

Titel

Untersuchungen zur Lebensmittelverträglichkeit von technischen Messern für die Lebensmittelverarbeitung

IGF-Nr.: 20140 N

Forschungseinrichtung

Forschungseinrichtung 1: Institut für Werkzeugforschung und Werkstoffe, Remscheid (IFW)



Ansprechpartner

Dipl.-Ing. M. Sc. Samuel Zind; 02191 / 59 21-101; zind@fgw.de

Danksagungen

Das IGF-Vorhaben 20140 N der Forschungsvereinigung Forschungsgemeinschaft Werkzeuge und Werkstoffe e.V. (FGW), Papenberger Str. 49, 42859 Remscheid wurde über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen - Otto von Guericke - e.V. (AiF) im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Ein besonderer Dank gilt allen Mitgliedern im projektbegleitenden Ausschuss für die gute Zusammenarbeit und für die Unterstützung bei der Durchführung der Forschungsarbeiten.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



Ausgangssituation

Die Prüfung der Lebensmittelverträglichkeit von metallischen Gegenständen, die dazu bestimmt sind, in Kontakt mit Lebensmitteln zu kommen, wird im Leitfaden „Metals and alloys used in food contact materials and articles“ vom European Directorate for the Quality of Medicine & Healthcare (EDQM) [KEI13] seit 2013 geregelt. Die Resolution des EU-Ministerrats CM / Res (2013) 9 [EUM13] legt weiter fest, dass nicht nur Bedarfsgegenstände für den Endverbraucher, sondern auch gesamte Wertschöpfungsketten von Lebensmitteln, von der Herstellung über die Lagerung bis hin zum Vertrieb, betrachtet werden sollen. Somit rücken in den Fokus des Gesetzgebers ausdrücklich ganze Produktionsanlagen, die zur industriellen Verarbeitung von Lebensmitteln dienen.

In der Nahrungsmittelindustrie werden Produktionsanlagen größtenteils aus nichtrostenden Stählen verwendet. Der überwiegende Teil davon besteht aus austenitischen Chrom-Nickel-Stählen, welche allgemein als korrosionsbeständig [HEU14] und somit auch als lebensmittelverträglich gelten [KEI13]. Für das Schneiden und Zerkleinern von Lebensmitteln dagegen kommen spezielle martensitische nichtrostende Stähle zum Einsatz, die nicht nur korrosions-, sondern auch verschleißbeständig sein müssen, damit die eingesetzten Werkzeuge (Messer, Schneidleisten, usw.) auch möglichst hohe Standzeiten aufweisen. Zu diesem Zweck werden diese Stähle vergütet und erhalten dabei ihre harte, martensitische Struktur. Die Forderungen nach Korrosionsbeständigkeit und Verschleißbeständigkeit sind jedoch gegensätzlich, so dass die Zusammensetzung der martensitischen Messerstähle immer einen Kompromiss darstellt. Deshalb verfügen Messerstähle lediglich über eine mäßige Korrosionsbeständigkeit [HEU07]. Welche Bedeutung dieser werkstofftechnische Kompromiss für die Lebensmittelverträglichkeit von technischen Messerklingen darstellt, ist derzeit nicht wissenschaftlich durchdrungen. Für einzelne Messerstähle gibt es bereits wissenschaftliche Erkenntnisse zu deren Migrationsverhalten [ZIN13, ZIN16]. Über das Migrationsverhalten von Legierungen, die überwiegend bei Maschinenmessern zum Einsatz kommen, liegen jedoch nur spärliche wissenschaftlichen Ergebnisse vor.

Forschungsziele

Ziel des Forschungsprojektes ist zunächst, durch Anpassung der Versuchsparameter von Migrationsprüfungen für Bedarfsgegenstände ein für technische Messerklingen nachvollziehbares und realitätsnahes Migrationsprüfverfahren zu entwickeln, welche eine differenzierte und realistische Abschätzung der Lebensmittelverträglichkeit von Maschinenmessern erlaubt. Weiter werden systematisch wissenschaftliche Kenntnisse zum speziellen Migrationsverhalten von Messerstählen für Maschinenmesser aufgebaut. Diese Kenntnisse sollen Messerhersteller dabei helfen, die Lebensmittelverträglichkeit ihrer Produkte gegenüber ihren Kunden aufzuzeigen bzw. nachzuweisen.

Arbeitshypothese

Die Arbeitshypothese des Forschungsprojektes lautet: „Durch gezielte Weiterentwicklung der Migrationsprüfung zur Bestimmung der Lebensmittelverträglichkeit von Bedarfsgegenständen aus dem EDQM-Leitfaden „Metals and alloys“ und Anpassung der Auswertung der Lebensmittelverträglichkeitsbestimmung unter Berücksichtigung der speziellen Einsatzbedingungen technischer Messerklingen lässt sich eine geeignete Prüfmethode zur Bestimmung der Lebensmittelverträglichkeit technischer Messerklingen entwickeln. Mit dieser Prüfmethode lässt sich die Lebensmittelverträglichkeit technischer Messer aus gehärteten martensitischen Messerstählen differenziert betrachten und nachweisen.“

Vorgehen und Versuchsdurchführung

Zur Bestimmung der Lebensmittelverträglichkeit metallischer Bedarfsgegenstände werden Migrationsprüfungen mit definierten Simulanzlösungen herangezogen. Die Festlegung der Migrationsparameter wie Dauer, Anzahl der Wiederholungen, Temperatur und Lösungskonzentration richtet sich nach dem Prinzip „worst foreseeable case“ (schlimmster vorhersehbarer Fall). Das Tauchen von Gegenständen in 0,5 %-Zitronensäure für eine Dauer von zwei Stunden bei 70 °C, das dreimal hintereinander wiederholt wird, diente beim vorliegenden Projekt als Referenz. Da technische Messer in der industriellen Lebensmittelverarbeitung rund um die Uhr im Einsatz sind, wird die Versuchsdauer auf bis zu acht Stunden erhöht. Da technische Messer nicht nur mit sauren Lebensmitteln in Kontakt kommen, wird die Konzentration der Zitronensäure variiert. Da die industrielle Verarbeitung von Lebensmitteln selten bei 70 °C stattfindet, wird weiter die Migrationstemperatur zwischen 20 °C und 90 °C variiert. Als letztes wird das Migrationsverhalten verschiedener martensitischer Messerstähle untersucht und ihre Lebensmittelverträglichkeit unter verschiedenen Versuchsbedingungen getestet.

Als Proben für die Migrationsversuche werden Langmesser (200 mm x 40 mm x 4,0 mm) mit einer einseitigen Fase aus dem Material X90CrMoV18 (Werkstoff-Nr.: 1.4112) verwendet. Die Migrationsversuche finden in entsprechenden Messzylindern statt, welche in ein Wasserbad getaucht werden (s. Abbildung 1, links), um die Temperatur über die gesamte Versuchsdauer konstant zu halten. Die Bestimmung der Metallkonzentration in den Migrationslösungen findet anhand sensibler Geräte mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP) statt. Der Fokus liegt dabei auf den wesentlichen Metallen (Eisen, Chrom, Molybdän, Vanadium, Mangan und Nickel), die in martensitisch nichtrostenden Messerstählen enthalten sind. Zur Bestimmung der Eisenkonzentration wird die ICP mit optischer Emissionsspektroskopie (ICP-OES) verwendet (s. Abbildung 1, rechts). Zur Bestimmung der Konzentration der weiteren Metalle wird die ICP mit Massenspektrometrie (ICP-MS) verwendet. Die Metallmigration wird wahlweise als Flächenmigration (bezo-

gen auf die Probenfläche) oder als Dosismigration (bezogen auf die anzunehmenden Mengen an Lebensmitteln) berechnet.



Abbildung 1: Links: Wasserbad mit Messerklingen in Messzylinder; Rechts: ICP-OES-Gerät

Forschungsergebnisse

Als erstes wird der Einfluss der Versuchsdauer auf die Metallmigration vom X90CrMoV18 untersucht. Abbildung 2 zeigt die Flächenmigration von Eisen und Chrom bei 70 °C in Abhängigkeit der Versuchsdauer. Generell fällt die erste Eisenmigration mit 230 µg/dm² bis 690 µg/dm² deutlich höher als die erste Chrommigration mit 7 µg/dm² bis 45 µg/dm² aus. Mit steigender Versuchszeit nehmen die Eisen- und Chrommigration zu. Während die Chrommigration stetig zunimmt, erreicht die Eisenmigration nach etwa 4 h bis 6 h ein Plateau.

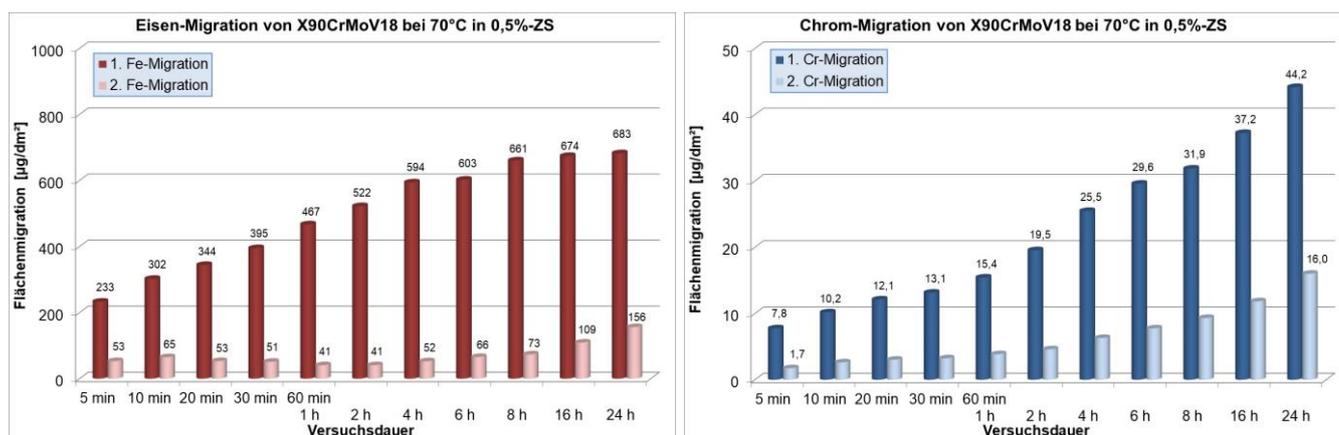


Abbildung 2: Links: Eisenmigration von X90CrMoV18 bei 70 °C in 0,5 %-Zitronensäure in Abhängigkeit der Versuchsdauer; Rechts: Chrommigration von X90CrMoV18 bei 70 °C in 0,5 %-Zitronensäure in Abhängigkeit der Versuchsdauer

Der Einfluss der Zitronensäurekonzentration auf die Metallmigration bei 70 °C fällt marginal aus. Abbildung 3 zeigt dies am Beispiel der ersten Eisenmigration, die überwiegend zwischen 490 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ und 550 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ liegt. Lediglich bei sehr niedrigen Konzentrationen von 0,01 % und 0,001 % fällt die erste Eisenmigration leicht niedriger aus.

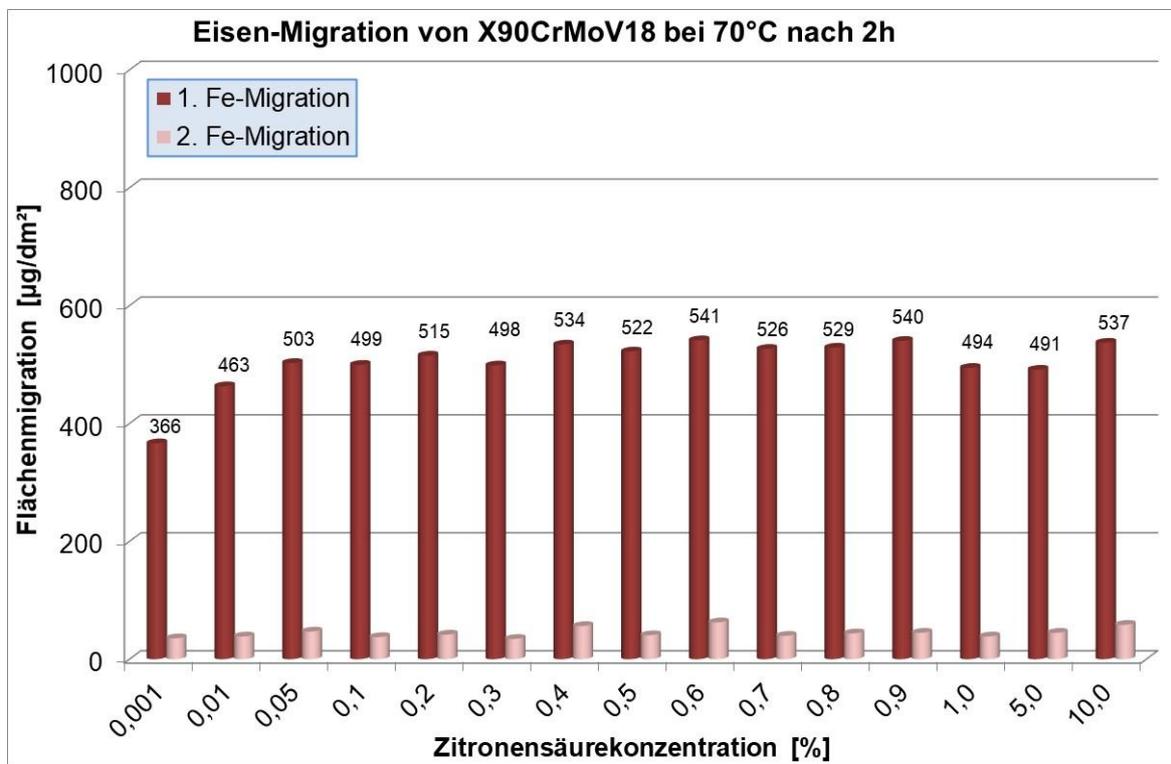


Abbildung 3: Eisenmigration von X90CrMoV18 bei 70 °C in 0,5 %-Zitronensäure nach 2 h Versuchszeit

Der Versuchsparameter mit dem stärksten Einfluss auf die Metallmigration ist die Versuchstemperatur. Abbildung 4 zeigt am Beispiel von Eisen, wie stark die erste Eisenmigration mit steigender Temperatur zunimmt.

Der Einfluss der wichtigsten Versuchsparameter wird separat untersucht. Abbildung 5 zeigt am Beispiel von Chrom die zeitliche Entwicklung der Migration in Abhängigkeit der Temperatur. Es sind unterschiedliche Verläufe erkennbar. Oberhalb von 60 °C ist die Migration in den ersten Minuten am stärksten und nimmt anschließend weniger zu, bis sie nach etwa 240 min eine konstante Steigung erreicht. Bei 40 °C und 50 °C ist in den ersten Minuten kaum Migration festzustellen. Die stärkste Migration findet dann zwischen 10 min und 60 min statt, bevor sie nach etwa 120 min eine konstante Steigung erreicht. Bei den niedrigeren Temperaturen verschiebt sich der stärkste Anstieg der Migration zeitlich weiter. Bei der Bewertung der Lebensmittelverträglichkeit wird ein Migrationsverlauf wie bei 60 °C angenommen. Die Bedeutung der abweichenden Migrationsverläufe bei niedrigen Migrationstemperaturen für die Bewertung der Lebensmittelverträglichkeit von Messern für die industrielle Lebensmittelverarbeitung ist bisher nicht geklärt.

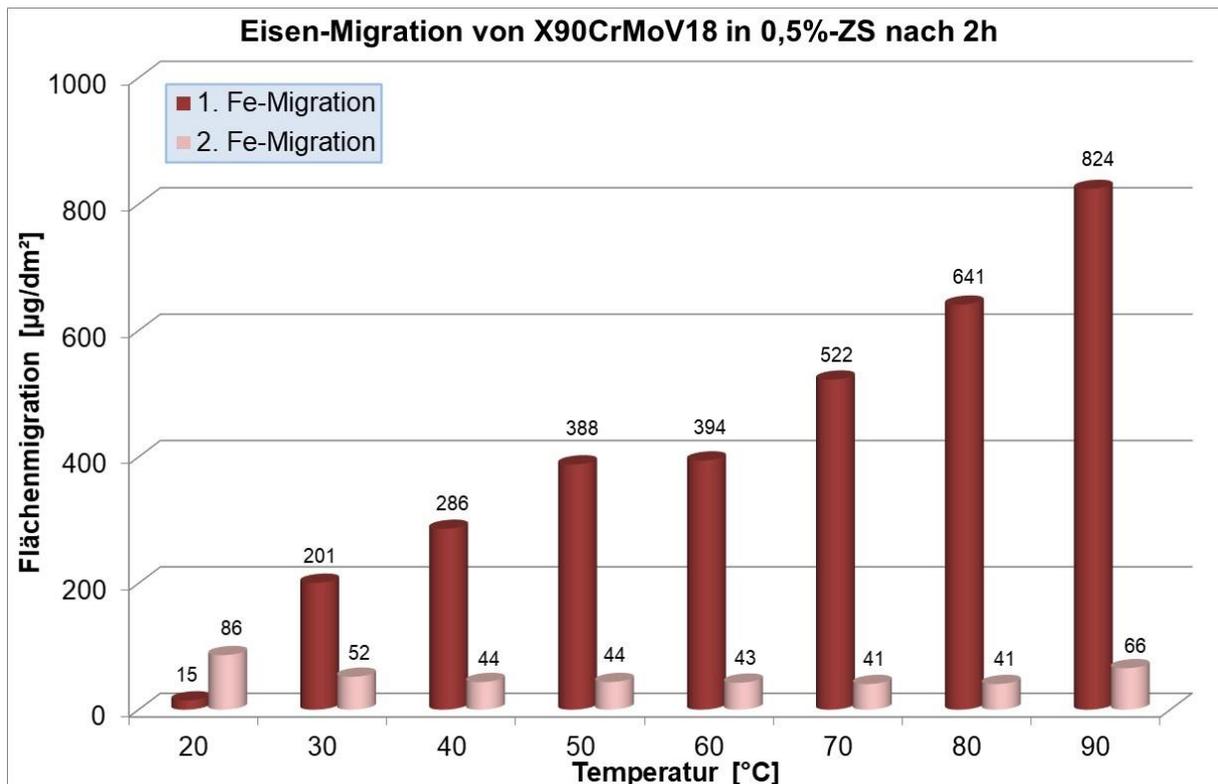


Abbildung 4: Einfluss der Versuchstemperatur auf die Eisenmigration von X90CrMoV18 in 0,5 %-Zitronensäure nach 2 h Versuchszeit

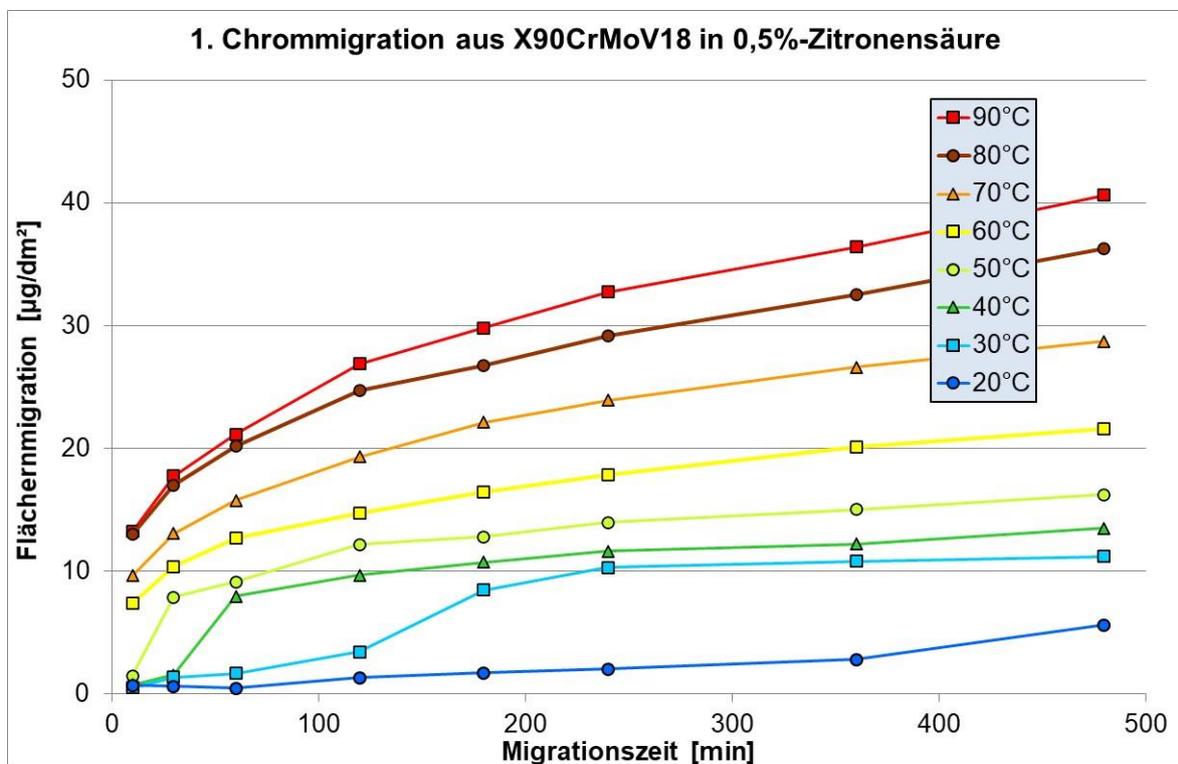


Abbildung 5: Kinetik der ersten Chrommigration aus X90CrMoV18 in 0,5 %-Zitronensäure

Für eine differenzierte Betrachtung der Lebensmittelverträglichkeit von martensitischen nichtrostenden Messerstählen werden die Auswertung und die Grenzwerte (SRL = Specific Release Limit) aus dem EDQM-Leitfaden [KEI13] zugrunde gelegt. Aufgrund der längeren Einsatzzeit von Messern in der industriellen Fertigung wird die Versuchszeit generell auf acht Stunden erhöht. Um verschiedene Lebensmitteleigenschaften (z.B. Säuregehalt) zu simulieren, wird neben 0,5 %-Zitronensäure (pH-Wert = 2,2) auch künstliches Leitungswasser nach DIN 10531 [DINa] (pH-Wert = 7,5) und eine äquimolare Pufferlösung aus Glutaminsäure und Mononatriumglutamat (pH-Wert = 4,3) verwendet. Abweichend von dem Vorgehen aus dem EDQM-Leitfaden wird lediglich die erste und zweite Metallmigration bestimmt. Die Vorgaben zur Tagesdosis müssen deshalb bereits von der zweiten Metallmigration erfüllt werden. Neben dem X90CrMoV18 werden auch die Messerstähle X45CrMoV15 und X46Cr13 untersucht.

Um die Lebensmittelverträglichkeit differenziert betrachten zu können, wird eine Einstufung mit folgenden fünf Klassen definiert:

- Stufe 1: Erfüllt die EDQM-Anforderungen unter Berücksichtigung industrieller Fertigungsbedingungen, indem die Grenzwerte unter Berücksichtigung eines minimalen Referenzgewichts von 100 kg unterschritten werden.
- Stufe 2: Erfüllt die EDQM-Anforderungen unter Berücksichtigung industrieller Fertigungsbedingungen in hohem Maße, indem die Grenzwerte unter Berücksichtigung eines minimalen Referenzgewichts von 100 kg um mindestens 50 % unterschritten werden.
- Stufe 3: Erfüllt die EDQM-Anforderungen, in dem die Grenzwerte unterschritten werden.
- Stufe 4: Erfüllt die EDQM-Anforderungen in hohem Maße, indem die Grenzwerte um mindestens 50 % unterschritten werden.
- Stufe 5: Erfüllt die EDQM-Anforderungen in sehr hohem Maße, indem die Grenzwerte um mindestens 90 % unterschritten werden.

Tabelle 1 zeigt die Einstufung der Lebensmittelverträglichkeit der drei Messerstähle. Im neutralen künstlichen Leitungswasser erreichen die drei Messerstähle bei allen Temperaturen durchgehend die höchste Lebensmittelverträglichkeitsstufe. In der leicht sauren Glutamat-Pufferlösung erreichen die drei Messerstähle bei 40 °C ebenfalls die höchste Lebensmittelverträglichkeitsstufe. In der sauren Zitronensäure weisen die drei Stähle unterschiedliche Verhalten auf. Der X50CrMoV15 erreicht bei 20 °C bis 70 °C die höchste und bei 90 °C die zweithöchste Lebensmittelverträglichkeitsstufe. Der X46Cr13 erreicht bei 20 °C bis 40 °C die höchste und bei 70 °C bis 90 °C die zweithöchste Lebensmittelverträglichkeitsstufe. Der X90CrMoV18 erreicht bei 40 °C und 70 °C die höchste und bei 20 °C und 90 °C die zweithöchste Lebensmittelverträglichkeitsstufe.

Lebensmittel	Simulanz-Lösung	pH-Bereich	Temperaturbereich	Werkstoffe		
				X90CrMoV18 1.4112	X50CrMoV15 1.4116	X46Cr13 1.4034
Neutral	Künstliches Leitungswasser	6,5 < pH < 8,5	< 20°C	☆☆☆☆☆	☆☆☆☆☆	☆☆☆☆☆
			< 40°C	☆☆☆☆☆	☆☆☆☆☆	☆☆☆☆☆
			< 70°C	☆☆☆☆☆	☆☆☆☆☆	☆☆☆☆☆
			< 90°C	☆☆☆☆☆	☆☆☆☆☆	☆☆☆☆☆
Leicht Sauer	Equimolare Glutamat-Pufferlösung	3,5 < pH < 5,5	< 20°C	k.A.	k.A.	k.A.
			< 40°C	☆☆☆☆☆	☆☆☆☆☆	☆☆☆☆☆
			< 70°C	k.A.	k.A.	k.A.
			< 90°C	k.A.	k.A.	k.A.
Sauer	0,5%-Zitronensäure	1,5 < pH < 3,5	< 20°C	☆☆☆☆	☆☆☆☆☆	☆☆☆☆☆
			< 40°C	☆☆☆☆☆	☆☆☆☆☆	☆☆☆☆☆
			< 70°C	☆☆☆☆☆	☆☆☆☆☆	☆☆☆☆
			< 90°C	☆☆☆☆	☆☆☆☆	☆☆☆☆

☆☆	Erfüllt die EDQM-Anforderungen unter Berücksichtigung industrieller Fertigungsbedingungen Unterschreitet die Grenzwerte bei industriellem Referenzgewicht
☆☆☆	Erfüllt die EDQM-Anforderungen unter Berücksichtigung industrieller Fertigungsbedingungen in hohem Maße Unterschreitet die Grenzwerte bei industriellem Referenzgewicht um mind. 50%
☆☆☆☆	Erfüllt die EDQM-Anforderungen Unterschreitet die Grenzwerte
☆☆☆☆☆	Erfüllt die EDQM-Anforderungen in hohem Maße Unterschreitet die Grenzwerte um mind. 50%
☆☆☆☆☆☆	Erfüllt die EDQM-Anforderungen in sehr hohem Maße Unterschreitet die Grenzwerte um mind. 90%

Tabelle 1: Einstufung der Lebensmittelverträglichkeit von drei vergüteten martensitisch nichtrostenden Messerstählen

Eine ausführliche Darstellung der Forschungsergebnisse kann in Form eines Forschungsberichts bei der FGW angefordert werden. Weitere Informationen zu den Forschungsergebnissen erhalten Sie bei Herrn Dipl.-Ing. M. Sc. Samuel Zind unter 02191 5921.101.

Literatur

- [DINa] N.N.: DIN EN 16889: Lebensmittelhygiene – Herstellung und Abgabe von Heißgetränken aus Heißgetränkebereitern – Hygieneanforderungen, Migrationsprüfung, Juni 2016
- [EUM13] N.N.: Resolution on metals and alloys used in food contact materials and articles, EU-Ministerrat, CM/Res (2013) 9
- [HEU07] Heubner, U.: Nichtrostender Stahl – Wenn die Gesundheit zählt; Informationsstelle Edelstahl Rostfrei (ISER), Merkblatt 914, Düsseldorf, 2007
- [HEU14] Heubner, U.: Edelstahl Rostfrei – Eigenschaften; Informationsstelle Edelstahl Rostfrei (ISER), Merkblatt 821, 5. Auflage, 2014
- [KEI13] Keitel, S.: Metals and alloys used in food contact materials and articles – A practical guide for manufacturers and regulators; EDQM – Council of Europe, 1st Edition, Strasbourg, 2013
- [ZIN13] Zind, S.: Studie zur Lebensmittelverträglichkeit von Schneidwaren – Migration von Eisen, Chrom, Molybdän und Nickel aus martensitischen rostfreien Stählen; Industrieverband Schneid- und Haushaltwaren e.V. (IVSH), Solingen, 2013 (inklusive Nachtrag von 2014)
- [ZIN16] Zind, S.: Untersuchung zur Lebensmittelverträglichkeitsprüfung von Schneidwaren aus nichtrostendem martensitischen Stahl; Forschungsbericht IGF 17569 N, 2016