


foodwatch-Exzerpt (3.12.2012) zum

„Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie

## **Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmitteln“**

Ende Mai 2012 wurde der Bericht zu einer vom 2. März 2010 bis 31. Mai 2012 andauernden Studie, welche als Gemeinschaftsprojekt durch das CVUA Stuttgart, CVUA Dresden, TU Dresden und das Kantonale Labor Zürich durchgeführt wurde, abgeschlossen. Am 9. Juli 2012 wurden die Ergebnisse auf einem (nicht öffentlichen) Fachgespräch in Stuttgart Fellbach präsentiert. Das Berichtsdokument umfasst 204 Seiten. foodwatch hat die wichtigsten Zitate aus der Studie entnommen und auf den folgenden Seiten zusammengefasst (sämtliche Hervorhebungen durch foodwatch).

**Titelblatt**



**Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie**


# Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmitteln


Ein Entscheidungshilfeprojekt  
des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz


Projektnummer: 2809HS012  
Laufzeit: 27 Monate


Berichtszeitraum: 02.03.2010 - 31.05.2012

Vorgelegt von der Bietergemeinschaft  
Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Stuttgart  
Landesuntersuchungsanstalt für das Gesundheits- und Veterinärwesen Sachsen  
Technische Universität Dresden, Professur für Lebensmittelkunde und Bedarfsgegenstände  
Kantonales Labor Zürich

 **cvua** STUTTGART  
Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Stuttgart

 Freistaat **SACHSEN**  
LANDESUNTERSUCHUNGS-ANSTALT FÜR DAS GESUNDHEITS- UND VETERINÄRWESSEN

 **TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN**

 **KANTONALES LABOR ZÜRICH**

Bildernachweis: pixello.de, Fotograf: H. Dittmar-Illgen.

## 1 Ziele und Aufgabenstellung des Projektes (S. 6)

„Unter Verwendung von Altpapier hergestellte Lebensmittelverpackungen können mit unerwünschten Stoffen belastet sein. Derartige Stoffe stammen aus der früheren Verwendung des Altpapiers und bleiben bei den gängigen Methoden der Wiederaufbereitung im Rahmen des Recyclings weitgehend im Material. Bisher sind nur wenige dieser Stoffe identifiziert und zum Schutz der Verbraucher reguliert worden. Der weitaus größte Teil der Stoffe ist den Behörden nicht bekannt (so genannter ‚Forrest of Peaks‘).

Artikel 3 Absatz 1 der 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, fordert, dass Verpackungsmaterialien für Lebensmittel nach guter Herstellungspraxis so hergestellt werden müssen, dass sie unter den normalen oder vorhersehbaren Verwendungsbedingungen keine Bestandteile auf Lebensmittel in Mengen abgeben, die geeignet sind, die menschliche Gesundheit zu gefährden oder eine unverträgliche Veränderung der Zusammensetzung der Lebensmittel herbeizuführen.

Um zu prüfen, ob dieser allgemeine rechtliche Grundsatz in Bezug auf Lebensmittelverpackungen aus Altpapier eingehalten wird, ist eine Status-quo-Analyse (Bestandsaufnahme) über Art und Menge des Übergangs unerwünschter Stoffe aus Altpapier auf Lebensmittel erforderlich. Auf dieser Basis soll ein eventueller Handlungsbedarf im Risikomanagement (Vollzugsmaßnahmen und / oder spezifischere rechtliche Bestimmungen für Lebensmittelverpackungen aus Altpapier) geprüft werden.“

## 2 Planung und Ablauf des Projektes (S. 11)

„Die Bedeutung der Migration von Mineralöl war bei der Planung des vorliegenden Projektes noch nicht bekannt. Der größte Teil dieser Untersuchungen war deswegen nicht Bestandteil des Vertrags vom 01.04.2010. In diesem Abschlussbericht werden daher nur die Ergebnisse der gemäß vertraglicher Abmachung festgelegten einmaligen Messung in 45 Proben vorgestellt. Die Daten für das Mineralöl stammen von der letzten der drei Messungen, also jener beim Mindesthaltbarkeitsdatum oder, sofern dieses noch nicht erreicht wurde, 16 Monate nach der Erhebung der Proben.

Für die umfassende Darstellung der Ergebnisse zu den ‚119 Proben‘ wird auf den Sonderbericht verwiesen.“

## 5 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse (S. 33–105)

### 5.1 Identifizierte Substanzen in den Ausgangsstoffen für das Recycling von Altpapier

#### 5.1.3 Mineralöl (MOSH, MOAH) (S. 44)

„Die Ergebnisse bestätigen, dass ein Eintrag von auch nur 10 % Zeitungspapier ausreicht, den MOSH- und MOAH-Gehalt im Recyclingkarton weitgehend zu dominieren: Bei einem Mittelwert von ca. 3.500 mg/kg <C24 MOSH in Zeitungspapier und 30 % Abdampfung beim Trocknen des Kartons tragen die MOSH aus 10 % Zeitungspapier bereits 245 mg/kg bei.

Unter der Annahme, dass ca. 70 % der von der GC vor n-C24 eluierten MOSH und MOAH über längere Lagerungszeiten ins Lebensmittel migrieren [10], müsste Recyclingkarton weniger als 4 mg/kg MOSH enthalten, um einen Grenzwert von 0,6 mg/kg in den meisten Lebensmitteln sicher einhalten zu können. Da bei der Kartonherstellung ca. 30 % der flüchtigen MOSH und MOAH abgedampft werden, dürfte der mittlere <C24 MOSH Gehalt in den Ausgangsprodukten 6 mg/kg nicht überschreiten. Alle untersuchten Materialien übersteigen aber diesen Wert, meistens 10- bis 100-fach, bei Zeitungen auch 1000-fach. Daraus ergibt sich, dass durch bessere Auswahl der Ausgangsmaterialien kein Recyclingkarton hergestellt werden kann, der für die Verpackung von Lebensmitteln ohne Barriere auch nur annähernd einen Grenzwert von 0,6 mg/kg MOSH einhalten könnte.“

## 5.2 Recyclingprozess

### 5.2.3 Zusammenfassung Erkenntnisse aus Prozessproben (S. 69)

„Bei den untersuchten Prozessproben handelt es sich um Momentaufnahmen aus einem laufenden und sich ständig ändernden Pulpestrom mit einem teilzirkulierenden Wasserkreislauf. Die erhaltenen Ergebnisse sind daher für die Quantifizierung relativ geringer Veränderungen nicht ausreichend signifikant. Zu einigen Substanzen zeichnen sich folgende Trends ab:

- Mineralöl, PAK, BPA wurden durch die Flotation und das Deinking der Forma 4 nur schwach abgereichert
- Mineralöl (insbesondere die flüchtigsten Anteile unter n-C16), PAK, Weichmacher, DEHM, 2-PhmN wurden durch den Trocknungsprozess etwas abgereichert
- Photoinitiatoren wurden weder an- noch abgereichert.

Die Reinigungswirkung des Recyclingprozesses war für die gemessenen Substanzen gering. Insbesondere für das Mineralöl, reicht die beobachtete Abreicherung bei weitem nicht aus, um den Gehalt im Recyclingkarton auf ein Niveau zu senken, das mit dem ADI von JECFA (2002) vereinbar wäre.“

### 5.3 Unbedruckte Rohkartons für den Lebensmittelkontakt (S. 71)

„Zur Herstellung der Lebensmittelverpackung wird der Rohkarton schließlich gefalzt, bedruckt, lackiert, verklebt, ggf. etikettiert oder zusätzlich mit einem Polymerfilm coextrudiert und beschichtet - letzteres v.a. für den Einsatz für TK-Ware. Diese zusätzlichen Kontaminationsursachen aus Kartonverpackungen von Lebensmitteln sind jedoch nicht Gegenstand des vorliegenden Entscheidungshilfeprojektes.“

#### 5.3.1 Screening auf unbekannte Substanzen, Forrest of Peaks

##### Obergrenze der Migration (S. 83-85)

(S. 83:) „Die maximale relevante Migration könnte für eine Diskussion über die nötige Wirksamkeit funktioneller Barrieren von Bedeutung sein: Um welchen Faktor muss die Migration reduziert werden, damit alle potentiell relevanten Migratkomponenten im Lebensmittel sicher unter einer zu definierenden Schwelle bleiben? Wenn für die Lebensmittel eine Schwelle von 10 µg/kg angenommen wird, wie in diesem Projekt postuliert, lässt sich eine kritische Konzentration im Karton ableiten.“

(weiter S. 85 oben:) „Natürlich übertreffen die Peakhaufen der MOSH und MOAH die 10 mg/kg-Grenze bei weitem. DIPN erreichte sie bei keiner der Proben, überschritt sie aber, wenn die Isomeren zusammengezählt werden. Das gleiche gilt für die Kohlenwasserstoffe mit aus Abietin- und Pimarsäure abgeleiteten Strukturen.“

Aus dieser Darstellung wird ersichtlich, dass von den hier detektierten Substanzen im Recyclingkarton nur solche eine Konzentration von 10 mg/kg überschreiten, welche bekannt und ohnehin spezifisch geregelt sind. Eine Barriere welche die Migration um einen Faktor 100 reduziert würde also die Migration in die Lebensmittel für alle unbekanntes Stoffe unter 10 µg/kg halten.“

#### 5.3.2 Mineralöl MOSH, MOAH und DIPN (S. 99-102)

(S. 99:) „Da Kartons vielschichtig aufgebaut sind (siehe Abschnitt 5.3), variieren die Mineralölgehalte nicht nur wegen unterschiedlicher Zusammensetzung der Ausgangsstoffe, sondern auch wegen der Differenzen im Aufbau der Kartons.“

(S. 100:) „Es gibt Recyclingkartonqualitäten am Markt (AP-10, AP-12), welche aus Materialien hergestellt wird, die einen besonders geringen Mineralölgehalt garantieren. Jedoch ist auch der tiefste gemessene Wert für MOSH- Gehalt <n-C24 von etwa 50 mg/kg (AP-12) weit davon entfernt, im Lebensmittel die Grenze von 0,6 mg/kg ohne Barriere einhalten zu können.“

„Wie Abbildung 47 zeigt, schwankten die Gehalte der besonders relevanten MOSH n-C16 bis n-C24 in den Recyclingkartons beträchtlich. Ob die Unterschiede zwischen den vier Herstellern signifikant waren, blieb offen. Ein zeitlicher Trend, insbesondere eine Abnahme der Mineralölgehalte, ist nicht erkennbar. Auch eine regionale Abhängigkeit“

ist nicht feststellbar, was aufgrund des mitunter globalen Bezugs der Altpapierrohstoffe auch nicht zu erwarten war. (...)

S. 102: „Die Abbildung 48 zeigt die analogen Daten zu den **MOAH <C24**. Auch für diese war weder ein signifikanter Unterschied, noch ein Zeitverlauf zu beobachten. Der Mittelwert aller MOSH-Gehalte von n-C16 bis n-C24 betrug 317 mg/kg, jener der MOAH <C24 90 mg/kg. Diese Werte stimmen mit früheren Messungen überein. Die Konzentrationen von Diisopropylnaphthalin (DIPN) schwankten im Bereich von 11 bis 27 mg/kg, mit einem Mittelwert von 20 mg/kg. Wenn der aus dem JECFA-ADI abgeleitete Grenzwert im Lebensmittel von 0,6 mg/kg MOSH >n-C16 als Maßstab herangezogen wird, sind die Gehalte in vielen Recyclingkartons über 100 mal zu hoch, im Durchschnitt 74 Mal zu hoch. Das bedeutet, dass das Ziel auch nach beträchtlichen Verbesserungen, wie z.B. durch Ausschleusen von Zeitungspapier oder durch Umstellungen im Zeitungsdruck, nur sehr schwer erreichbar ist.“

### 5.3.11 Frischfaserkartons (S. 113)

„Die exemplarisch untersuchten Rohkartons aus Frischfaser bewegten bei allen untersuchten Analyten auf einem Niveau nahe an oder unterhalb der Nachweisgrenzen.“

### 5.3.12 Zusammenfassung Rohkartons (S. 113-114)

(S. 113): „Die abgebildeten Chromatogramme zur Zusammensetzung der potentiell migrierenden Inhaltsstoffe von Recyclingkarton lassen folgende Aussagen zu:

- **Recyclingkarton enthält über 250 Substanzen** einer für die Migration in trockene Lebensmittel möglicherweise genügenden Flüchtigkeit und in einer Konzentration, **welche** die angenommene Schwelle von 100 µg/kg im Karton überschreiten und deswegen zu über 10 µg/kg **ins Lebensmittel migrieren könnten**.
- Ein stark **überwiegender Anteil des migrierfähigen Materials** stammt nicht aus Holzfasern, sondern **aus Chemikalien, welche für die Herstellung der ins Recycling eingebrachten Papiere und Kartons verwendet wurden**. Obwohl auch Frischfaserkarton Chemikalien enthält, ist der Gehalt an migrierfähigem Material viel geringer.
- Nur wenige migrierfähige Substanzen überschritten 10 mg/kg im Karton, und dabei handelt es sich um bekannte, meistens spezifisch geregelte Stoffe. **Eine funktionelle Barriere, welche die Migration um einen Faktor 100 reduziert, hätte also für alle beobachteten und bisher nicht spezifisch untersuchten Substanzen die Migration ins Lebensmittel unter 10 µg/kg gehalten.**“



(S. 114:) Ein zeitlicher Trend, insbesondere eine Verringerung der Gehalte an Substanzen in den Recyclingkartons über die Untersuchungsperiode von 1,5 Jahren, konnte nicht beobachtet werden. Auch regionale Differenzen ließen sich nicht ausmachen.“

#### 5.4 Lagerversuche mit definierten Lebensmitteln und Verpackungen (S. 114-115)

(S. 114:) „Ausgehend von einer handelsüblichen, aber extra für dieses Projekt unbedruckt gelieferten Recyclingkarton-Faltschachtel für Kekse und einem mit verschiedenen Kunststofffolien eingeschweißtem Kunststoff-Tray aus Polypropylen, wurden verschiedene Kombinationen an Verpackungen hergestellt. Hierbei wurden die Lebensmittel zum einen direkt im Karton verpackt, zum anderen im Kunststoff-Tray, welcher in den Folien eingeschweißte war. Bei den Folien (siehe auch Abbildung 56) handelte es sich um folgende Materialien:

- Polyethylen, ungereckt, 49 µm
- Polypropylen, biaxial gereckt, thermofixiert, 30 µm
- Polypropylen, Acrylat-beschichtet, 25 µm
- Polyethylenterephthalat / Polyethylen Verbundfolie, 63 µm
- Metallisiertes Polyethylenterephthalat 12 µm/ Polyethylen 30 µm, bedruckt und lackiert, 46 µm

Zum Verschließen der Verpackungen wurde ein handelsüblicher Hotmelt-Kleber verwendet, dessen Rezeptur bekannt war. Vor allem aufgrund der geringen Auftragsmenge in Hinblick auf die zu untersuchenden Substanzklassen wurde er für die durchgeführten Untersuchungen als nicht relevant eingeschätzt.“

(S. 115:) Hier finden Sie Abbildungen (Mikroskop) verschiedener untersuchter Folien als Migrationsbarriere.

(S. 116:) Siehe Tabelle 20 wurden 36 Kombinationen aus Karton mit „Barriere-Material“ und Lebensmittel untersucht, vgl. Tabelle 20.)

#### 5.4.12 Zusammenfassung Erkenntnisse aus den Lagerversuchen (S. 159-160)

##### Migrierende Substanzen aus Recyclingkarton

(S. 159:) „Bei Verpackungen ohne Innenbeutel migrierten in 9 Monaten bei Raumtemperatur rund 35 mg/kg MOSH, 7 mg/kg MOAH sowie 1 mg/kg DIPN ins Lebensmittel. 65-80 % der ursprünglich im Karton vorhandenen Menge an <n-C24 MOSH und MOAH migrierten ins Lebensmittel (Panniermehl: nur 50 %). Der Übergang verlief schnell: schon in wenigen Tagen fand ein namhafter Übergang statt. Nach einem Tag könnte er 1 mg/kg MOSH überschritten haben, nach einem Monat 10 mg/kg

MOSH. Die Migration von **Mineralöl (MOSH, MOAH)** und Diisopropylnaphthalinen (DIPN) in verschiedene Lebensmittel variierte in relativ engen Grenzen.

Bei dem verwendeten Recyclingkarton migrierte von den enthaltenen **Photoinitiatoren** vor allem Benzophenon in einer Menge von 35-59 µg/kg ins Lebensmittel. Die Migration weiterer Photoinitiatoren (u.a. 4-Methylbenzophenon) lag deutlich niedriger, in Einzelfällen wurden Werte nahe 10 µg/kg bzw. geringfügig darüber im direkt verpackten Lebensmittel festgestellt. Im Falle des vorliegenden Lagerversuches wurden in keinem Fall toxikologisch abgeleitete Grenzwerte überschritten.

Von den **Weichmachern** migrierten vor allem Diisobutylphthalat und Dibutylphthalat aufgrund der im Karton enthaltenen Mengen sowie ihres relativ geringen Dampfdrucks: die Migration von DBP kam dem SML von 0,3 mg/kg nach VO(EU) 10/2011 mit 0,16 mg/kg nahe. Die Migration von DiBP überschritt die Richtwerte der 36. BfR-Empfehlung von 0,3 mg/kg sowohl in Summe DBP+DiBP als auch DiBP allein. Zudem zeigte sich mit DEHA in der metallisierten PET/PE Folie die Gefahr weiterer Weichmacher-Migrationen durch eingesetzte Innenverpackungen.“

### Barrierewirkung eingesetzter Folien (S. 160)

(S. 160:) „Für die Migration von Mineralöl, Weichmachern, Photoinitiatoren und PAK ergaben sich folgende Befunde zur Beeinflussung der Migration durch Innenbeutel:

- **Polyethylen** bremste die Migration von Mineralöl kaum, aber die Polyolefine im Tray und in der Folie nahmen mehr Mineralöl auf als das Lebensmittel, trotz eines Massenanteils von nur 4 % am ganzen Produkt. Die Polyolefine verringerten so die Migration ins Lebensmittel vermutlich dauerhaft um rund einen Faktor 3 (allerdings abhängig vom Massenverhältnis Polyolefin/Lebensmittel). Bei den migrierenden EPA-PAK und der Verpackung mit PE-Folie entsprach der Übergang vom Karton in das Verpackungsinnere etwa dem Versuch ohne Innenverpackung. Allerdings verblieben etwa 40 % der PAK nach 9 Monaten in der PE-Folie, was auch hier deren Eigenschaft als ‚Senke‘ bestätigt. Die Migration der Weichmacher DiBP und DBP wurde durch die PE-Folie nach 9 Monaten knapp unter der Grenze von 0,3 mg/kg gehalten. Alle anderen Folien des Lagerversuchs ließen diese Weichmacher nicht passieren.
- Im Vergleich zu Polyethylen bremste die **Polypropylenfolie** die Migration von Mineralölbestandteilen um annähernd einen Faktor 100, ist aber **ebenfalls keine Barriere für Langzeitkontakt.** Eine genaue Bestimmung der Migration des Mineralöls war wegen der Interferenz der POSH nicht möglich. Die Migrationen dürften jedoch bis zu einem halben Jahr unter 0,6 mg/kg MOSH geblieben sein. Die Menge der migrierten EPA-PAK waren im Vergleich zum Direktkontakt um



den Faktor 20 reduziert. Nach 9 Monaten wurde jedoch ein beginnender Durchbruch festgestellt.

- Die **Acrylatbeschichtung von Polypropylen** bremste die Migration von Mineralöl zusätzlich, **unterband sie aber ebenfalls nicht**: Nach 9 Monaten ließ sie bei 3 von 5 Proben eine knapp messbare Migration zu (unter 1 mg/kg). Der MOSH- und MOAH-Gehalt der Folie lässt einen beginnenden Durchbruch vermuten (möglicherweise durch Fehlstellen).
- **PET erwies sich für Mineralöl als dichte Barriere**; die Metallisierung hatte darauf keinen weiteren Einfluss.“

### 5.6.1 Migration von Mineralöl in trockene verpackte Lebensmittel vom Markt (S. 167)

Tabelle 50 Migrationen von MOSH und MOAH in die 45 Lebensmittel vom Markt; POSH: Oligomere aus Kunststoffen; Andere MOSH: MOSH aus anderen Quellen als Kartonverpackung; DIPN, Diisopropyl-naphthalin aus dem Recycling von Durchschreibepapieren.

### 5.6.2 Mineralöl im Verpackungsmaterial (S. 170-171)

(S. 170:) Tabelle 51 MOSH- und MOAH-Gehalte in den Verpackungen (Karton und Innenbeutel) der 45 Lebensmittel vom Markt zum Zeitpunkt der dritten Messung)

(S. 171:) „Der mittlere MOSH-Gehalt im Karton im für die Migration besonders relevanten Molekularmassenbereich bis n-C24 betrug noch 207 mg/kg. Ein großer Anteil war ins Innere der Verpackung migriert, möglicherweise wurde ein Teil an die Außenluft abgegeben.

Der mittlere MOAH-Gehalt im relevanten Massenbereich betrug 53 mg/kg Karton, der durchschnittliche MOAH-Anteil im Mineralöl (Summe MOSH+MOAH) 20,3 %.

Die Innenbeutel aus Kunststoff enthielten die Mineralölkohlenwasserstoffe in weit höheren Konzentrationen als der Karton, was deren hohe Affinität zu Kohlenwasserstoffen bestätigt. Diese hohe Konzentration ist von Bedeutung, weil die **Beutel einen wesentlichen Anteil des Mineralöls aus dem Karton aufnehmen können und so als Senke wirken** (siehe 5.4.1).“

### 5.6.5 Zusammenfassung Ergebnisse Lebensmittel vom Markt (S. 173)

„Bei den untersuchten 45 Lebensmittelproben vom Markt handelte es sich um eine Studie zur Abklärung der Belastungssituation, bei der mit Ausnahme von Mineralöl eine Aufklärung der Kontaminationsursache (Recyclingkarton, Druckfarbe, Klebstoff, Grundbelastung des Lebensmittels) nicht erfolgen kann.

**Der Mittelwert der migrierten gesättigten Kohlenwasserstoffe (MOSH) < n-C16 im Lebensmittel betrug 6,4 mg/kg. Der Mittelwert der vom BfR als toxikologisch relevant**

eingestuften MOSH > n-C16 betrug 16 mg/kg, die Summe migrierter MOSH lag im Mittel bei 22 mg/kg (Maximum 101 mg/kg). Der Mittelwert der ins Lebensmittel migrierten MOAH betrug 2,8 mg/kg (Maximum 13 mg/kg).

Unter Berücksichtigung aller 119 Lebensmittel und der größeren Datenbreite konnten weitere Schlussfolgerungen zur Migration in Abhängigkeit von Lebensmitteleigenschaften, Verpackungsaufbau und Kunststoffmaterialien (Barrierenwirkung) getroffen werden (siehe Extrabericht 119-Proben). Die im Lebensmittel analysierten Gehalte an DIPN lagen im Mittel bei 0,8 mg/kg (Maximalwert 10,3 mg/kg).“

## 5.8 Risikoabschätzung (S. 182ff)

### 5.8.1 „Forrest of Peaks“: Erfassung aller Komponenten mit Migrationspotential

(S. 182:) „Eine lückenlose Erfassung aller für eine Migration potentiell relevanten Substanzen ist mit heutiger Analytik unerreichbar: Zudem befinden sich unter den gefundenen Substanzen viele, die nicht in Spektrenbibliotheken vorhanden und nur schwer zu identifizieren sind. Eine umfassende Absicherung der Migrate auf analytischem Wege ist also außer Reichweite: Es ist nicht möglich nachzuweisen, dass aus Recyclingkarton keine gesundheitsgefährdenden Stoffe ins Lebensmittel übergehen.

Selbst eine umfassende Analyse einiger Recyclingkartons kann nicht ausschließen, dass andere Recyclingkartons oder später produzierte Recyclingkartons weitere, z.B. neu eingesetzte, Substanzen enthalten. Die Ausgangsmaterialien für Recyclingkarton werden nicht in Hinblick auf Lebensmittelkontakt hergestellt.“

### 5.8.4 Mineralöl MOSH/MOAH (S. 182-183)

(S. 182:) „In den 45 Lebensmittelproben vom Markt betrug die mittlere MOSH-Migration im vom BfR als besonders kritisch eingestuften Molekularmassenbereich über n-C16 16 mg/kg und erreichte bis zu 50 mg/kg. Die mittlere MOAH-Migration betrug 3,3 mg/kg, das Maximum 13 mg/kg. Im Vergleich zu den bisher als sicher diskutierten Grenzwerten sind dieses hohe Migrationen.“

(S. 183:) „Die Festlegung von Höchstmengen für den Übergang von MOSH und MOAH aus Lebensmittelbedarfsgegenständen, die unter Verwendung von Altpapierstoff hergestellt sind, ist momentan auf nationaler Ebene als Änderung der Bedarfsgegenständeverordnung in der Diskussion. Die in den Lebensmittelproben gemessenen Gehalte liegen oft 10fach, manchmal auch 100fach über den zur Diskussion stehenden Höchstmengen.“

## 6 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse (S. 186ff)

„Aus Sicht der Projektnehmer ergeben sich aus den Ergebnissen des Projektes die im folgenden dargestellten Folgerungen.“

### 6.1 Substanzen in Papierrecyclaten (S. 186-187)

(S. 186:) „In den recycelten Fasern wurden gezielt spezifische Druckfarbenbestandteile (u. a. Photoinitiatoren, Mineralölbestandteile (MOSH und MOAH), polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, Ester polyvalenter Alkohole mit Fettsäuren, Weichmacher), Klebstoffkomponenten (u. a. die Weichmacher DiBP, DBP, Diethylenglykoldibenzoat), DEHM, optische Aufheller, Bestandteile von Spezialpapieren (Bisphenol A und S, DIPN, 2-Phenylmethoxynaphthalin), Konservierungsstoffe (u. a. Benzoesäure) und weitere Substanzen nachgewiesen und quantifiziert. Den mengenmäßig größten Anteil machten die Mineralölbestandteile (MOSH und MOAH) sowie die optischen Aufheller aus.“

(S. 187:) „Der Verzicht auf eine bestimmte Altpapierfraktion zur Herstellung recycelter Produkte ist nicht zielführend, da alle in relevanten Mengen verfügbaren Fraktionen kontaminiert sind (Thermopapiere: BPA; Zeitungen: MOSH/MOAH, PAK; Durchschreibepapiere: DIPN).

Die Einführung geeigneter funktioneller Barrieren wird für sinnvoll erachtet, weil sie auch die Migration nicht erkannter oder neuer Kontaminanten vermindert oder verhindert.“

### 6.2 Entfernung von Kontaminanten im Recyclingprozess (S. 187)

„Für einige Substanzen (MOSH, MOAH, PAK, BPA) konnte während des Recyclingprozesses, insbesondere durch die Flotation, eine Abreicherung der Gehalte (10 – 30 %) festgestellt werden. Die Ergebnisse waren jedoch nicht hinreichend einheitlich und die Abreicherungsraten zu gering, um für die schwankenden Stoffströme sichere quantitative Aussagen zu ermöglichen.“ (...)

„Der Recyclingprozess hat also nur eine geringe Reinigungswirkung, die beispielsweise bei weitem nicht ausreicht, um den Mineralölgehalt auf ein Niveau zu reduzieren, das mit den ADIs von JECFA [7] vereinbar wäre.“

Der Recyclingprozess für Papier/Karton hält keinem Vergleich mit dem Kunststoffrecycling und den dort festgelegten Anforderungen an die Reinigung (Verordnung (EG) 282/2008) stand, obwohl die Ausgangsstoffe für das Kunststoffrecycling sauberer und unter besserer Kontrolle sind.“

### 6.3 Übergänge von Recyclingkarton auf Lebensmittel ohne Innenbeutel (S. 187-188)

(S. 187:) „Die Migration in ungeschützt in Recyclingkarton verpackte Lebensmittel ist schnell: Bei Raumtemperatur kann in einem Tag 1 mg/kg, nach einem Monat 10

mg/kg MOSH überschritten werden; bei erhöhten Temperaturen kann 1 mg/kg MOSH in weniger als einer Stunde erreicht werden.“ (...)

(S. 188:) „Diese Übergänge spielen nicht nur für die Primärverpackungen eine Rolle, sondern auch für Transport- und Lagerkartons, die fast immer zu einem hohen Anteil aus recycelter Faser bestehen.“

### 6.4 Übergänge von Recyclingkarton auf Lebensmittel mit Innenbeutel (S. 188)

„Unter kontrollierten Lagerungsbedingungen verschiedener trockener Lebensmittel über 9 Monate in Recyclingkartons ohne und mit Innenbeuteln aus verschiedenen Materialien konnten folgende Barriereigenschaften von Innenbeuteln beobachtet werden:

- Polyethylen-Folien sind keine Barrieren: sie verlangsamen die Migration nur unwesentlich. Trotz ihres geringen Massenanteils an der Packung absorbieren sie aber einen namhaften Anteil der Mineralölkohlenwasserstoffe dauerhaft und reduzieren so den Gehalt im Lebensmittel. Im Lager-versuch, mit einem günstigen Massenverhältnis Kunststoff/Lebensmittel von ca. 4 %, betrug die Reduktion ca. 60 %.
- Im Vergleich zu Polyethylen erwies sich gerecktes Polypropylen als signifikante kinetische Barriere: Es verlangsamte die Migration um annähernd zwei Größenordnungen. Es wirkte aber nicht als permanente Barriere: Nach 9 Monaten Lagerzeit wurden Übergänge von bis zu 0,4 mg/kg MOAH und 1,4 mg/kg MOSH bestimmt (ohne Innenbeutel bis zu 9,4 mg/kg MOAH und 52 mg/kg MOSH).
- Auch in einigen der in Acrylat/Polypropylen-Beuteln verpackten Lebensmitteln wurde nach 9 Monaten ein leichter Durchbruch festgestellt: Die Acrylatbeschichtung auf dem Polypropylen verstärkte die Barrierewirkung gegenüber dem unlackierten PP etwas, ergab aber keine dichte Barriere.
- **Die Multilayerverpackungen mit einer PET Folie blieben dagegen über den Zeitraum von 9 Monaten dicht.“**

### 6.6 Handlungsbedarf und Ausblick

(S. 189-190): „Mit dem Projektbericht wird eine Datenbasis geliefert, welche die Grundlage für künftige Regulationen oder weiterführende Untersuchungen liefert kann. Für die Projektnehmer stehen folgende Punkte im Vordergrund:

**1. Die Absicherung der gesundheitlichen Unbedenklichkeit von Migrationen aus Recyclingkarton ist unerreichbar: Die enorme Zahl migrierender Stoffe lässt keine umfassende Identifizierung zu. Zudem kann nie ausgeschlossen werden, dass weitere**

potenziell bedenkliche Stoffe in den Kreislauf gelangen, weil das Rohmaterial für das Recycling nicht im Hinblick auf die Verwendung als Lebensmittelverpackung konzipiert wird. In diesem Sinne erfüllt Recyclingkarton die Anforderungen von Artikel 3 der Rahmenverordnung 1935/2004 nicht.

2. Ungeschützt in Recyclingkarton verpackte Lebensmittel werden mit **Mineralöl** in Mengen kontaminiert, welche den ADI von JECFA aus dem Jahre 2002 bei weitem nicht einhalten können. MOSH und MOAH werden gegenwärtig von der EFSA neu bewertet, aber es ist nicht anzunehmen, dass sich damit die Beurteilung der Situation grundsätzlich ändert. Da der Recyclingprozess nur wenig Mineralöl entfernt und ein genügend weitgehender Verzicht auf Mineralöl in den Ausgangsstoffen unwahrscheinlich ist, dürfte nur der Schutz der Lebensmittel durch Barrieren die weitere Verwendung von Recyclingkarton ermöglichen. Solche Barrieren könnten auch die in Punkt 1 angesprochenen Probleme lösen. Entsprechende Entwicklungen sind im Gang, können sich aber nur mit der Unterstützung durch staatliche Maßnahmen durchsetzen.

3. Für die Einführung von Barrieren ist die Spezifikation der Wirksamkeit eine Voraussetzung. Dazu wird eine Prüfmethode für funktionelle Barrieren benötigt, die nicht nur das Barrierenmaterial, sondern auch die Integrität der Beschichtung (z. B. auf der Innenwand von Karton) testet (Lücken in der Beschichtung, Schäden durch physikalischen Stress wie Kratzer und Falzungen). In Ana-logie zum Kunststoffrecycling könnten für die Barriereprüfung Surrogate eingesetzt werden, die das Spektrum der im Bericht genannten Kontaminanten (Polarität, Flüchtigkeit etc.) abdecken.

4. Den Befunden zu **PAK** in Kartons sollte weiter nachgegangen werden, insbesondere einer vermuteten Sekundärkontamination der in dem Lagerungsversuch verwendeten Faltschachtel. Die toxikologische Bedeutung der nicht eindeutig genotoxischen ‚leichten‘ PAK ist zu klären.

5. Die Verwendung von **BPA** (und BPS) in Thermopapier kontaminiert die gesamte Recyclingkette und ist sowohl unter Umweltaspekten als auch für den Gesundheitsschutz bedenklich. Bei ‚unbedarftem‘ Kontakt mit diesem Material (Kassenzettel fällt auf ein feuchtes Lebensmittel, Fahrkarte wird kurzzeitig in den Mund genommen) und Übertragung durch feuchte Hände können namhafte Übergänge auftreten.

6. **Photoinitiatoren** können in Mengen in unbedruckten Recyclingkartons enthalten sein, die zu Migrationen unbewerteter Substanzen in Lebensmittel oberhalb von 10 ppb führen. In Bezug auf den vorliegenden Entwurf einer nationalen Druckfarben-Verordnung ist darauf hinzuweisen, dass i. S. vergleichbarer Anforderungen innerhalb der verschiedenen Verpackungsmaterialien Konflikte mit dem Papierrecycling entstehen können.

7. Der mit Neufassung der XXXVI. BfR-Empfehlung vom Januar 2012 erniedrigte Grenzwert für die Migration von DiBP bzw. Summe aus **DiBP und DBP** von 0,3 mg/kg wurde bei über 50 % der 45 Lebensmittel vom Markt (Produktion Frühjahr 2010) am

Ende des MHD überschritten. Die Lager-versuche zeigten, dass nach 9 Monaten Lagerung der Grenzwert bei Direktkontakt mit Recyclingkarton überschritten wird.

**8. Optische Aufheller** sind in relativ hohen Gehalten in Recyclingprodukten zu finden (200 – 600 mg/kg) und gelangen so auch in die Umwelt (Toilettenpapier etc.). Ihr biologisches Abbauverhalten wäre damit von Interesse. Bei Küchenpapieren aus Recyclingfaser mit und ohne Zusatz optischer Aufheller wurden Übergänge von über 2 µg/dm<sup>2</sup> auf einzelne Prüflebensmittel gefunden. Daher sollte in Erfahrung gebracht werden, ob eine Genotoxizität dieser Substanzen ausgeschlossen werden kann.

## 7 Zusammenfassung (S. 191-193)

„Lebensmittelverpackungen aus Papier und Karton, die unter Verwendung von Recyclingfasern hergestellt sind, können mit unerwünschten Stoffen belastet sein. Nach Artikel 3 der **Verordnung (EG) Nr. 1935/2004** müssen **Verpackungsmaterialien für Lebensmittel so hergestellt werden, dass sie keine Bestandteile auf Lebensmittel in Mengen abgeben, die geeignet sind, die menschliche Gesundheit zu gefährden oder eine unverträgliche Veränderung der Zusammensetzung der Lebensmittel herbeiführen.**

Um diesen Grundsatz in Bezug auf Lebensmittelverpackungen aus Altpapier zu überprüfen, wurde eine Bestandsaufnahme über Art und Menge des Übergangs unerwünschter Stoffe aus Altpapier auf Lebensmittel durchgeführt. Hierzu wurden verschiedene Ebenen des Altpapierrecyclings untersucht.

Die Eintragswege von Stoffen wurde durch die Analyse von Papier-Rohstoffen verfolgt. Hierzu wurden die Rohstoffe mittels Screening- (GC-MS) und spezifischer Target-Analytik untersucht. Beim Screening wurden neben spezifisch bestimmten Stoffen insbesondere folgende Substanzklassen in relevanten Mengen detektiert: Aliphatische und aromatische Carbonsäuren, Fettsäureester und Fettsäureamide, Langkettige Monoalkohole, Polyole (Glycerin, Diethylenglykole), Polyether, Terpene, Harzsäuren und -derivate, Photoinitiatoren und Acrylate, Antioxidantien, Siloxane (nur bei Klebeetiketten). Die Target-Analytik zeigte, dass neben natürlichen Holzinhaltsstoffen für eine Kontamination relevante Stoffe in variierenden Anteilen durch Zeitungen (v.a. Mineralöl, PAK), Zeitschriften (Photoinitiatoren, Schwermetalle), Werbeflyer (Bis-(2-ethylhexyl)-maleat), Thermopapiere (Bisphenol A, 2-Phenylmethoxynaphthalin), verklebte Produkte und Kartons (Weichmacher) sowie Durchschreibepapiere (Diisopropyl-naphthalin) eingebracht werden. Optische Aufheller werden durch alle Altpapierklassen gleichermaßen eingetragen. Die komplexen Chromatogramme zeugten von einer enormen Substanzvielfalt, die bei weitem nicht bis zum letzten Signal aufklärbar und daher unkontrollierbar sind. Eine Ausschleusung einzelner Rohstoffe aus dem Recyclingkreislauf ist daher für eine lebensmittelrechtliche Unbedenklichkeit des Endproduktes nicht zielführend.

Um mögliche An- oder Abreicherungen während des Recyclingprozesses aufzuklären, wurden an verschiedenen Stellen des laufenden Recyclingprozesses Proben bei Kartonherstellern erhoben und auf relevante Substanzen analysiert. Leichte Abreicherungen wurden für Mineralöl, PAK und BPA durch eine Flotation beobachtet;



Trocknungsprozesse auf der Kartonmaschine erniedrigen etwas die Gehalte an flüchtigen Substanzen wie leichte MOSH/MOAH, einige Weichmacher und PAK. Die Ergebnisse waren jedoch nicht hinreichend kongruent und die Abreicherung zu gering, als dass für die schwankenden Pulpeströme sichere quantitative Aussagen möglich wären. Insgesamt war die Reinigungswirkung für die gemessenen Substanzen gering.

Anhand von unbedruckten Recyclingrohkartons wurde auf dieser direkten Vorstufe zur Lebensmittelverpackung der Versuch einer umfassenden Analyse aller enthaltenen Substanzen unternommen. Hierzu waren verschiedene Probenaufarbeitungen, Vortrennungen und die Kombination von Analytik höchster Trennleistung (HPLC-GC-FID und HPLC-GC x GC-ToF-MS) erforderlich. Als Grenze für eine notwendig Identifizierung wurde 100 µg/kg im Karton festgelegt. Knapp 2/3 dieser 330 Substanzen konnten mit guter Sicherheit aufgeklärt werden. Frischfaserkarton enthielt viel geringere Mengen migrierfähiger Substanzen. Eine lückenlose Identifizierung aller für eine Migration potentiell relevanten Substanzen in Recyclingkarton ist aufgrund unzureichender chromatographischer Auftrennung, fehlender Daten zur Strukturaufklärung und den Eintrag innovativer Substanzen durch die Ausgangsstoffe realistischweise unerreichbar.

Bei gezielter Analytik wurden folgende mittlere Gehalte in unbedruckten Recyclingkartons festgestellt: MOSH C16-C24 317 mg/kg, MOAH <C24 90 mg/kg, Summe EPA-PAK 0,3 mg/kg, DIPN 20 mg/kg, Weichmacher v.a. Diisobutylphthalat 9 mg/kg, Dibutylphthalat 5 mg/kg, Bis(2-ethylhexylphthalat) 9 mg/kg, Diethylenglykoldibenzoat 13 mg/kg, Photoinitiatoren v.a. Benzophenon 3 mg/kg, Bis(2-ethylhexylmaleat) 2 mg/kg, 2-Phenylmethoxynaphthalin 3 mg/kg, Bisphenol A 10 mg/kg, Anorganische Bestandteile v.a. Ba 42 mg/kg, Pb 11 mg/kg, Optische Aufheller Summe 440 mg/kg.

Zeitliche und regionale Trends wurden bei einer Beprobung gleichartiger Kartons verschiedener Firmen über 1,5 Jahre nicht beobachtet.

Um das Ausmaß und die Kinetik einer Migration aus Recyclingkarton in Lebensmittel abschätzen zu können, wurden fettige und trockene Modelllebensmittel entweder direkt im Karton oder mit PP-Tray und Folien aus PE, PP, PP/Acrylat, PET/PE, PET/PE aluminiumbedampft verpackt.

Deutliche Migrationen in direkt im Karton verpackte Lebensmittel wurden für MOSH, MOAH, PAK, DIPN, Benzophenon, DiBP und DBP gemessen. Die Kinetik war gerade für Mineralöl sehr schnell. Die Migration wurde durch PE-Folie kaum unterbunden, PP bremste die Migration etwas besser, ist jedoch für den Schutz bei Langzeitkontakt nicht ausreichend. Die PP Folie mit Acrylat-Schicht ließ eine knapp messbare Migration ins Lebensmittel zu, PET erwies sich als dichte Barriere, die Bedampfung mit Aluminium hatte darauf keinen weiteren Einfluss.

Die vergleichend mit Tenax durchgeführten Simulationen ergaben keine mit der Realität übereinstimmenden Ergebnisse.

Die Schlüsse aus den Lagerversuchen wurden an Lebensmitteln vom Markt überprüft, um eine Aussage zur aktuellen Belastungssituation treffen zu können. Hierzu wurden 119 trockene, in Recyclingkarton verpackte Lebensmittel vom Markt analysiert, von welchen jedoch nur 45 Bestandteil des EH-Projektes waren. Mit Ausnahme von Mineralöl erfolgte keine Aufklärung der Kontaminationsursache (Karton, Druckfarbe, Klebstoff oder Grundbelastung des Lebensmittels).

Die mittlere Belastung der 45 Lebensmittel mit Mineralöl-MOSH > n-C16 lag bei 16 mg/kg (Maximum gesamt MOSH 101 mg/kg), jene mit MOAH bei 2,8 mg/kg (Maximum 13 mg/kg). Unter Berücksichtigung aller 119 Lebensmittel und der größeren Datenbreite konnten weitere Schlussfolgerungen zur Migration in Abhängigkeit von Lebensmitteleigenschaften, Verpackungsaufbau und Kunststoffmaterialien (Barrierewirkung) getroffen werden (siehe Extrabericht 119-Proben). Als weitere relevante Belastung der 45 Lebensmittel wurde Diisobutylphthalat (Mittelwert 0,4 mg/kg, Maximum 3 mg/kg) gemessen. Weitere Weichmacher und Photoinitiatoren lagen unter bestehenden Richt- oder Grenzwerten.

Die Ergebnisse des Projektes zeigen, dass die Konzentrationen bekannter Kontaminanten im Recyclingkarton kaum ausreichend gesenkt werden können. Die enorme Vielfalt potentiell migrierender Stoffe lässt zudem keine verlässliche Bestätigung der lebensmittelrechtlichen Konformität und Unbedenklichkeit zu. Die Einführung einer Barrierschicht für Verpackungen mit Recyclingkarton erscheint daher unverzichtbar.“