Polym Degrad Stab*. 2013;98(11):2383–2390.
26. Herrera M, Matuschek G, Kettrup A. Thermal degradation studies of some aliphatic polyamides using hyphenated techniques (TG-MS, TG-FTIR). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2000;59:385–394.
27. Herrera M, Wilhelm M, Matuschek G, Kettrup A. Thermoanalytical and pyrolysis studies of nitrogen containing polymers. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2001;58–59:173–188.
28. GESTIS – Substance Database. Butanon. Publisher: Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA,

Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance). Online: URL: [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/013330.xml?f=templates\\$fn=default-doc.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/013330.xml?f=templates$fn=default-doc.htm$3.0), search term: Butanon

SUPPORTING INFORMATION

Additional supporting information may be found online in the Supporting Information section at the end of this article.

How to cite this article: Ritter M, Schlettwein D, Leist U. Specific migration of caprolactam and infrared characteristics of a polyamide/polyethylene composite film for food packaging under conditions of long-term storage before use. *Packag Technol Sci*. 2020;33:501–514. <https://doi.org/10.1002/pts.2531>

5. Fazit

Verschiedene Chargen einer PA/PE-Folie wurden hinsichtlich auftretender Degradationsprozesse untersucht. Hierfür wurde die **PA/PE-Folie ohne Lebensmittelkontakt** unter nachfolgenden Degradationsbedingungen (vgl. Tabelle 3) untersucht:

Degradationsbedingungen Typ 1: Langzeitlagerbedingungen (dunkel, Raumtemperatur) vergleichbar mit denen bei Folienproduzenten oder Lebensmittelherstellern,

Degradationsbedingungen Typ 2: standardisierte Vergleichsbedingungen, die extreme Lagerbedingungen (UV-/Wärmeeinfluss) simulieren.

Darüber hinaus wurde die **PA/PE-Folie mit Lebensmittelkontakt** unter folgenden Degradationsbedingungen untersucht:

Degradationsbedingungen Typ 3: standardisierte Vergleichsbedingungen, die extreme Lagerbedingungen (UV-/Wärmeeinfluss) des verpackten Lebensmittels simulieren.

An den PA/PE-Folienproben, die den Degradationsbedingungen Typ 1-Typ 3 ausgesetzt waren, wurden im Rahmen von chemischen Analysen Migrationsuntersuchungen sowie ein NIAS-Screening durchgeführt. Im Rahmen der physikalischen Charakterisierung wurden FT-IR- und ATR-FT-IR-Spektroskopie sowie mechanische Zugprüfungen durchgeführt. Die Untersuchungsergebnisse wurden denen der ausgewählten Vergleichsproben gegenübergestellt, um die Auswirkungen der Degradationsbedingungen beurteilen zu können. Die Untersuchungsergebnisse sind in Publikation I und Publikation II dargestellt. Jede der beiden Publikationen enthält eine detaillierte Diskussion und, wo möglich, Interpretation der einzelnen Untersuchungsergebnisse. Die nachfolgende Diskussion soll daher nicht dem Zweck dienen einzelne Untersuchungsergebnisse erneut detailliert zu beleuchten, sondern die Ergebnisse beider Publikationen sollen im Folgenden zusammengeführt und in ihrer gemeinsamen Bedeutung bewertet werden. Abschließend sollen Handlungsempfehlungen für die Ermittlung geeigneter Lager- und Anwendungsbedingungen von Kunststoffmaterial mit oder mit vorhersehbarem Lebensmittelkontakt abgeleitet werden.

Die wesentlichen Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen sind in **Tabelle 4** zusammengefasst.

Table 4: Tabellarische Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse unter den jeweiligen Degradationsbedingungen für die PA/PE-Folie mit oder ohne Lebensmittelkontakt.

Untersuchungsgegenstand	Degradationsbedingungen	chemische Analyse		physikalische Charakterisierung			
		Gesamt-migration	spez. Migration Caprolactam				
Kunststoffmaterial PA/PE-Folie	Typ 1: Langzeitlagerung dunkel, Raumtemperatur	↔; Tendenz: ↓ Vgl. ◊)	↔ Vgl. ◊)				
	Typ 2: Lagerung unter Variation der Parameter Zeit/UV- und Wärmeexposition			NIAS Butanal*, Methyllethylketon (MEK)*, Fettsäuren*, Fettsäureester*, Fettsäureamid*, Ethanol↑, Aceton↑, unbekannte Substanzen↑, Caprolactam↓ Vgl.~)	FT-IR Ketongruppen* Vgl.~)	ATR-FT-IR Ketongruppen*, Caprolactam↓ Vgl.~)	Zugprüfung Delamination des Folienverbunds Vgl.~)
Kunststoffmaterial PA/PE-Folie mit Lebensmittelkontakt	Typ 3: simulierter Langzeitkontakt (10 Tage) unter Variation der Parameter UV-/ Wärmeexposition	↑ Vgl. Δ)	↔; Tendenz: ↓ Vgl. Δ)		↔ Vgl.~)	↔ Vgl.~)	↔ Vgl.~)
		↔ Vgl. Δ)	↔ Vgl. Δ)				
Ergebnisse durchgeführter Untersuchungen gegenüber Vergleichsproben:	↑ erhöhte Konzentration gegenüber Vergleichsprobe ↓ verringerte Konzentration gegenüber Vergleichsprobe ↔ keine nachweisbare Änderung gegenüber Vergleichsprobe * Substanz(en) neu aufgetreten nach Exposition			Variation der Parameter UV-/ Wärmeexposition:	gleichzeitige UV-/Wärmeexposition (60 °C) Wärmeexposition (48-50 °C) Wärmeexposition (60 °C)		
Liste der Vergleichsproben:	Vgl. ◊) PA/PE-Vergleichsproben: ohne Exposition; Migrationsdaten gleicher Charge bei geringerem Folienalter und unterschiedliche Charge bei gleichem Folienalter Vgl.~) PA/PE-Vergleichsproben: ohne Exposition; Lagerung dunkel, Raumtemperatur Vgl.Δ) PA/PE-Vergleichsproben: ohne Exposition; Migrationsprüfung bei standardisierten Prüfbedingungen: 10 Tage, 40 °C						

5.1 Veränderungen unter Langzeitlagerbedingungen

Untersuchungen zum Verhalten der Migration von PA/PE-Folien nach Langzeitlagerung waren bisher nicht verfügbar. Mittels der regelmäßig durchgeführten Migrationsuntersuchungen während des Lagerzeitraums von 40 Monaten konnte ein umfassendes Bild über das Migrationspotential von Stoffen aus den Folien in Lebensmittelsimulanzien gewonnen werden. Es konnte gezeigt werden, dass eine stabile Migrationsrate sowohl für die Gesamtmigration (Publikation I) als auch für die spezifische Migration von Caprolactam (Publikation II) über mehrere Jahre gegeben ist, wenn die Folie dunkel und bei Raumtemperatur gelagert wird. Hinsichtlich der Gesamtmigration wurde mit zunehmendem Folienalter die Tendenz zum Rückgang der Migrationsrate festgestellt. Hinweise auf eine Zunahme der Gesamt- oder Caprolactammigrationsrate über die Lagerzeit gibt es nicht.

Die zugrundeliegenden Untersuchungen wurden alle im Rahmen von Ringversuchen durchgeführt. Die breite Datenlage sowie der Einsatz von gleichem Material unterschiedlicher Produktionschargen beim Hersteller sichert die Validität und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

Für Folienhersteller und Lebensmittelproduzenten ist das ein gutes Ergebnis, da die Eignung als Lebensmittelkontaktmaterial in Bezug auf den zu erwartenden Stoffübergang auch nach mehr als 3 Jahren Lagerung gegeben ist. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass unterschiedliche Chargen der gleichen Folie (unter gleichen Produktionsbedingungen und bei gleichbleibender Rezeptur) vergleichbare Ergebnisse hinsichtlich ihrer Migrationseigenschaften liefern. Dies ist ebenfalls ein gutes Ergebnis für Folienhersteller und Lebensmittelproduzenten, da das Ergebnis einer einmal durchgeführten Migrationsuntersuchung auch auf zukünftige Chargen übertragen werden kann und die Konformität mit geltendem Recht hinsichtlich der Migrationseigenschaften bestätigt wurde. Dieses Ergebnis ist auch von wirtschaftlicher Bedeutung, denn so können Ressourcen für regelmäßige Analysekosten eingespart werden, solange die Voraussetzungen gleicher Rezeptur und gleicher Produktionsbedingungen eingehalten werden.

Unter den hier gewählten Lagerbedingungen (dunkel bei Raumtemperatur) gibt es keinen Hinweis auf relevante Degradationsprozesse, die Einfluss auf die Migrationsrate nehmen.

5.2 Einfluss von extremen Lager- und Anwendungsbedingungen

Da für die beiden Polymere PA und PE bekannt ist, dass sie wenig lichtbeständig sind [6], wurde die hier verwendete PA/PE-Verbundfolie außerdem einer kontrollierten UV- und Wärmeexposition ausgesetzt, um extreme Lager- und Anwendungsbedingungen zu simulieren, sowohl ohne als auch mit Lebensmittelkontakt. Bis zur Auslieferung eines verpackten Produkts an den Großhandel ist der Strahlungs- und Wärmeeinfluss meist gering, oder er wird während des Produktionsprozesses bewusst eingesetzt, z. B. zur Konservierung. Während des Transports verpackter Lebensmittel in LKWs oder Containerschiffen kann es zur Erwärmung des Transportraums und damit zur Erwärmung der transportierten Waren und deren Verpackungen kommen. Spätestens ab der Auslage eines Produkts im Einzelhandel ist eine Kombination aus Strahlungs- und Wärmeeintrag möglich. Leuchtstoffröhren und LEDs sorgen für die ansprechende Präsentation der Waren. Neben dem Spektrum des sichtbaren Lichts können diese auch UV-Strahlung emittieren. Bei Freizeitaktivitäten draußen oder der Auslage eines Produkts vor dem Geschäft werden Verpackungen durch Sonnenlicht ebenfalls einem UV-Anteil ausgesetzt und bei sommerlichen Temperaturen ist zusätzlich eine Erwärmung wahrscheinlich.

Tabelle 4 enthält die Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse aus den Publikationen I und II zur Degradation unter UV-/Wärmeexposition. Hieraus ist ersichtlich, dass sich unter simultaner UV-/Wärmeexposition in der Folie eine Vielzahl an neuen Substanzen wie z.B. Butanal und MEK bilden, die mittels (ATR-)FT-IR-Untersuchung und NIAS-Screening nachweisbar sind. Darüber hinaus zeigt das NIAS-Screening an, dass sich der Ethanol- und Acetongehalt unter UV-/Wärmeeinfluss erhöht und auch der Anteil an unbekanntem Substanzen in der Folie zunimmt. Insgesamt konnten die durchgeführten Untersuchungen eine massive Veränderung der Folie unter gleichzeitigem UV-/Wärmeeinfluss belegen. Die Bildung neuer Substanzen konnte mittels FT-IR-Untersuchung bereits nach 7 Tagen nachgewiesen werden und zeigte sich irreversibel, auch wenn die Folie im Anschluss an die Exposition für weitere 4 Monate dunkel bei Raumtemperatur gelagert wird. Demgegenüber stehen die Ergebnisse, die durch ausschließliche Wärmeexposition unter Ausschluss von UV-Einfluss ermittelt wurden. Hier konnte mittels (ATR-)FT-IR-Untersuchung kein Hinweis auf Degradationsprozesse gefunden werden.

Dass ein Teil der Substanzen, die sich unter UV-Wärmeeinfluss bilden, auch das Potenzial haben zu migrieren, wurde durch die Migrationsuntersuchungen belegt, die im Anschluss an die Degradationsbedingungen Typ 3 stattgefunden haben. Hier wurden Proben der PA/PE-Folie im Kontakt mit der Lebensmittelsimulanz destilliertes Wasser über 10 Tage UV- und wärmeexponiert. Die Untersuchungen der Migration wurden wieder im Rahmen von Ringversuchen durchgeführt, so dass eine hohe Validität und Vergleichbarkeit der Daten gesichert ist. Die

Gesamtmigration unter gleichzeitiger UV-/Wärmeexposition war im Vergleich zu standardisierten Prüfbedingungen von 10 Tagen bei 40 °C signifikant höher. Die ausschließlich wärmeexponierten Vergleichsproben (48-50 °C) zeigten keine erhöhte Migration. Anteil an der erhöhten Gesamtmigration unter UV-/Wärmeeinfluss könnten z. B. Fettsäuren haben, die sich nachweisbar in der Folie bilden können (siehe **Tabelle 4** bzw. Publikation II). Die weiteren Substanzen, die unter UV-/Wärmeeinfluss in der Folie nachweisbar waren, sind wahrscheinlich nicht Bestandteil der erhöhten Gesamtmigration, da es sich um flüchtige Substanzen mit Siedepunkten < 250 °C handelt, die naturgemäß im Rahmen der Gesamtmigrationsuntersuchung nicht erfasst werden. Weitere Untersuchungen sollten im Detail klären, aus welchen Substanzen sich das im Vergleich zu standardisierten Prüfbedingungen erhöhte Gesamtmigrat unter gleichzeitigem UV-/Wärmeeinfluss zusammensetzt. So können weitere Informationen über die ablaufenden Degradationsprozesse gewonnen werden. In zukünftigen Untersuchungen zum Verhalten der Gesamtmigration unter Umwelteinflüssen sollte außerdem der Einfluss von UV-Strahlung und Wärme getrennt voneinander betrachtet werden, um weitere Informationen darüber zu erhalten, welchen Anteil die beiden Umwelteinflüsse jeweils für sich und ggf. in ihrem Zusammenwirken auf die Gesamtmigration haben.

Die Ergebnisse, die an der Folie unter gleichzeitigem UV-/Wärmeeinfluss sowohl mit als auch ohne Lebensmittelkontakt festgestellt wurden, sollten im Kontext des eingangs genannten Artikels 3 der Verordnung (EG) Nr. 1935/2004 [8] betrachtet werden, da mit dem neu gebildeten MEK eine Substanz in der Folie nachgewiesen wurde, die nicht in der Positivliste der Verordnung (EU) Nr. 10/2011 [9] enthalten und gemäß GHS-Klassifikation (siehe Publikation II) geeignet ist, die menschliche Gesundheit zu gefährden. Darüber hinaus wurden mit Butanal, MEK, Ethanol und Aceton mehrere Substanzen gefunden, die das Potential haben, zu einer Beeinträchtigung der organoleptischen Eigenschaften eines verpackten Lebensmittels zu führen. Eine unvertretbare Zusammensetzung des Lebensmittels in Bezug auf die gültigen Migrationslimits wurde dagegen nicht nachgewiesen. Alle Substanzen, die Grenzwerten gemäß [9] unterliegen, weisen Konzentrationen unterhalb des jeweils zulässigen Migrationsgrenzwertes auf.

In Bezug auf den Gehalt des Monomers Caprolactam in der Kunststoffolie zeigt sich ein positiv zu bewertender Einfluss der gleichzeitigen UV/Wärmeexposition, da sowohl mittels ATR-FT-IR als auch aus den Ergebnissen des NIAS-Screenings von einer Abnahme der Caprolactamkonzentration unter gleichzeitiger UV-/Wärmeexposition ausgegangen werden kann. Dieser Schluss wird außerdem durch die spezifische Migration von Caprolactam unter gleichzeitiger UV-/Wärmeexposition unterstützt. Anhand einer Vergleichsuntersuchung, bei welcher der Lebensmittelkontakt ausschließlich unter Wärmeeinfluss (60 °C, ohne gleichzeitige UV-Exposition) durchgeführt wurde, kann geschlossen werden, dass der Temperatureinfluss allein nicht

zur Verringerung der Caprolactammigration in der Folie und im Migrat beigetragen hat. Mindestens die Kombination aus UV-Strahlung/Wärme oder nur die UV-Exposition sind für eine abnehmende Caprolactamkonzentration verantwortlich. Ob die Verringerung der Caprolactamkonzentration durch Zersetzung oder Nachkristallisationsprozesse begründet werden kann, konnte im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen nicht bestimmt werden. Hier sollten zukünftige Untersuchungen klären, welche Mechanismen eine Abnahme der Caprolactamkonzentration begründen. Das Wissen über Möglichkeiten die Konzentration des Monomers Caprolactam gezielt zu manipulieren, kann für Folienhersteller und Verarbeiter von Folien von großem Interesse sein.

5.3 Abgeleitete Handlungsempfehlungen zu Lager- und Anwendungsbedingungen

Zusammenfassend lassen sich folgende Handlungsempfehlungen für die Lager- und Anwendungsbedingungen von Kunststoffmaterial, insbesondere PA/PE-Folie, mit oder mit vorhersehbarem Lebensmittelkontakt ableiten:

Der Lagerung von Kunststofffolien, insbesondere solchen, die als Lebensmittelkontaktmaterialien eingesetzt werden, ist eine besondere Bedeutung beizumessen, damit ihre Qualität während ihrer gesamten Lebensdauer sichergestellt ist.

Lagerbedingungen, die Umwelteinflüssen wie UV- und Wärmeeinstrahlung unterliegen, müssen vermieden werden, da diese bereits nach wenigen Tagen zu einer Schädigung der Kunststoffolie führen können: Die mechanischen Eigenschaften können sich innerhalb von wenigen Expositionsstunden verändern, bereits nach 2 Tagen der Exposition delaminiert die untersuchte PA/PE-Folie unter Spannung, so dass es zu einem kompletten Verlust der ursprünglichen Eigenschaften kommt. Darüber hinaus bilden sich neue chemische Substanzen, die im Sinne des Artikel 3 der Verordnung (EG) Nr. 1935/2004 [8] problematisch sein können, da sie das Potential haben, aus der Kunststoffolie auf ein verpacktes Lebensmittel überzugehen und die menschliche Gesundheit zu gefährden, und/oder die organoleptischen Eigenschaften des Lebensmittels negativ beeinflussen können.

Eine einmal geschädigte Kunststoffolie bleibt geschädigt. Die Veränderung der mechanischen Eigenschaften ist irreversibel. Die chemischen Degradationsprodukte, die sich unter standardisierten Lagerbedingungen bilden, bleiben zunächst auf der Folie präsent. Hier könnte eventuell durch Nachbehandlungsprozesse, wie z. B. Waschen, eine Verringerung der Konzentration dieser Produkte herbeigeführt werden. Allerdings ist fraglich, ob dies unter den Gesichtspunkten von Kosten und Nutzen sinnvoll ist.

Die Lagerung der Kunststofffolien kann sich positiv auf die anschließenden Migrationseigenschaften bei Lebensmittelkontakt auswirken, insbesondere die Globalmigrationsrate kann, bei geeigneten und standardisierten Lagerbedingungen, abnehmen.

Anwendungsbedingungen, bei welchen gleichzeitig UV- und Wärmeeinfluss auf ein verpacktes Lebensmittel vorliegen, sind zu vermeiden, sowohl im Einzelhandel als auch beim Verbraucher, da sich unter diesen Bedingungen der Anteil an nicht-flüchtigen Bestandteilen (Gesamtmigration), die aus dem Verpackungsmaterial in das Lebensmittel übergehen, erhöht. Wahrscheinlich ist, dass sich auch der Anteil an flüchtigen Bestandteilen erhöht, da diese im Kunststoffmaterial unter UV-/Wärmeexposition vermehrt entstehen.



6. Ausblick

Die hier vorliegenden Untersuchungen an einer Folie für den Lebensmittelkontakt haben gezeigt, dass Degradationsprozesse im Kunststoffmaterial u. a. über Migrationsprozesse Einfluss auf ein verpacktes Lebensmittel nehmen können. Solche Umwelteinflüsse bleiben derzeit allerdings bei Konformitätsprüfungen von Kunststoffmaterialien für den Lebensmittelkontakt im Wesentlichen unberücksichtigt. Derzeit betrachten Migrationsuntersuchungen die voraussichtliche Dauer der Lagerung und deren Temperatur sowie, falls vorgesehen, Erhitzungsschritte. Die vorliegenden Ergebnisse aus dieser Arbeit zeigen, dass etwaige zusätzliche Umwelteinflüsse, denen eine Kunststoffverpackung vorhersehbar während der Lebensdauer ausgesetzt ist, routinemäßig für den Konformitätsnachweis berücksichtigt werden sollten, um die Verkehrsfähigkeit des Produkts sicher abschätzen zu können.

Beispiele für Kunststoffmaterial, welches vorhersehbar neben Wärme auch UV-Strahlung ausgesetzt wird, sind z. B. Trinkflaschen, sowohl Einmal-Trinkflaschen aus Kunststoffmaterial als auch Trinkflaschen für den Mehrfachgebrauch. Diese werden beispielsweise bei Spiel und Sport im Freien aufgestellt oder in Fahrradhalterungen eingebracht, und sind damit vorhersehbar auch UV-Licht ausgesetzt. Die derzeitigen Prüfbedingungen für Fahrradflaschen sind, abhängig von vorhersehbarer Kalt- oder Heißbefüllung, entweder 24 Stunden bei 40 °C (Kaltgetränke) oder 2 Stunden bei 70 °C (Heißgetränke) [55]. Diese Testbedingungen blenden einen Teil der Realität aus. Dies kann im Zweifelsfall dazu führen, dass ein Produkt unter den standardisierten Testbedingungen für verkehrsfähig erklärt wird, dies unter realen Anwendungsbedingungen aber tatsächlich nicht ist. Für alle Lebensmittelkontaktmaterialien aus Kunststoff, die vorhersehbar neben Wärme weiteren Umwelteinflüssen ausgesetzt sind, sollten die Bedingungen zur Prüfung des Migrationspotentials daher überdacht und ggf. ergänzt werden. Durch anwendungsbezogener Testbedingungen könnten Produkte frühzeitig auffallen, die der realen Anwendung im Zweifel nicht standhalten. Ein Inverkehrbringen könnte gestoppt und die Verbraucher könnten geschützt werden. Mit den umfangreicheren Ergebnissen aus Anwendungstests hätten auch die Hersteller mehr Sicherheit, da das Kunststoffmaterial gezielt dahingehend modifiziert werden könnte, dass Alterungseffekte abgeschwächt werden, indem anwendungsbezogene Stabilisatorsysteme und Antioxidantien im Polymer eingesetzt werden. Außerdem können Barrierschichten eingesetzt werden, um ein Lebensmittel vor dem Eintrag von Degradationsprodukten und sonstigen Migrationseffekten aus der Außenverpackung zu schützen [56].

Neben den unmittelbaren Auswirkungen auf das Lebensmittel sind „sicherere“ Lebensmittelkontaktmaterialien auch aus weiteren Gründen vorteilhaft: Lebensmittel, die infolge von Degradationsprozessen ihrer Verpackungen auffällig werden, sei es z. B. durch entstehende

flüchtige Verbindungen, die sich für den Verbraucher in veränderten organoleptischen Eigenschaften äußern, oder durch offensichtlich veränderte mechanische Eigenschaften, werden entsorgt. Wie bereits eingangs aufgeführt, sind in diesem Fall alle Ressourcen, die bis dahin für Herstellung und Transport von Lebensmittelkontaktmaterial und Lebensmittel benötigt wurden, verschwendet. Anwendungsbezogenere Testbedingungen für Lebensmittelkontaktmaterialien könnten zu weniger Lebensmittelverschwendung und längerer Lebensdauer insbesondere von Lebensmittelkontaktmaterialien für den Mehrfachgebrauch führen und wären demnach auch unter ökologischen Gesichtspunkten vorteilhaft.

Für die Umsetzung solch umfangreicherer Testbedingungen muss sichergestellt werden, dass die eingesetzte Analytik geeignet ist, die gesetzten Grenzwerte zu überwachen. Für die Untersuchung der spezifischen Migration von Caprolactam und der Gesamtmigration gibt es standardisierte Untersuchungsmethoden (siehe Kapitel 3.2). Bei der Untersuchung der NIAS dagegen sind derzeit keine standardisierten Untersuchungsmethoden verfügbar. Neben den vorhersagbaren NIAS, die zielgerichtet chemisch untersucht werden können, sind vor allem die nicht vorhersagbaren NIAS eine analytische Herausforderung. Nicht selten bleiben diese unidentifiziert [10]. Die Diskussion um NIAS zeigt, dass die Methodenentwicklung in Zukunft weiter vorangetrieben werden muss, um diese Substanzen sicher identifizieren und vergleichbar quantifizieren zu können, denn diese rücken bei der Risikobeurteilung von Lebensmittelkontaktmaterialien zunehmend in den Fokus.

Wie wichtig standardisierte Untersuchungsbedingungen sind, konnte unter Beteiligung der Autorin vor einigen Jahren am Beispiel der Mineralöluntersuchung in Lebensmitteln gezeigt werden [57]. Mineralölkontamination in Lebensmitteln kann z. B. durch Verunreinigungen im Produktionsprozess des Lebensmittels oder Migration aus Verpackungsmaterialien von recycelter Pappe verursacht werden. Über eine Serie von mehreren Ringversuchen zum Thema Mineralölanalytik in verschiedenen Matrices konnte gezeigt werden, dass sich abhängig vom Konzentrationsbereich Vergleichsstandardabweichungen von > 50% bei der Untersuchung der Mineralölfractionen ergeben [57]. Dies lässt eine Überwachung von etwaigen Grenzwerten nicht sicher zu. Im Rahmen der durchgeführten Ringversuche konnte gezeigt werden, dass der derzeitige Stand der Technik eine Quantifizierung bis 2 mg Mineralölfractionen pro kg Lebensmittel vergleichbar ermöglicht. Eine Nachweisgrenze wurde mit 1 mg/kg Lebensmittel vorgeschlagen. Um niedrigere Bestimmungs- und Nachweisgrenzen zu erreichen, muss die Standardisierung der Untersuchungsmethoden weiter vorangetrieben werden.

Derzeit ist ebenso wenig über die Leistungsfähigkeit der Untersuchung von NIAS bekannt, wie vor einigen Jahren zum Thema Mineralölanalytik. Unter Beachtung der analytischen Möglichkeiten und des toxikologischen Verständnisses der NIAS ist eine Standardisierung der Untersuchungen von zentraler Bedeutung, denn nur so können verlässliche Risikobeurteilungen

von Lebensmittelkontaktmaterialien aus Kunststoffen gewährleistet und der Nutzen von den in dieser Arbeit geforderten anwendungsbezogeneren Testbedingungen voll ausgeschöpft werden. Ringversuche sind bei dieser Arbeit ein sinnvolles Werkzeug und sollten die Standardisierung der Untersuchungsmethoden begleiten, wie Arbeiten unter Beteiligung der Autorin zeigen [56; 57]. Darüber hinaus belegt die vorliegende Arbeit, dass Ringversuche zur Materialcharakterisierung auch im Bereich von Forschungsfragen wichtige Beiträge liefern, die mit einer hohen Verlässlichkeit der ermittelten Kenndaten einhergehen und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sicherstellen. Somit soll die vorliegende Arbeit auch dazu ermutigen, die Vorteile von Ringversuchen in zukünftigen Forschungsarbeiten zu nutzen und das Potential dieses Werkzeugs für Forschungszwecke auszuschöpfen.



7. Anhang

Publikation II: Supporting information

Specific Migration of Caprolactam and IR Characteristics of a PA/PE Composite Film for Food Packaging Under Conditions of Long-term Storage Before Use

Milena Ritter^{a,b}, Derck Schlettwein^{b,1}, Ulrich Leist^a

^a German Reference Office for Proficiency Testing and Reference Materials (DRRR GmbH), Bodmanstraße 4, D-87435 Kempten, Germany

^b Justus-Liebig University Giessen, Institute of Applied Physics and Laboratory of Materials Research (LaMa), Heinrich-Buff-Ring 16, D-35392 Giessen, Germany

Supporting information:

Figure S1 shows FTIR spectra of the PA/PE film in the range of hydroxyl bands determined from transmission between 3360 and 3700 cm^{-1} which is dominated by one very broad band superimposed to a number of well-defined bands. The transmission is higher for irradiated samples compared to the reference samples. The highest transmission can be observed for the sample exposed to UV radiation for 10 days. The sample, which was exposed to UV for 84 days, shows a lower transmission, even below the samples, which were exposed for 1 and 2 days only, but a higher transmission than the unexposed control samples. At first sight, this range seems to underlie irregular changes. But the changes in transmission could be explained from an O-H contribution of absorbed water [1]. For polyethylene, Kaczmarek et al. [2] observed small and irregular absorbance changes of the hydroxyl band in the area 3000-3600 cm^{-1} during UV exposure and proposed the formation of OH groups with different efficiency. The humidity in air was a parameter not explicitly controlled during exposure. Whereas the samples exposed for 1 to 10 days were taken out during UV exposure and measured within four hours the sample exposed for 84 days finished the exposure cycle in the evening and was measured the next morning. The samples exposed for 84 days (UV as well as heat exposition) were, therefore, stored under ambient condition for more than 12 hours and their low transmission most likely resulted from an absorption of water molecules during this time. This assignment is confirmed by the fact that the sample exposed for 39 days followed by 12 days of non-exposure showed an even lower transmission caused by a prolonged time of water absorption than the sample exposed for 84 days with subsequent storage for only 12 hours. Finally, the film exposed for 84 days to UV radiation followed by 119 days of non-exposure (time for water absorption) showed a comparable transmission as the reference samples, speaking in favor of a complete recovery of the original water content. According to Hamouya et al. [3] free and associated hydroperoxide (O-O-H) groups could also absorb in this spectral region. In view of this straightforward reasoning, the hydroperoxide formation through photo-oxidation [1; 4], seems unlikely in this case, since the sample which was exposed to UV irradiation for 84 days and stored in the dark for almost 4 months afterwards showed widely identical characteristics as the reference samples. Hydroperoxides are not chemically stable [4]. The decomposition of hydroperoxides should lead to the formation of esters, ketones, lactones

¹ author to whom correspondence should be addressed: schlettwein@uni-giessen.de

and carboxylic acids [4; 5] which cannot be found in higher amounts for this sample than for the sample that was subjected to UV light for 84 days without subsequent storage. The results for the samples, which were exposed to heat only, further support the assumption that water absorption led to the observed changes in transmission: the change in the transmission band between $3700\text{--}3360\text{ cm}^{-1}$ is not as broad as it is for the UV irradiated samples. This could be explained by the fact that the UV exposed samples are stored under a temperature of $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ and the heat exposed samples are stored under a temperature of $48\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$ only. Less water is likely to be absorbed at higher temperatures.

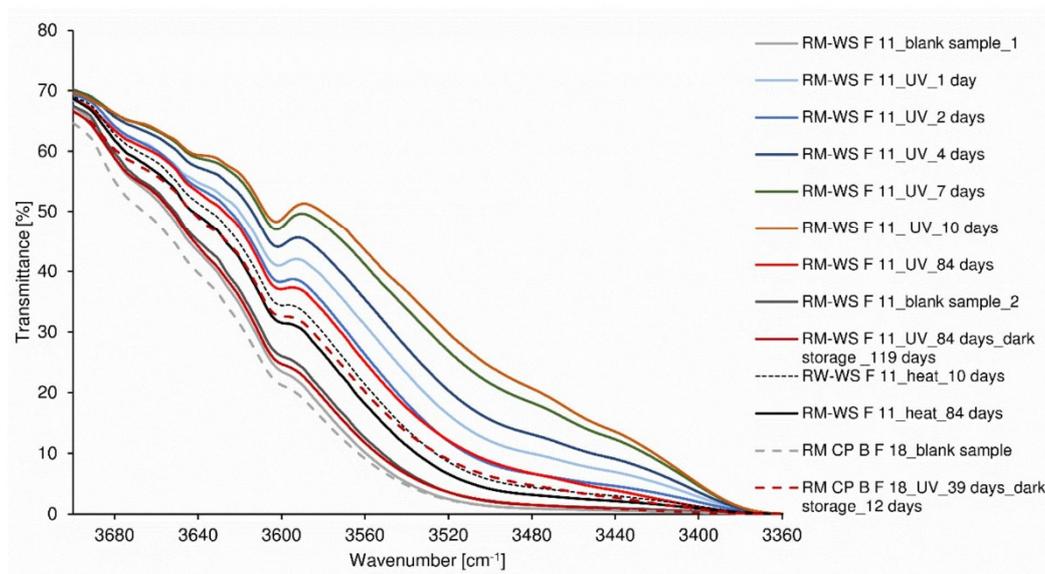


Figure S1: FTIR transmission spectra in the range of hydroxyl bands following different exposure times and conditions.

Figure S2 shows results of ATR-IR spectroscopy on the PE side of the film RM-WS F 11. Only those spectral regions are presented where changes were observed. As it was observed on the PA-side (Figures 4 and 5 of the main text), new absorption bands in the carbonyl range occurred on the PE-side also. At least from day 84 of simultaneous UV and heat exposure, new bands between $\sim 1709\text{--}1735\text{ cm}^{-1}$ were detected (Figure S2). According to Gulmine et al. [6] these bands indicate the formation of new species formed during the oxidation process and can be assigned to stretching vibrations of various carbonyl groups [6]. The transmission minima at $\sim 1709\text{ cm}^{-1}$ indicates carboxylic acids, representing the main products formed for PE due to a Norrish type I reaction under photo-oxidative conditions [7]. The transmission minima at $\sim 1719\text{ cm}^{-1}$ indicates the formation of ketones [7] as well as the weak signal at $\sim 1175\text{ cm}^{-1}$ [8] (Figure S2 A). Additionally, a shift to lower wavenumbers can be observed for the transmission minimum at $\sim 1740\text{ cm}^{-1}$ assigned to ester carbonyl stretching vibrations of vinyl acetate [8] for the sample exposed to UV for 84 days (Figure S2 B). This new transmission minimum at $\sim 1735\text{ cm}^{-1}$ indicates that esters and /or aldehydes are formed [6,7]. For the sample exposed to UV and heat for 84 days and stored additionally for 119 days in the dark at ambient temperature the transmission minimum seems to shift back to the original position at $\sim 1740\text{ cm}^{-1}$ indicating partial reversibility of the changes. The signal at $\sim 1463\text{ cm}^{-1}$ (Figure S2 A) can be assigned to

S2

C-H deformation vibrations [9], only observed for the samples exposed to UV. In summary, it can be noted that also for the PE surface most detectable alterations seem to occur irreversibly, as also reported for the PA surface.

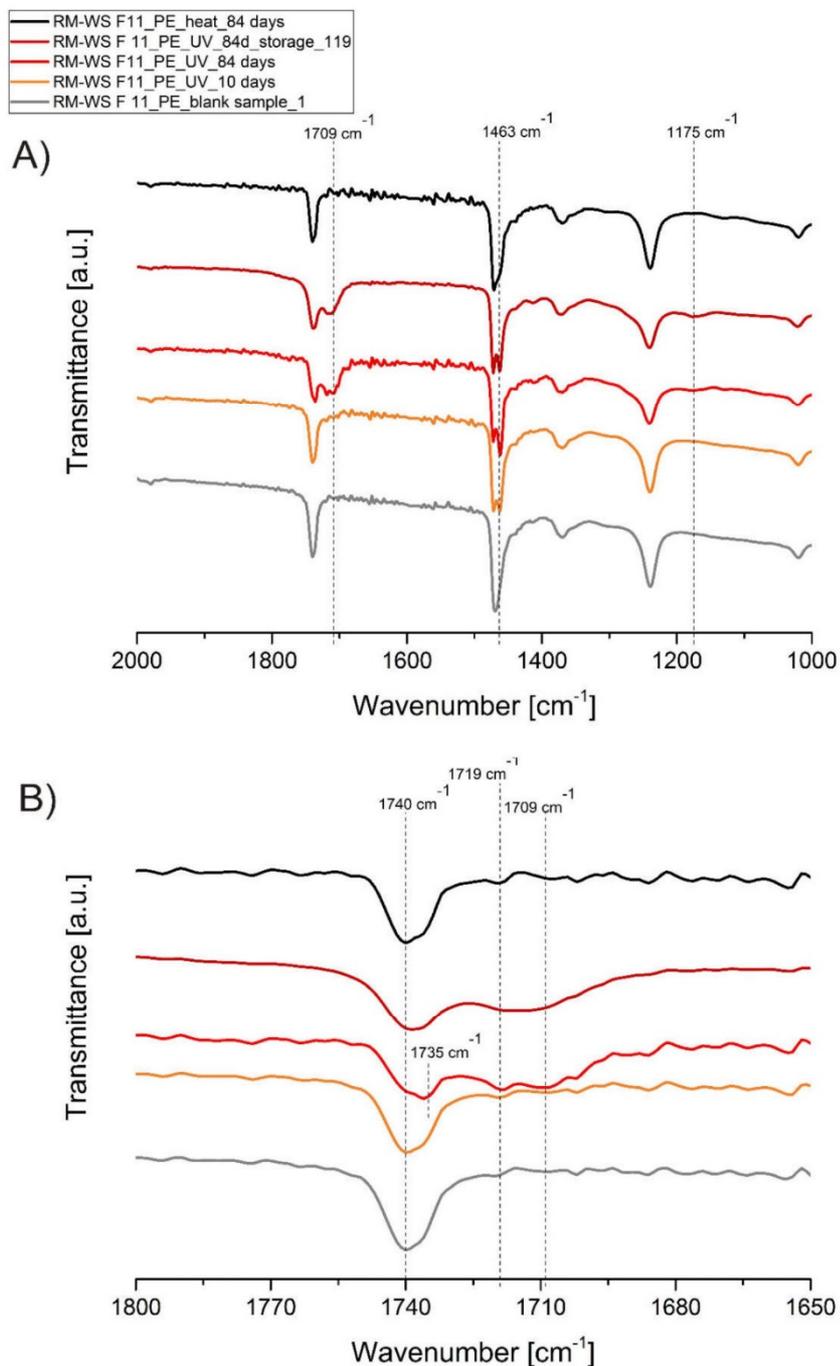


Figure S2: FTIR-ATR spectra observed on the PE side of RM-WS F 11 for the blank sample as well as after exposure to UV/ heat or solely heat in the spectral range 1800-1650 cm⁻¹ (A) and 2000-1000 cm⁻¹ (B). An offset is added for detailed comparison.

S3

References

- [1] Gonçalves ES, Poulsen L, Ogilby PR. Mechanism of the temperature -dependent degradation of polyamide 66 films exposed to water. *Polymer Degradation and Stability* 2007; 92(11): 1977-1985.
- [2] Kaczmarek H., D. Oldak, A. Podgórski. Photochemical properties of polyethylene modified by low-molecular organic compounds. *Polymer Journal* 2003; 35(8): 634-639.
- [3] Hamouya M., A. Mahir, M.C. EL Idrissi. Natural Ageing of stabilized and unstabilized LDPE films used as greenhouses covering materials: ATR-FTIR and SEM analysis. *International Journal of Research in Engineering and Technology* 2014; 3(12): 12-19.
- [4] Liu Z., J. Jin, S. Chen, J. Zhang. Effect of crystal form and particle size of titanium dioxide on the photodegradation behaviour of ethylene-vinyl acetate copolymer/low density polyethylene composite. *Polymer Degradation and Stability* 2011; 96(1): 43-50.
- [5] Gardette M., A. Perthue, J.L. Gardette, T. Janecska, E. Földes, B. Pukánszky, S. Therias. Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content. *Polymer Degradation and Stability* 2013, 98(11): 2383-2390.
- [6] Gulmine J.V., P.R. Janissek, H.M. Heise, L. Akcelrud. Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. *Polymer Degradation and Stability* 2003; 79(3): 385-397.
- [7] Gardette M., A. Perthue, J.L. Gardette, T. Janecska, E. Földes, B. Pukánszky, S. Therias. Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content. *Polymer Degradation and Stability* 2013, 98(11): 2383-2390.
- [8] Liu Z., J. Jin, S. Chen, J. Zhang. Effect of crystal form and particle size of titanium dioxide on the photodegradation behaviour of ethylene-vinyl acetate copolymer/low density polyethylene composite. *Polymer Degradation and Stability* 2011; 96(1): 43-50.
- [9] Kaczmarek H., D. Oldak, A. Podgórski. Photochemical properties of polyethylene modified by low-molecular organic compounds. *Polymer Journal* 2003; 35(8): 634-639.

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen Personen bedanken, die direkt und indirekt zum Entstehen und Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt hierbei:

- Prof. Dr. Derck Schlettwein für die Ermöglichung dieser Dissertation. Die engagierte Betreuung bereits während meines Promotionsstudiums und der konstruktive Austausch auf fachlicher und persönlicher Ebene waren stets eine große Hilfe und Motivation. Herzlichen Dank für die bereichernden Diskussionen und die stets angenehme und wertschätzende Zusammenarbeit.
- Dr. Ulrich Leist (DRRR GmbH) der den Weg für diese Dissertation bereitet hat. Seiner Begeisterung und dem tiefen fachlichen Verständnis für Ringversuche ist es zu verdanken, dass ich dieses Werkzeug für meine Arbeit nutzen konnte und diese Datensätze hier Einzug erhalten haben. Herzlichen Dank für die Freiheitsgrade bei der Erstellung dieser Arbeit, die Hilfestellungen und die bereichernden Diskussionen.
- PD Dr. Ralf Dietmar Pätzold für die Erstellung des Zweitgutachtens. Vielen Dank, für die hilfreichen Gespräche und die wertschätzende Zusammenarbeit.

Darüber hinaus möchte ich folgenden Personen danken:

- Allen Mitgliedern der AG Schlettwein für die angenehme Arbeitsatmosphäre und das wertschätzende Miteinander während meiner Forschungsaufenthalte in Gießen.
- Meinen Arbeitskollegen im DRRR für die tolle Zusammenarbeit und die positive Arbeitsatmosphäre. Ein besonderer Dank gilt Benjamin Bartl und Norman Sander für die vielen bereichernden Gespräche.
- Nina für das stetige Interesse am Fortgang meiner Arbeit, die moralische Unterstützung und Motivation über all die Jahre.
- Miriam für die moralische Unterstützung in allen Lebenslagen und das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Meinen Eltern möchte ich besonders herzlich danken für die aufmerksame und unermüdliche Unterstützung sowie den moralischen Rückhalt in jeder Situation.

Meinem Ehemann Roman danke ich von ganzem Herzen für seine uneingeschränkte Unterstützung und Motivation. Danke, für Dein großes Engagement und hohes Maß an Flexibilität, das erheblich zur Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen hat.



Literaturverzeichnis

- 1 IK Industrievereinigung Kunststoffverpackungen e. V (Hrsg.) 2019. IK Jahresbericht 2018/19. Online im Internet: URL: <https://kunststoffverpackungen.de/wp-content/uploads/2019/09/IK-Jahresbericht-2019-webedition.pdf> (Zugriff 01.02.2021)
- 2 Grause, G.; Chien, M.-F.; Inoue, C. Changes during the weathering of polyolefins. *Polymer Degradation and Stability* 2020, 181. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109364.
- 3 Gijsman, P.; Meijers, G.; Vitarelli, G. Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate. *Polymer Degradation and Stability* 1999, 65, 433-441. DOI: 10.1016/S0141-3910(99)00033-6.
- 4 Masek, A. Flavonoids as Natural Stabilizers and Color Indicators of Ageing for Polymeric Materials. *Polymers* 2015, 7, 1125-1144. DOI: 10.3390/polym7061125.
- 5 Bandow, N.; Aitken, M. D.; Geburtig, A.; Kalbe, U.; Piechotta, C.; Schoknecht, U.; Simon, F.-G.; Stephan, I. Using environmental simulations to test the release of hazardous substances from polymer-based products: Are realism and pragmatism mutually exclusive objectives? *Materials* 2020, 13, 2709. DOI: 10.3390/ma13122709.
- 6 Feldman, D. Polymer Weathering: Photo-Oxidation. *Journal of Polymers and the Environment* 2002, 10, 163-173. DOI: 10.1023/A:1021148205366.
- 7 Detzel, A.; Bodrogi, F.; Kauertz, B.; Bick, C.; Welle, F.; Schmid, M.; Schmitz, K.; Müller, K.; Käß, H. Biobasierte Kunststoffe als Verpackungen von Lebensmitteln. Ifeu, Fraunhofer IVV, narocn: Heidelberg, Freising, Berlin, 2018. Online im Internet: URL: https://www.ifeu.de/wp-content/uploads/Endbericht-Bio-LVp_20180612.pdf (Zugriff 06.12.2020).
- 8 Verordnung (EG) Nr. 1935/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 27 Oktober 2004 über Materialien und Gegenstände, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen. Amtsblatt der Europäischen Union. L 338:4. 13.11.2004.
- 9 Verordnung (EU) Nr. 10/2011 vom 14. Januar 2011 über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen. Amtsblatt der Europäischen Union. L 12:1. 15.01.2011. Zuletzt geändert und korrigiert durch Verordnung (EU) 2020/1245 vom 2. September 2020. Amtsblatt der Europäischen Union L 288/1. 3.9.2020.
- 10 Geueke, B. Dossier – Non-intentionally added substances (NIAS). *Food Packaging Forum* 2018; 1-10, DOI: 10.5281/zenodo.1280986.
- 11 Koster, S.; Bani-Estivals, M.-H.; Bonuomo, M.; Bradley, E.; Chagnon, M.-C.; Garcia, M. L.; Godts, F.; Gude, T.; Helling, R.; Paseiro-Losada, P.; Pieper, G.; Rennen, M.; Simat, T.; Spack, L. *Guidance on best practices on the risk assessment of non-intentionally added substances (NIAS) in food contact materials and articles*. ILSI Europe: Belgium, 2016
- 12 Severin, I.; Souton, E.; Dahbi, L.; Chagnon, M. L. Use of bioassays to assess hazard of food contact material extracts: State of the art. *Food and Chemical Toxicology* 2017, 105, 429-47. DOI: 10.1016/j.fct.2017.04.046.

-
- 13 Kroes, R.; Renwick, A. G.; Cheeseman, M.; Kleiner, J.; Mangelsdorf, I.; Piersma, A.; Schilter, B.; Schlatter, J.; van Schothorst, F.; Vos, J. G.; Würtzen, G. Structure-based thresholds of toxicological concern (TTC): guidance for application to substances present at low levels in the diet. *Food and Chemical Toxicology* 2004, 42, 65-83. DOI: 10.1016/j.fct.2003.08.006.
 - 14 European Parliament. Implementation of the Food Contact Materials Regulation. P8_TA(2016)0384, 2016. Online im Internet: URL: https://www.europarl.europa.eu/doceo/document/TA-8-2016-0384_EN.pdf?redirect (Zugriff 25.10.2020).
 - 15 DIN 50035:2012-09: Begriffe auf dem Gebiet der Alterung von Materialien – Polymere Werkstoffe.
 - 16 Ehrenstein, G. W.; Pongratz, S. *Beständigkeit von Kunststoffen – Band 1*. 1. Aufl.; Hanser Verlag: München, 2007
 - 17 Yousif, E.; Haddad, R. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. *SpringerPlus* 2, 398; 2013. DOI: 10.1186/2193-1801-2-398.
 - 18 Plota, A.; Masek, A. Lifetime Prediction Methods for Degradable Polymeric Materials – A Short Review. *Materials* 2020, 13, 4507. DOI: 10.3390/ma13204507.
 - 19 Hamid, S. H.; Amin, M. B. Lifetime prediction of polymers. *Journal of Applied Polymer Science* 1995, 55, 1385-1394. DOI: 10.1002/app.1995.070551003.
 - 20 Kämpf, G. *Industrielle Methoden der Kunststoff-Charakterisierung: Eigenschaften polymerer Werkstoffe; physikalische Analyseverfahren*. 1. Aufl.; Hanser Verlag: München, Wien, 1996.
 - 21 Kaczmarek, H.; Kaminska, A.; Rabek, J. F.; Lindén, L.-Å. Photoreactions of Metal Compounds, Pigments and Dyes in the Ageing of Polymeric Materials. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* 1998, 324, 285-295. DOI: 10.1080/10587259808047166.
 - 22 Schnabel, W. *Polymer Degradation: Principle and Practical Applications*. Hanser Verlag: München, 1981.
 - 23 Mohamed, R.R. Photostabilization of Polymers. In: Palsule, S. (Hrsg.) *Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series*. Springer: Berlin, Heidelberg, 2015. DOI: 10.1007/978-3-642-37179-0_74-1
 - 24 Rabek, J. F. *Polymer Photodegradation – Mechanisms and Experimental Methods*. 1. Aufl.; Chapman & Hall: London, 1995.
 - 25 Gijsman, P. Review on the thermo-oxidative degradation of polymers during processing and in service. *e-Polymers* 2008, 8, 065. DOI: 10.1515/epoly.2008.8.1.727.
 - 26 Bonnet, M. *Kunststoffe in der Ingenieur Anwendung: Verstehen und zuverlässig auswählen*. 1. Aufl.; Vieweg+Teubner: Wiesbaden, 2009.
 - 27 Sustaita-Rodríguez, J. M.; Medellín-Rodríguez, F. J.; Olvera-Mendez, D. C.; Gimenez, A. J.; Luna-Barcanas, G. Thermal Stability and Early Degradation Mechanisms of High-Density Polyethylene, Polyamide 6 (Nylon 6), and Polyethylene Terephthalate. *Polymer Engineering and Science* 2019, 59, 2016-2023. DOI: 10.1002/pen.25201.

- 28 Herrera, M.; Matuschek, G.; Kettrup, A. Main products and kinetics of the thermal degradation of polyamides. *Chemosphere* 2001, 42, 601-607. DOI: 10.1016/s0045-6535(00)00233-2.
- 29 Levchik, S. V.; Costa, L.; Camino G. Effect of the fire-retardant, ammonium polyphosphate, on the thermal decomposition of aliphatic polyamides: Part II – polyamide 6. *Polymer Degradation and Stability* 1992, 36, 229-237. DOI: 10.1016/0141-3910(92)90060-l.
- 30 Arvanitoyannis, I. S.; Kotsanopoulos, K. V. Migration Phenomenon in Food Packaging. Food–Package Interactions, Mechanisms, Types of Migrants, Testing and Relative Legislation—A Review. *Food and Bioprocess Technology* 2014, 7, 21–36. DOI: 10.1007/s11947-013-1106-8.
- 31 Hansen, E.; Nilsson, N.; Ravnholt Vium, K. S. Hazardous substances in plastics: Survey of chemical substances in consumer products no. 132, 2014. Danish Ministry of the Environment, Environmental Protection Agency: Denmark, 2014. Online im Internet: URL: <https://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2014/12/978-87-93283-31-2.pdf> (Zugriff 31.01.2021).
- 32 Vitrac, O.; Goujon, A. Food Packaging: New Directions for the Control of Additive and Residue Migration. *Environmental impact of polymers* 2014, 273–308. DOI: 10.1002/9781118827116.ch13.
- 33 Anderson, W. A. C.; Castle, L. Benzophenone in cartonboard packaging materials and the factors that influence its migration into food. *Food Additives and Contaminants* 2003, 20, 607–618. DOI: 10.1080/0265203031000109486.
- 34 Bhunia, K.; Sablani, S. S.; Tang, J.; Rasco, B. Migration of Chemical Compounds from Packaging Polymers during Microwave, Conventional Heat Treatment, and Storage. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 2013, 12, 523–545. DOI:10.1111/1541-4337.12028.
- 35 Guillard, V.; Mauricio-Iglesias, M.; Gontard, N. Effect of Novel Food Processing Methods on Packaging: Structure, Composition, and Migration Properties. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 2010, 50, 969-988. DOI: 10.1080/10408390903001768.
- 36 Araújo, H. P.; Félix, J. S.; Manzoli, J. E.; Padula, M.; Monteiro, M. Effects of γ -irradiation on caprolactam level from multilayer PA-6 films for food packaging: Development and validation of a gas chromatographic method. *Radiation Physics and Chemistry* 2008, 77, 913-917. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2008.03.001.
- 37 Gun Young Park; Seung Yong Cho; Dae Hoon Jeon; In Shin Kwak; Kwang Ho Lee; Park, H. J. Formation of monomer residues in PS, PC, PA-6 and PVC upon γ -irradiation. *Radiation Physics and Chemistry* 2006, 75, 1055–1059. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2005.12.039.
- 38 Sterr, J.; Fleckenstein, B. S.; Langowski, H.-C. The effect of high-pressure processing on tray packages with modified atmosphere. *Food engineering reviews* 2015, 7, 209-221. DOI: 0.1007/s12393-014-9081-z.
- 39 Mauricio-Iglesias, M.; Jansana, S.; Peyron, S.; Gontard, N.; Guillard, V. Effect of high-pressure/temperature (HP/T) treatments of in-package food on additive migration from conventional and bio-sourced materials. *Food Additives & Contaminants: Part A* 2010, 27, 118–127. DOI:10.1080/19440040903268054.

-
- 40 Huang, H.; Tang, K.; Luo, Z.; Zhang, H.; Qin, Y. Migration of Ti and Zn from Nanoparticle Modified LDPE Films into Food Simulant. *Food Science and Technology Research* 2017, 23, 827-834. DOI: 10.3136/fstr.23.827.
- 41 DIN EN 1186-5:2002-07: Werkstoffe und Gegenstände in Kontakt mit Lebensmitteln – Kunststoffe. Teil 5: Prüfverfahren für die Gesamtmigration in wässrige Prüflebensmittel mittels Zelle.
- 42 DIN EN 1186-7:2002-07: Werkstoffe und Gegenstände in Kontakt mit Lebensmitteln – Kunststoffe. Teil 7: Prüfverfahren für die Gesamtmigration in wässrige Prüflebensmittel unter Verwendung eines Beutels.
- 43 Bradley, E. L.; Castle, L.; Jickells, S. M.; Mountfort, K. A.; Read, W. A. Use of overall migration methodology to test for food-contact substances with specific migration limits, *Food Additives & Contaminants: Part A* 2009, 26, 574-582. DOI: 10.1080/02652030802477947.
- 44 DIN EN 13130-1:2004-08: 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.
- 45 DIN CEN-TS 13130-16:2005-05: Werkstoffe und Gegenstände in Kontakt mit Lebensmitteln - Substanzen in Kunststoffen die Beschränkungen unterliegen. Teil 16: Bestimmung von Caprolactam und Caprolactamsalz in Prüflebensmitteln.
- 46 Stark, N. M.; Matuana, L. M. Surface chemistry changes of weathered HDPE/wood-flour composites studied by XPS and FTIR spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability* 2004, 86, 1-9. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2003.11.002.
- 47 Löffler-Mang, M. *Optische Sensorik: Lasertechnik, Experimente, Light Barriers*. 1. Aufl.; Vieweg+Teubner: Wiesbaden, 2012.
- 48 Elias, H-G. Makromoleküle: *Physikalische Struktur und Eigenschaften*. 6. Aufl.; Wiley-VCH: Weinheim, 2009.
- 49 Ilschner, B.; Singer, R. F. *Werkstoffwissenschaften und Fertigungstechnik: Eigenschaften, Vorgänge, Technologien*. 5. Aufl.; Springer: Berlin, Heidelberg, 2010.
- 50 Jansen, K. Säureeinfluss auf die photochemische Alterung UV-stabilisierter Polyethylenfolien. Inaugural-Dissertation, Freie Universität Berlin, 2003. Online im Internet: URL: http://www.diss.fu-berlin.de/diss/receive/FUDISS_thesis_000000000996 (Zugriff 02.12.2020).
- 51 Künne, B. *Einführung in die Maschinenelemente: Gestaltung, Berechnung, Konstruktion*. 2. Aufl.; Teubner: Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, 2001.
- 52 Dilara, A.; Briassoulis, D. Degradation and Stabilization of Low-density Polyethylene Films used as Greenhouse Covering Materials. *Journal of Agricultural Engineering Research* 2000, 76, 309-321. DOI: 10.1006/jaer.1999.0513.

- 53 Eurachem Proficiency Testing Working Group. Ringversuche zur Eignungsprüfung und andere Ringversuche. Übersetzung der ersten englischen Ausgabe durch EUROLAB-D, Dezember 2005. Online im Internet: URL: https://www.eurachem.org/images/stories/leaflets/pt/pt/Eurachem_leaflet_PT_DE_March_2007.pdf (Zugriff 29.12.2020).
- 54 EEE-PT Working Group. Mann I, Brookman B (Hrsg.). *Selection, Use and Interpretation of Proficiency Testing (PT) Schemes*. 2. Aufl.; Eurachem: Middlesex, UK, 2011.
- 55 Simoneau C. (2009) *Guidelines on testing conditions for articles in contact with food-stuffs (with a focus on kitchenware)*. JRC Scientific and Technical Report, EURL-NRL-FCM Publication, 1st Edition, 2009, EUR 23814 EN.
- 56 Funk, M.; Leist, U.; Biedermann, M.; Grob, K. Interlaboratory comparison: taped test on the barrier efficiency of internal bags used in boxes of recycled paperboard. *Journal of Consumer Protection and Food Safety* 2017, 12, 37-39. DOI: 10.1007/s00003-017-1093-1.
- 57 Funk, M.; Hillmann, H.; Derra, R.; Leist, U. Comparability of mineral oil testing for dry food and cardboard samples – Perspectives from different PT rounds. *Food Additives & Contaminants: Part A* 2018, 35, 305-315. DOI: 10.1080/19440049.2017.1400185.