

# Bestimmung migrierter aromatischer Amine in fettigen Lebensmitteln = Determination of migrated aromatic amines in fatty foods

Autor(en): **Wüthrich, C. / Baumann, U. / Gysin, R.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **75 (1984)**

Heft 4

PDF erstellt am: **10.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982719>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Bestimmung migrierter aromatischer Amine in fettigen Lebensmitteln

Determination of Migrated Aromatic Amines in Fatty Foods

C. Wüthrich, U. Baumann, R. Gysin und B. Marek  
Bundesamt für Gesundheitswesen, Bern

### Einleitung

Aus toxikologischer Sicht sind die aromatischen Amine in Lebensmitteln grundsätzlich unerwünscht. Als besonders verdächtig bezüglich der Abgabe aromatischer Amine erschienen uns einerseits Kunststoffverbundsysteme, an deren Aufbau Polyurethane und unter Umständen kalthärtende Epoxyharze beteiligt sind, andererseits aber auch Verpackungsmaterialien, die mit organischen Pigmenten eingefärbt sind. Da Kunststoffverbundsysteme auch häufig für die Verpackung von fettigen Lebensmitteln eingesetzt werden und bisweilen ebenfalls mit dem verpackten Lebensmittel sterilisiert werden (z. B. «Rösti»), schien es uns wichtig, die Migration aromatischer Amine auch in fettige Lebensmittel zu studieren. Diesbezüglich werden in einer neuen Richtlinie der EWG (84/C 102/05) als Simulanzstoffe entweder natürliche Öle (rektifiziertes Olivenöl bzw. Sonnenblumenöl) oder die Standardmischung synthetischer Triglyceride HB 307 angegeben. Zur Migration aromatischer Amine in wässrige Lebensmittelsimulantien siehe (1).

### Analytik

*Verhalten von aromatischen Aminen in natürlichen Ölen  
sowie dem Fettsimulans HB 307*

Werden natürliche Öle mit aromatischen Aminen versetzt, so tritt zwischen den Ölen und den aromatischen Aminen eine Reaktion auf, die dadurch charakterisiert ist, daß die aromatischen Amine mit 0,1 n Salzsäure aus mit Hexan verdünntem Öl nicht mehr quantitativ extrahierbar sind. Erst unter drastischen Bedingungen (1 Stunde mit konzentrierter Salzsäure am Rückfluß sieden) werden die aromatischen Amine wieder freigesetzt. Je nach Kontaktzeit, der Art des Öles

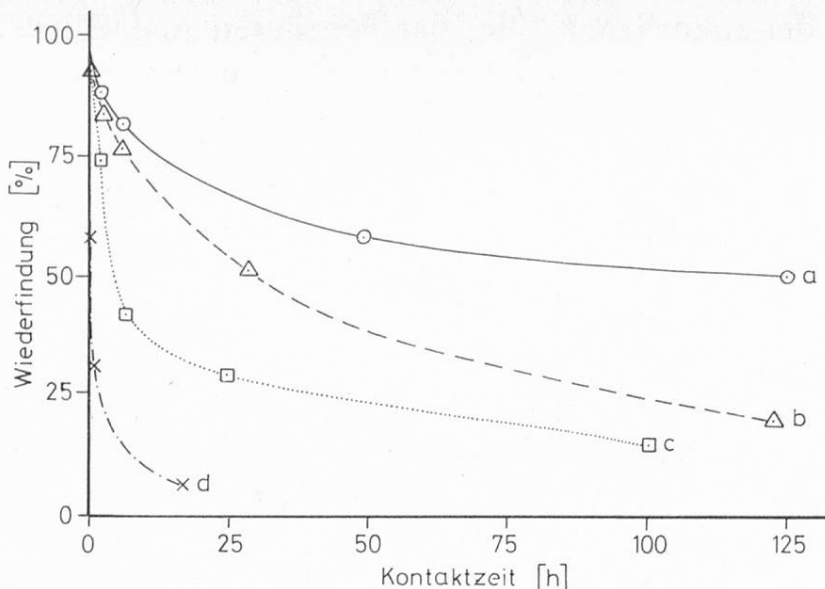


Abb. 1. Wiederfindung von aromatischen Aminen in natürlichen Ölen  
 a = Erdnußöl mit 5,3 ppm Anilin  
 b = Erdnußöl mit 0,46 ppm Anilin  
 c = Erdnußöl mit 6,3 ppm 2,4-Diaminotoluol  
 d = Olivenöl mit 7,3 ppm Anilin

sowie des aromatischen Amins treten mehr oder weniger große Verluste auf (Abb.1, Tabelle 1). Werden diese Wechselwirkungen zwischen den natürlichen Ölen und den aromatischen Aminen nicht berücksichtigt, so werden bei der Prüfung der Migration zu geringe Aminmengen ermittelt.

Tabelle 1. Wiederfindung von 2,4-Diaminotoluol und 4,4'-Diaminodiphenylmethan in natürlichen Ölen

Zeit (Stunden)	Wiederfindung (in % der eingesetzten Menge)					
	1	3	7,5	15	72	
<i>1 ppm 2,4 Diaminotoluol</i>						
in Sonnenblumenöl	91	81	74	61	35	
in Rapsöl	76	60	42	18	5	
in Erdnußöl	74	62	51	30	9	
Zeit (Stunden)	0	6	24	50	125	Hydrolysiert (nach 125 Stunden)
<i>4,9 ppm 2,4-Diaminotoluol</i>						
in Erdnußöl	78	46	32	22	9	48
<i>5,4 ppm 4,4'-Diaminodiphenylmethan</i>						
in Erdnußöl	87	59	47	33	21	86

Alle Versuche bei Zimmertemperatur durchgeführt

Tabelle 2. Kennzahlen der natürlichen Öle, der Fettsäuren und Fettsäureester

	Epoxidzahl (Oxiran-Sauerstoff; in Gew.%, bez. auf Öl)	Heptanalzahl (Gesamt-carbonylgehalt in mg Heptanal/kg Öl)	Peroxidzahl (in Milliäquivalente 0/kg Öl)	Jodzahl (in Gew.% gebundenes Jod, bezogen auf Öl)	Säuregrad (in ml 1 n Lauge/100 g Öl)
Olivenöl (Italia)	0	203	5	84	0,6
Rapsöl	0	68	2	109	0,1
Sonnenblumenöl	0,4	106	2	129	0,1
Erdnußöl	0,2	103	7	99	0,3
Erdnußöl, belüftet 700 l Luft in 64 h bei 70 °C	0,3	83	30	98	0,3
Stearinsäure	0	—	0	0	204
Stearinsäureethylester	0	0	0	0	0,4
Linolsäure	10	144	20	170	201
Linolsäureethylester	1,3	554	170	184	5,3
Fettsimulans HB 307	—	7	0	0	0

— = nicht analysiert

Den Daten aus Abbildung 1 und den Tabellen 1 und 2 ist zu entnehmen, daß bei natürlichen Ölen zwischen den verschiedenen Kennzahlen und der zeitlichen Abnahme der nachweisbaren Aminkonzentration kein offensichtlicher Zusammenhang zu bestehen scheint. Werden hingegen Stearinsäure bzw. Stearinsäureester mit Linolsäure bzw. Linolsäureester verglichen (Tabelle 3), so kann gefolgert werden, daß eine klare Korrelation zwischen der Abfangreaktion und dem Gehalt an ungesättigten Bindungen besteht. Da zwischen den entsprechenden Fettsäuren und deren Estern keine relevanten Unterschiede feststellbar sind, kann eine Anilidbildung als Hauptreaktion praktisch ausgeschlossen werden.

Tabelle 3. Einfluß des Sättigungsgrades des Fettsäureesters auf die Wiederfindung des Anilins

Zeit (Stunden)	Wiederfindung (in % der eingesetzten Menge)						Hydrolysiert (nach 125 Stunden)
	0	2	6	24	50	125	
<i>0,5 ppm Anilin in:</i>							
Linolsäure	73	—	17	12	7	1,5	55
Linolsäureethylester	83	37	28	22	11	4	78
Stearinsäureethylester (bei 35 °C)	107	—	107	102	105	94	107
5% Stearinsäure (fest) in Benzol	102	—	—	114	98	95	—
5% Linolsäure in Benzol	105	—	—	72	—	13	—

Falls nicht anders angegeben, wurden alle Versuche bei Zimmertemperatur durchgeführt.

Die denkbare Additionsreaktion von aromatischen Aminen an Epoxygruppen der autoxydierten Fettsäureresten (analog der Kalthärtung von Epoxyharzen mit Aminen) ist ebenfalls höchst unwahrscheinlich, da keine signifikante Abnahme des aus epoxidierten Sojaöl extrahierbaren Anilins festgestellt wurde (Tabelle 4, Vers. 2). Schließlich ist auch ein oxidativer Radikalmechanismus (Bildung des reaktiven kationischen Aminradikals durch Fettsäurehydroperoxide, das nun seinerseits mit Fettsäureresten bzw. mit den verschiedenen Zwischen- oder Endprodukten der primären oder sekundären Autoxidation von olefinischen Fettsäuren reagieren würde) wenig wahrscheinlich. Dies weil einerseits BHT (als Radikalfänger) keinen Einfluß auf die Abnahme der bestimmbareren Aminkonzentration hat (Tabelle 4, Vers. 4.3, 4.4), andererseits aber diese Abnahme durch den Zusatz des Alkylamins n-Butylamin (das gegenüber den aromatischen Aminen ein schlechter Radikalbildner ist) wirksam verhindert werden kann (Tabelle 4, Vers. 1.4).

Als wahrscheinlichste Hypothese erachten wir die Reaktion der aromatischen Amine mit den Carbonylgruppen der oxidierten olefinischen Fettsäureresten unter Bildung von Schiff'schen Basen. Diese Hypothese wird indirekt durch Versuche bestätigt, wo gezeigt wird, daß durch Reduktion der Carbonylgruppe in Olivenöl und in Linolsäureester mit Natriumborhydrid die Extrahierbarkeit des Anilins über längere Zeit (125 h bei Olivenöl, 6 h bei Linolsäureester) drastisch erhöht wird (Tabelle 4, Vers. 3.2, 4.2). Schließlich wird durch Zugabe von 1-Heptanal, nicht aber von Isobutylmethylketon zu HB 307 eine zeitliche Abnahme des extrahierbaren Anilins bewirkt, was als Hinweis der höheren Reaktionsfähigkeit der Aldehyd- gegenüber der Ketogruppen gedeutet wird (Tabelle 4, Vers. 5.2, 5.3).

Obschon im Rahmen dieser Arbeit auf die aufwendige Identifikation der zu erwartenden zahlreichen Schiff'schen Basen verzichtet wurde und gewisse Fragen bezüglich des postulierten Mechanismus offen bleiben (abnehmende Heptanalzahl und zugleich raschere Abnahme des extrahierbaren Amingehaltes bei belüftetem Öl; z. T. unvollständige Freisetzung der gebundenen Aniline auch nach saurer Hydrolyse), können geeignete Maßnahmen zur Vermeidung von Verlusten bei Migrationsversuchen mit aromatischen Aminen vorgeschlagen werden. Neben der Vorbehandlung der natürlichen Öle mit Natriumborhydrid oder der Freisetzung der gebundenen Amine durch saure Hydrolyse können aus praktischen Gründen vor allem die Zugabe eines Alkylamins (im elektrochemischen Detektor nicht erfaßbar) oder die Verwendung des Fettsimulans HB 307 (synthetisches Triglycerid, welches nur vollständig gesättigte Fettsäuren enthält) empfohlen werden.

Daß auch unter Sterilisationsbedingungen (30 min 120 °C) die Anwesenheit von 1‰ n-Butylamin einen positiven Einfluß auf die Wiederfindungsraten von aromatischen Aminen ausübt, zeigen die Daten aus Tabelle 5.

Unter den Standardbedingungen des Globalmigrationstestes (10 Tage bei 40 °C) traten trotz Zugabe von n-Butylamin bei 2,4-Diaminotoluol wesentliche Verluste auf (Tabelle 6). Auch die Hydrolyse lieferte bei 2,4-Diaminotoluol nur unbefriedigende Wiederfindungen (Tabelle 1). Für längerdauernde Migrationsexperimente scheint deshalb die Verwendung von HB 307 empfehlenswert.

Tabelle 4. Einfluß von oxidierenden bzw. reduzierenden Bedingungen auf die Wiederfindung des Anilins

Zeit (Stunden)		Wiederfindung (in % der eingesetzten Menge)						Hydrolysiert (nach 125 Stunden)
		0	2	6	24	50	125	
0,5 ppm Anilin in:								
1.	<i>Erdnußöl</i>							
1.1	Kontrolle	102	87	72	56	46	35	86
1.2	Belüftet (700 l Luft in 64 h bei 70 °C)	101	69	65	—	35	31	92
1.3	Mit 0,4‰ 1-Heptanal (Heptanalzahl : 344)	89	72	68	38	—	33	—
1.4	Mit 1‰ Butylamin	—	86	84	—	83	77	—
2.	<i>Epoxidiertes Sojaöl</i>	114	—	—	97	—	—	—
3.	<i>Olivenöl</i>							
3.1	Kontrolle (Heptanalzahl: 203)	107	82	40	24	18	13	79
3.2	NaBH <sub>4</sub> -reduziert (Heptanalzahl: < 17)	114	115	104	95	89	78	105
4.	<i>Linolsäureethylester</i>							
4.1	Kontrolle (Heptanalzahl: 554)	86	37	28	22	11	6	—
4.2	NaBH <sub>4</sub> -reduziert (Heptanalzahl: < 10)	107	77	67	33	15	9	55
4.3	Kontrolle (1 ppm Anilin)	72	—	17	12	11	—	—
4.4	Mit 0,5‰ Butyl- hydroxytoluol (1 ppm Anilin)	73	—	16	13	9	—	68
5.	<i>HB 307 (bei 37 °C)</i>							
5.1	Kontrolle (Heptanalzahl : 7)	102	105	103	96	—	103	—
5.2	Mit 0,2‰ 1-Heptanal (Heptanalzahl: 201)	101	101	94	80	—	75	—
5.3	Mit 2,4‰ Isobutyl- methylketon (Heptanalzahl: 214)	99	100	91	100	—	—	—

Falls nicht anders angegeben, wurden alle Versuche bei Zimmertemperatur durchgeführt.

**Tabelle 5.** Einfluß von 1‰ n-Butylamin auf die Wiederfindungsraten bei Sterilisationsbedingungen (30 min 120 °C)

Aromatisches Amin	Zusatz	Wiederfindung aus	
		Erdnußöl	Erdnußöl + 1‰ n-Butylamin
2,4-Diaminotoluol	4,0 ppm	68%	92%
Anilin	3,8 ppm	82%	96%
4,4'-Diaminodiphenylmethan	5,1 ppm	78%	99%

**Tabelle 6.** Wiederfindungsraten bei den Standardbedingungen des Globalmigrationstestes (10 Tage, 40 °C)

	Wiederfindung von 2,4-Diaminotoluol nach 10 Tagen bei 40 °C
1 ppm 2,4-Diaminotoluol in Erdnußöl	7%
Erdnußöl + 1‰ n-Butylamin	42%
HB 307	69%

Die Versuchsdurchführung unter Stickstoff erbrachte keine Verbesserung der Wiederfindung.

### *Migration aromatischer Amine aus Kunststoffverbundsystemen in Öl*

Zwei Marken von im Handel verwendeten Kunststoffverbundsystem-Beuteln (für die Aufnahme von 500 g Lebensmittelportionen gerechnet, mit einer Kontaktfläche von 6,4 dm<sup>2</sup>), die zur Aufnahme von fettigen Lebensmitteln bestimmt sind und in denen normalerweise die Sterilisation erfolgt, wurden auf die Abgabe aromatischer Amine unter Sterilisationsbedingungen 30 min bei 120 °C untersucht. In Tabelle 7 sind die erhaltenen Migrationsdaten zusammengestellt.

Unter Berücksichtigung der in Gegenwart von n-Butylamin bestimmten Migration errechnet sich für ein Beutel B sterilisiertes fettiges Lebensmittel eine Kontamination von 1 ppb 4,4'-Diaminodiphenylmethan.

Weitere unkonfektionierte Kunststoffverbundsysteme, die zur Lebensmittelverpackung eingesetzt werden, wurden mit Hilfe einer Migrationszelle (Natec GmbH, Hamburg) für beidseitigen Kontakt untersucht. Durch das ungünstigere Oberflächen/Volumen-Verhältnis lagen die Nachweisgrenzen wie folgt: 2,4-Diaminotoluol 0,4 µg/dm<sup>2</sup>, Anilin 0,3 µg/dm<sup>2</sup>, 4,4'-Diaminodiphenylmethan 0,9 µg/dm<sup>2</sup>. Keine der untersuchten Folien gab unter Sterilisationsbedingungen Mengen

**Tabelle 7.** Migration aromatischer Amine aus Kunststoffverbundbeuteln nach 30 min bei 120 °C (Sterilisation)

Aromatisches Amin	Nachweisgrenze	Beutel B		
		Beutel A	Erdnußöl	Erdnußöl + 1‰ n-Butylamin
2,4-Diaminotoluol	7 ng/dm <sup>2</sup>	n. n.	n. n.	n. n.
Anilin	6 ng/dm <sup>2</sup>	n. n.	n. n.	n. n.
4,4'-Diamino diphenylmethan	13 ng/dm <sup>2</sup>	n. n.	34 ng/dm <sup>2</sup>	77 ng/dm <sup>2</sup>

von aromatischen Aminen an n-Butylamin enthaltendes Erdnußöl ab, die oberhalb der Nachweisgrenze lagen.

*Migration aromatischer Amine aus mit organischen Pigmenten eingefärbten Kunststoffen*

Zur Migrationsuntersuchung standen uns Polyethylen-Kunststoffplatten zur Verfügung, die mit aromatischen Aminen verstärkte organische Pigmente enthielten. In Tabelle 8 sind die Pigmentgehalte sowie die Verstärkungen aufgelistet.

**Tabelle 8.** Pigmentgehalt der Prüflinge und Verstärkungsgrad der Pigmente

Prüfling	Pigmentgehalt	Verstärkung des Pigmentes
A	0,5%	500 ppm 2,4-Dimethylanilin
B	0,6%	400 ppm 2,4-Dichloranilin
C	0,5%	unverstärkt
D	0,5%	520 ppm 2,5-Dichloranilin

Vorerst wurde das Verhalten des 2,4-Dimethylanilins sowie der Dichloraniline in HB 307 unter den Migrationsbedingungen 10 Tage 40 °C untersucht. In Tabelle 9 sind die Wiederfindungen zusammengestellt.

**Tabelle 9.** Wiederfindungsraten aus HB 307 nach 10 Tagen bei 40 °C

Aromatisches Amin	Zusatz	Wiederfindung
2,4-Dimethylanilin	102 ppb	82%
2,4-Dichloranilin	132 ppb	103%
2,5-Dichloranilin	114 ppb	84%



In der folgenden Tabelle 10 sind die unter den Migrationsbedingungen 10 Tage bei 40 °C festgestellten Aminabgaben (unkorrigiert) der Prüflinge A–D (siehe Tabelle 8) tabellarisch dargestellt.

*Tabelle 10.* Migration von 2,4-Dimethylanilin (2,4-DMA) und der Dichloraniline (DCA) aus den Kunststoffplatten nach 10 Tagen bei 40 °C

Prüfling	Lebensmittelsimulans	Festgestellte Migrationsmenge
A	HB 307	32,9 µg/dm <sup>2</sup> 2,4-DMA
A	Raff. Erdnußöl	7,6 µg/dm <sup>2</sup> 2,4-DMA
A	Raff. Erdnußöl + 1‰ n-Butylamin	28,3 µg/dm <sup>2</sup> 2,4-DMA
B	HB 307	2,5 µg/dm <sup>2</sup> 2,4-DCA
C	HB 307	0,5 µg/dm <sup>2</sup> 2,5-DCA
D	HB 307	1,1 µg/dm <sup>2</sup> 2,5 DCA

Auch in diesem Versuch wird im Fall von Prüfling A bei Verwendung von HB 307 die höchste Wiederfindungsrate gefunden. Allerdings können die Verluste an 2,4-Dimethylanilin in Erdnußöl auch durch Zugabe von 1‰ n-Butylamin größtenteils unterdrückt werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß bei Verwendung von mit aromatischen Aminen verunreinigten organischen Pigmenten die gefärbten Kunststoffverpackungen sehr wohl aromatische Amine an das Verpackungsgut abzugeben vermögen.

Unabhängig davon, daß die migrierten Mengen im µg-Bereich keine akute Gefahr für die Gesundheit darstellen, müssen für die Anfärbung von Kunststoffen im Lebensmittelbereich möglichst reine, aminarme Pigmente eingesetzt werden.

## Material und Methoden

### *Extraktion von aromatischen Aminen nach Inkubation in Oelen, HB 307, Fettsäuren bzw. Fettsäureestern*

Nach Zugabe der aromatischen Amine (Stammlösung: 1 mg/ml Amin in Methanol) zu 100 g Öl wurde bei Zimmertemperatur inkubiert. Nach bestimmten Zeitintervallen wurde jeweils 5,00 g des kontaminierten Öls in den Scheidetrichter eingewogen, mit 50 ml Hexan versetzt und mit 5,00 ml 0,1 n Salzsäure ausgeschüttelt. Die salzsaure wässrige Phase wurde in einen zweiten Scheidetrichter abgelassen und mit 30 ml Hexan gewaschen. 1,00 ml der wässrigen Phase wurde mit destilliertem Wasser auf 10,0 ml verdünnt und ein Aliquot (5 µl) der verdünnten Lösung auf die HPLC-Säule injiziert.

## *Hydrolytische Freisetzung der gebundenen Amine*

Zur hydrolytischen Freisetzung der Amine wurde 3 g Öl mit 15 ml Salzsäure 25% und 60 ml n-Pentanol eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von 75 ml Wasser wurde im Scheidetrichter zweimal mit 120 ml Dichlormethan gewaschen, mit 18 ml NaOH 30% alkalisch gestellt und zweimal mit je 25 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte wurden dreimal mit 1 ml 1n HCl ausgeschüttelt; die wässrigen salzsauren Extrakte am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt, in 5 ml Eluens aufgenommen und ein Aliquot auf die HPLC-Säule gespritzt.

## *Reduktion mit Natriumborhydrid*

Zur reduktiven Vorbehandlung von Olivenöl (bzw. Linolsäureethylester) mit Natriumborhydrid wurden zu 100 g Öl und 200 ml 2-Propanol in einem Rührkolben (unter N<sub>2</sub> als Schutzgas) 25 ml einer 20%igen Natriumborhydridlösung in 0,1 n NaOH langsam zugetropft. Nach Zugabe von 200 ml Wasser und 50 ml 0,1 n HCl wurde das Öl im Scheidetrichter zweimal mit 100 ml Pentan extrahiert und mit Wasser neutral gewaschen. Schließlich wurde nach einer Trocknung durch eine Natriumsulfatsäule das Pentan im Rotationsverdampfer entfernt.

## *Bestimmung der Kennzahlen*

Der Säuregrad und die Peroxidzahl wurden nach den Methoden des Schweizerischen Lebensmittelbuches (2, 3), die Jodzahl nach einer AOAC-Methode (4) bestimmt. Die Bestimmung der Heptanalzahl erfolgte nach *Franzke und Baumgardt* (5), die Epoxidzahl wurde nach *Dourbetaki* (6) ermittelt.

## *Migration aromatischer Amine aus Kunststoffverbundbeuteln*

Die Beutel wurden mit 10,0 g Erdnußöl (mit oder ohne 1‰ n-Butylamin) beschickt, die gesamte innere Oberfläche mit dem Öl in Kontakt gebracht, die Beutelöffnung umgefaltet und das Ganze 30 Minuten auf 120 °C erwärmt. 5,0 g des Öls wurden entnommen, mit 50 ml Hexan versetzt und mit 5,00 ml 0,1 n Salzsäure extrahiert. Nach dem Waschen der salzsauren wässrigen Phase mit 30 ml Hexan wurden 10 µl auf die HPLC-Säule injiziert.

## *Migration aus mit aromatischen Aminen verstärkten Pigmenten eingefärbten Kunststoffen*

Quadratische Kunststoffplatten mit Seitenlängen von ca. 7 cm wurden auf Glasstäbchen in Petrischalen plaziert und mit 30 g Lebensmittelsimulans über-

gossen und zugedeckt 10 Tage bei 40 °C in den Trockenschrank gestellt. Zur Bestimmung von 2,4-Dimethylanilin wurde das Lebensmittelsimulans quantitativ in 50 ml Hexan aufgenommen und wie oben beschrieben salzsauer extrahiert, mit Hexan gewaschen und ein Aliquot (1–3 µl) mittels LCEC analysiert. Bei den Dichloranilinen mußte wegen Schwierigkeiten bei der salzsauren Extraktion aus Hexan ein modifiziertes Verfahren angewendet werden. Dabei wurde das Lebensmittelsimulans mit 75 ml Hexan quantitativ in einen Scheidetrichter übergeführt und nacheinander einmal mit 10 ml, dann dreimal mit je 5 ml einer Mischung aus Acetonitril/5 n Salzsäure (25:1) extrahiert. Die vereinigten Acetonitrilphasen wurden mit 100 ml 5%iger Kochsalzlösung sowie 10 ml 1 n Natronlauge versetzt und zweimal mit je 30 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten Hexanphasen wurden mit wenig destilliertem Wasser gewaschen und wieder mit 10 ml bzw. 5 ml Acetonitril/Salzsäure zweimal extrahiert. Vom vereinigten Acetonitril/Salzsäure-Extrakt wurde ein Aliquot (50 µl) auf die HPLC-Säule gegeben.

#### *Quantitative Bestimmung der Amine mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie mit elektrochemischem Detektor (HPLC-EC)*

Für eine ausführliche Beschreibung der Methode siehe (1).

Säule: 30 cm Stahlsäule (Innendurchmesser 3,9 mm), gefüllt mit µ-Bondapak C<sub>18</sub>.

Eluens: 70% 0,15 M Phosphatpuffer pH 6,0/30% Acetonitril, bei Zimmertemperatur und einem Fluß von 2 ml/min.

Elektrochemische Detektion: Strommeßgerät LC-4 und Zelle TL-5 von Bioanalytical Systems Inc., mit einer Arbeitselektrode aus glasartiger Kohle (glassy carbon) und einer Referenzelektrode Ag/AgCl/KCl 3 M. Detektorpotential + 0,9 V, Verstärkung 20 nA/V.

Abweichende Bedingungen bei der Bestimmung der Dichloraniline und des 2,4-Dimethylanilins: 60% Phosphatpuffer/40% Acetonitril als mobile Phase und + 1,0 V Detektorpotential.

#### *Dank*

Die pigmentierten Kunststoffplatten wurden uns freundlicherweise von der ETAD, Basel (Herr Dr. Anliker) zur Verfügung gestellt.

#### *Zusammenfassung*

In natürlichen Ölen nimmt der extrahierbare Anteil von zugesetzten aromatischen Aminen in Funktion der Zeit deutlich ab. Durch saure Hydrolyse kann je nach Amin nur ein Teil der gebundenen Amine wieder freigesetzt werden. Es konnte gezeigt werden, daß die Abnahme der bestimmbareren Amine sowohl mit der ungesättigten Struktur der Fettsäuren als auch mit den Oxidationsprodukten der Öle korreliert ist. Es wird postuliert, daß

die Amine mit größter Wahrscheinlichkeit mit aldehydischen Gruppen der Fettsäureketten zu Schiff'schen Basen reagieren. Für Migrationsbestimmungen wird entweder der Zusatz von n-Butylamin zu natürlichen Ölen oder die Verwendung des synthetischen Fettsimulans HB 307 vorgeschlagen.

Kunststoffverbundsysteme sowie mit organischen Pigmenten eingefärbte Lebensmittelverpackungsfolien wurden auf die Abgabe von aromatischen Aminen in fettige Lebensmittelsimulantien untersucht. Die Analysen erfolgten nach den entsprechenden Aufarbeitungen mit HPLC (C<sub>18</sub>) und einem elektrochemischen Detektor.

### *Résumé*

Après adjonction d'amines aromatiques dans des huiles naturelles, la fraction d'amines pouvant être extraite diminue notablement en fonction du temps. L'hydrolyse acide ne libère qu'une partie (variable selon le type d'amine) des amines séquestrés. Il est démontré que la diminution des amines détectables est liée à la structure non-saturée des acides gras, ainsi qu'aux produits d'oxydation des huiles. Il est postulé que les amines réagissent très probablement avec des groupes aldéhyde des chaînes d'acides gras en formant des bases Schiff. Pour la détermination de la migration, nous proposons l'adjonction de n-butylamine aux huiles naturelles ou l'emploi du simulant synthétique HB 307.

La migration d'amines aromatiques provenant de laminates de matières plastiques, ainsi que de feuilles d'emballages pour denrées alimentaires colorées avec des pigments organiques a été analysée dans des simulants d'aliments gras. Les dosages ont été effectués par chromatographie en phase liquide (C<sub>18</sub>) avec un détecteur électrochimique.

### *Summary*

After addition of aromatic amines to edible oils, the extractable fraction of the amines is constantly decreasing in function of time. The acide hydrolysis liberates only a part of the bound amines (depending on the type of amine). It is shown that the loss of detectable amine is not only correlated with the unsaturated structure of the fatty acids, but also with the oxidation products of the oils. It is postulated that amines most probably react with the aldehyde groups of the fatty acid chains, forming Schiff's bases. For migration measurements, it is proposed to add n-butylamine, or to use the synthetic fat simulant HB 307.

Laminates of synthetic polymers as well as pigmented food packaging sheets have been analyzed for release of aromatic amines into fatty food simulants. After clean up the analyses were performed with HPLC (C<sub>18</sub>), equipped with an electrochemical detector.

### *Literatur*

1. Baumann, U. und Marek, B.: Bestimmung migrierter aromatischer Amine in Lebensmittelsimulantien. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 71, 468–483 (1980).
2. Schweiz. Lebensmittelbuch, Band 2, Kapitel «Speisefette, Speiseöle», Methode 7 A/32. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1980.

3. Schweiz. Lebensmittelbuch, Band 2, Kapitel «Speisefette, Speiseöle», Methode 7 A/49. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1980.
4. Official methods of analysis, Association of Official Analytical Chemists, 12th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington DC 1975.
5. *Franzke, Cl. und Baumgardt, F.*: Schnellmethode zur Bestimmung von Carbonylverbindungen in Fetten (Heptanalzahl). *Nahrung* 17, 209–214 (1973).
6. *Durbetaki, A. J.*: In: *Handbuch der Lebensmittelchemie*, Band IV, 895–896. Springer, Berlin, Heidelberg, New York.

Dr. C. Wüthrich  
Bundesamt für Gesundheitswesen  
Abteilung Lebensmittelkontrolle  
Sektion Pestizide und Kunststoffe  
Postfach 2644  
CH-3001 Bern