



Trennung von Pigmentformulierungen

Qualitätssicherung von Druckfarben

Prof. Dr. habil. Gertrud Morlock | Dr. Constanze Stiefel | Sylvia Dietzel | Marc Endress

Lebensmittelverpackungen dienen vorrangig dem Schutz des verpackten Lebensmittels, durch ihr Bedrucken stellen sie dem Verbraucher aber auch alle für die Kaufentscheidung notwendigen Informationen zur Verfügung. Um die Qualität und Sicherheit von Druckfarben sicherzustellen, sind effiziente und robuste Analysenmethoden wie die HPTLC gefragt.

Neben dem Schutz des verpackten Lebensmittels und der Verbraucherinformation dient eine ansprechend gestaltete und bedruckte Verpackung zudem Werbezwecken und kann das Kaufverhalten positiv beeinflussen, so dass sich heutzutage kaum eine unbedruckte Lebensmittelverpackung in den Regalen der Supermärkte findet. Um die Qualität und Sicherheit von Druckfarben sicherzustellen, sind effiziente und robuste Analysenmethoden gefragt, wobei die Hochleistungs-Dünnschicht-Chromatographie (HPTLC) hierbei insbesondere aufgrund ihrer Matrixrobustheit die Methode der Wahl ist.

Druckfarbenformulierungen sind komplexe Gemische, die aus Pigmenten und/oder Farbstoffen, Lösungsmitteln, Harzen und weiteren Additiven wie UV-Absorbern oder Weichmachern zusammengesetzt sind. Um ein einwandfreies Druckbild zu gewährleisten, den bestehenden gesetzlichen Vorgaben gerecht zu werden und eine mögliche Migration unerwünschter Pigmentfarben oder -additive durch die Verpackung in das Lebensmittel zu verhindern, müssen Hersteller die Qualität der von ihnen genutzten Pigmentformulierungen regelmäßig überprüfen. Interessant ist hier insbesondere der Vergleich formal identischer Rohstoffe, die von unterschiedlichen Lieferanten bezogen werden, aber ebenso die Sicherstellung der gleichbleibend hohen Qualität von Pigmenten eines einzelnen Herstellers. Momentan werden für die Qualitätskontrolle im Bereich der Druckfarben vor allem rheologische und rein optische Untersuchungen (z. B. Viskositätsprüfungen oder Messungen der Farbintensität) eingesetzt. Im Bereich analytischer Verfahren sind u. a. papierchromatographische, mikrospektrometrische, spektroskopische, elektrophoretische oder flüssigchromatographische Methoden beschrieben [1]. Analytische Verfahren wurden jedoch bisher im Printbereich, insbesondere aufgrund der Schwerlöslichkeit der Pigmente und der teils komplexen Matrices für Routineuntersuchungen kaum genutzt oder beschränken sich vor

allein auf die Analyse von löslichen Farbstoffen oder andere Anwendungsgebiete [2,3]. Dabei zeigt sich gerade die HPTLC als vielversprechende Analysemethode auch bei sehr komplex zusammengesetzten Proben. Aufgrund der einmaligen Verwendung der Trennschichten konnte die Probenaufbereitung auf ein Minimum reduziert werden und umfasste lediglich das Lösen der Pigmentformulierungen in einem geeigneten Lösungsmittel mittels Ultraschall und anschließender Zentrifugation. Schwerlösliche Pigmentbestandteile verblieben an der Startzone der Normalphasenschicht, ohne die weitere Trennung der übrigen Komponenten zu stören.

Durch die Entwicklung eines mehrstufigen Gradientenverfahrens mittels des automatischen AMD2-Systems ließ sich die Trennleistung der HPTLC weiter verbessern. So wird die Trennschicht bei der HPTLC/AMD-Entwicklung mehrfach hintereinander entwickelt, wobei nach jedem Entwicklungsschritt eine vollständige Trocknung der Platte unter Vakuum erfolgt. Dabei wird der Gradient stufenweise unpolarer gestaltet und Stufe für Stufe höher entwickelt, was zum einen die Trennung von Substanzen sehr unterschiedlicher Polarität erlaubt, zum anderen aber auch die Möglichkeit bietet, selbst chemisch sehr ähnliche Pigmentinhaltsstoffe mit geringen Polaritätsunterschieden oder lediglich kleinen Unterschieden in ihren Seitenketten durch minimale Änderungen der Fließmittelzusammensetzung ebenfalls trennen zu können. Durch die Entwicklung eines geeigneten 9-stufigen Gradienten aus den polaren Komponenten Wasser und Methanol, dem mittelpolaren Lösungsmittel Ethylacetat und relativ unpolarem Toluol, war es möglich alle 18 von einem Druckfarbenhersteller zur Verfügung gestellten Pigmentformulierungen in nur einem Lauf zu trennen und zu charakterisieren (Abb. 1). Ein zusätzlicher Vorteil der AMD2-Entwicklung ist hierbei eine verstärkte Fokussierung der Banden, was die Trennleistung zusätzlich positiv beeinflusst.

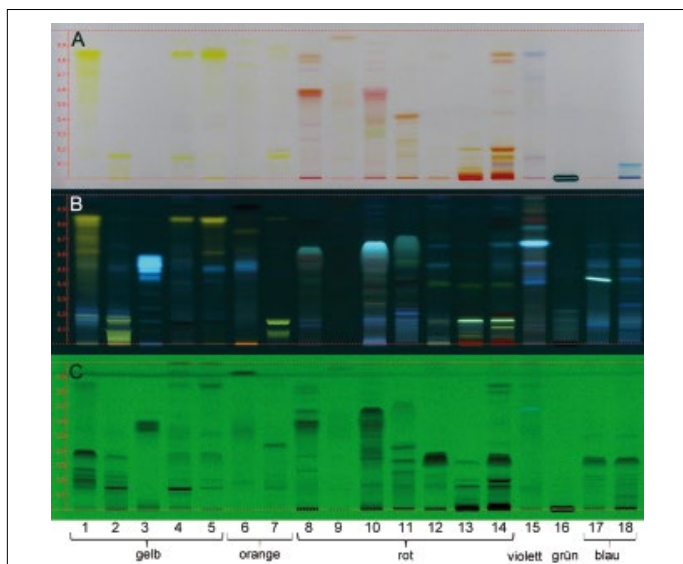


Abb. 1: Chromatogramm von 18 unterschiedlich farbigen Pigmentformulierungen; Aufnahme unter Weißlicht (A), bei UV 366 nm (B) und UV 254 nm (C)

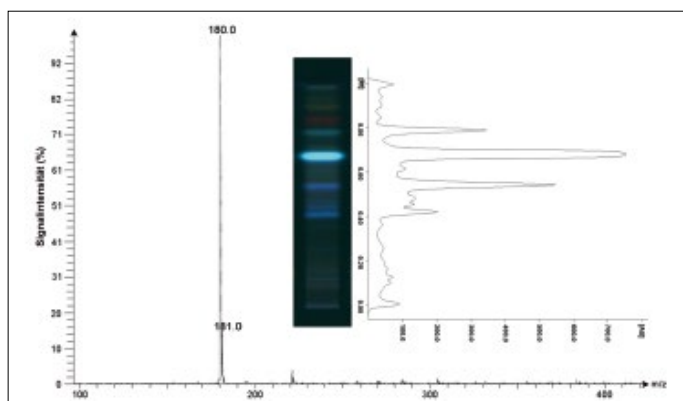


Abb. 3: Untersuchung der charakteristischen, fluoreszierenden Bande des Pigments Violet 23 bei m/z 67 mittels HPTLC-ESI-MS via TLC-MS Interface

Ziel der entwickelten Methode ist der Einsatz in der industriellen Qualitätskontrolle von Pigmentformulierungen. Durch die Möglichkeit, auf einer Platte unterschiedliche Proben parallel zu entwickeln, erfüllt die HPTLC/AMD-Entwicklung die Vorgaben einer kostengünstigen und schnellen Methodik vollumfänglich: innerhalb eines Laufes ist ein Vergleich von bis zu 18 unterschiedlichen Pigmentproben gegenüber einem Benchmark möglich. Berücksichtigt man die notwendige Trennzeit des AMD, benötigt die Analyse einer Probe weniger als 5 min. Auch der Lösungsmittelverbrauch ist minimal und liegt insgesamt unter 5 mL pro Probe. Durch die Betrachtung unter Weißlicht sowie UV-Licht (366 und 254 nm) lassen sich auf schnelle und einfache Weise Unterschiede zwischen unterschiedlichen Pigmentchargen erkennen (Abb. 1). Eine nachträgliche Derivatisierung der bereits entwickelten Platte mit Schwefelsäurereagenz liefert einen zusätzlichen Informationsgewinn und kann insbesondere Unterschiede bei den in der Probe befindlichen Bindematerialien und Coatings aufzeigen (Abb. 2).

Durch einen Vergleich der Proben mit zur Verfügung gestellten Additiven, kann eine Zuordnung der Substanzonen zu einzelnen Proben erfolgen und damit erste Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der unterschiedlichen Pigmentformulierungen getroffen werden. So zeigt sich beispielhaft im Falle des Pigments Y12, dass sich nicht nur die Pigmentformulierungen unterschiedlicher Hersteller, sondern sogar unterschiedliche Chargen ein und desselben Lieferanten unterscheiden (Abb. 2).

Um einzelne Banden der aufgetrennten Pigmentformulierungen differenzierter bestimmen zu können, wurde eine zusätzliche Messung charakteristischer Zonen mittels Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-

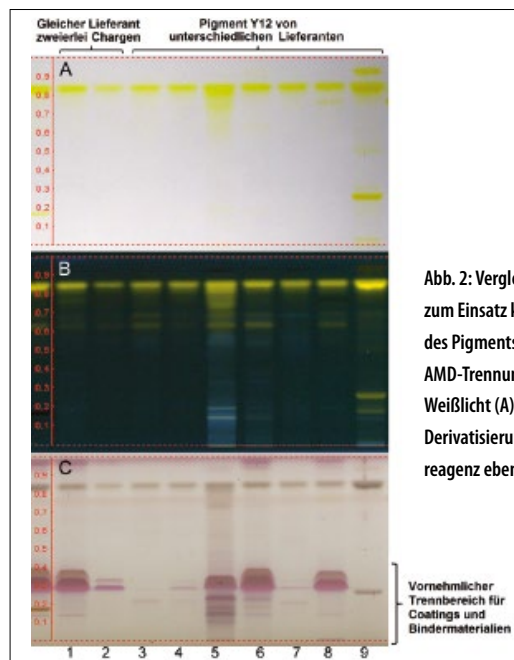


Abb. 2: Vergleich unterschiedlicher zum Einsatz kommender Chargen des Pigments Yellow 12 nach HPTLC/AMD-Trennung; Betrachtung unter Weißlicht (A), UV 366 nm und nach Derivatisierung mit Schwefelsäurereagenz ebenfalls unter Weißlicht (C)

MS) durchgeführt. Die interessierenden Zonen wurden mit einem weichen Bleistift markiert und mittels eines aufgedruckten Elutionskopfes direkt in das MS eluiert. Durch die einfache, halbautomatische Bedienung des TLC-MS Interface war die Bestimmung schnell und unkompliziert und benötigte weniger als 5 min pro Messung (Abb. 3).

HPTLC/AMD ist die Methode der Wahl zur Charakterisierung von Pigmentformulierungen, die im Verpackungsdruck verwendet werden. Sie ermöglicht nicht nur eine regelmäßige, qualitative Überprüfung der verwendeten Druckfarben im Routinebetrieb, sondern kann durch die direkte Kopplung mittels HPTLC-ESI-MS auch dazu eingesetzt werden, unbekannte Substanzen oder mögliche Verunreinigungen in einzelnen Proben zu identifizieren. So können mögliche fehlerhafte Chargen bereits im Vorfeld identifiziert und aussortiert werden, wodurch nicht nur eine gleichbleibend hohe Druckqualität gewährleistet wird, sondern auch die Sicherheit der Verbraucher durch mögliche zur Migration neigende Druckfarbenbestandteile verbessert wird.

- [1] Chen, H.-S., et al. Forensic Science Journal 1 (2002) 1-14
- [2] Sharma, R., et al. IOSR-JAC 7 (2014) 48-52
- [3] Morlock, G.E. and Oellig, C. J AOAC Int. (2009) 92, 745-756

Dieses Projekt entstand in Zusammenarbeit mit der Firma Siegwirk (www.siegwerk.com), einem internationalen, marktführenden Hersteller von Druckfarben für Verpackungen aller Art und Publikationen.



Autoren | Kontakt

Prof. Dr. habil. Gertrud Morlock | Dr. Constanze Stiefel
Sylvia Dietzel | Marc Endress

Justus-Liebig-Universität Gießen
 Institut für Ernährungswissenschaften IFZ
 Heinrich-Buff-Ring 26-32 | 35392 Gießen | www.uni-giessen.de