



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



Inhaltsverzeichnis

1	Ziele und Aufgabenstellung des Projektes	6
1.1	Entscheidungshilfebedarf des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz	6
1.2	Identifizierung der aus der Verwendung von Recyclingfasern stammenden potentiellen Lebensmittelkontaminanten	6
1.3	Bestimmung des Übergangs der aus Recyclingfasern stammenden Kontaminanten auf Lebensmittel	7
2	Planung und Ablauf des Projektes	7
2.1	Allgemeines	7
2.2	Ablauf des Projektes	7
3	Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde	11
4	Material und Methoden	13
4.1	Konzept der Probenahme	13
4.2	Ausgangsstoffe für das Recycling von Altpapier	13
4.3	Proben aus dem Recyclingprozess	13
4.4	Unbedruckte Rohkartons vom Hersteller	14
4.5	Lagerversuche mit definierten Lebensmitteln und Verpackungen	14
4.6	In Recyclingkarton verpackte Lebensmittel vom Markt	14
4.7	Probenaufarbeitung	15
4.7.1	Papiere (Rohstoffproben)	15
4.7.2	Kartons	17
4.7.3	Verpackungen (Folien, Kunststoff-Trays)	18
4.7.4	Pulpen und Prozesschemikalien	18
4.7.5	Lebensmittel	19
4.7.6	Simulanzien (Tenax)	21
4.8	Schichtaufbau	21
4.9	Instrumentelle Analytik	21
4.9.1	GC-Tof-MS	21
4.9.2	LC-MS/MS	24
4.9.3	HPLC-GC-FID Mineralöl	28
4.9.4	Screening auf unbekannte Substanzen, umfassende Analytik	28

4.9.5	HPLC Konservierungsstoffe	30
4.9.6	HPLC Optische Aufheller	30
4.9.7	HPLC Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	31
4.9.8	HPLC Bisphenol A	31
4.9.9	Elemente	32
5	Ausführliche Darstellung der Ergebnisse	33
5.1	Identifizierte Substanzen in den Ausgangsstoffen für das Recycling von Altpapier	33
5.1.1	Screening auf unbekannte Substanzen	33
5.1.2	Target-Analytik in Rohstoffproben: Einleitung	43
5.1.3	Mineralöl (MOSH, MOAH)	44
5.1.4	Diisopropylnaphthaline (DIPN)	46
5.1.5	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	46
5.1.6	Bisphenol A	48
5.1.7	Optische Aufheller	49
5.1.8	Photoinitiatoren	55
5.1.9	Primäre aromatische Amine (paA)	55
5.1.10	Konservierungsstoffe	56
5.1.11	Weichmacher	57
5.1.12	Bis(2-ethylhexyl)maleat (DEHM)	59
5.1.13	Weitere Bestandteile von Thermopapieren: 2-PhmN, 4-BBPh	59
5.1.14	Anorganische Bestandteile (Elemente)	60
5.1.15	Zusammenfassung Substanzen aus Ausgangsstoffen für das Recycling	60
5.2	Recyclingprozess	61
5.2.1	Ablauf des Altpapierrecyclings für Lebensmittelverpackungen aus Karton	61
5.2.2	Substanzen in Prozessproben (Pulpen)	64
5.2.3	Zusammenfassung Erkenntnisse aus Prozessproben	69
5.3	Unbedruckte Rohkartons für den Lebensmittelkontakt	70
5.3.1	Screening auf unbekannte Substanzen, Forrest of Peaks	71
5.3.2	Mineralöl MOSH, MOAH und DIPN	99
5.3.3	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	102
5.3.4	Photoinitiatoren und Acrylate	104
5.3.5	Weichmacher	105
5.3.6	Bis(2-ethylhexyl)maleat (DEHM)	106
5.3.7	Bestandteile aus Thermopapieren: 2-PhmN, 4-BBPh	107

5.3.8	Bisphenol A	107
5.3.9	Optische Aufheller	108
5.3.10	Anorganische Bestandteile (Elemente)	112
5.3.11	Frischfaserkartons	113
5.3.12	Zusammenfassung Rohkartons	113
5.4	Lagerversuche mit definierten Lebensmitteln und Verpackungen	114
5.4.1	Migration von Mineralöl (MOSH, MOAH) und Diisopropylnaphthalinen (DIPN)	117
5.4.2	Simulation der Mineralölmigration mit Tenax	131
5.4.3	Migration von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)	141
5.4.4	Migration von Photoinitiatoren, primären aromatischen Aminen, Konservierungsstoffen	146
5.4.5	Simulation der Migration von Photoinitiatoren mit Tenax	147
5.4.6	Migration von Weichmachern	149
5.4.7	Simulation der Migration von Weichmachern, DEHM, 2-PhmN und 4-BBPh mit Tenax	156
5.4.8	Migration von Bis(2-ethylhexyl)maleat, 2-Phenylmethoxynaphthalin und 4-Benzylbiphenyl	157
5.4.9	Migration von Bisphenol A (BPA)	158
5.4.10	Migration von Optischen Aufhellern	158
5.4.11	Migration von anorganischen Bestandteilen (Elemente)	158
5.4.12	Zusammenfassung Erkenntnisse aus den Lagerversuchen	159
5.5	Migrationsversuche zu primären aromatischen Aminen (paA)	162
5.6	In Recyclingkartons verpackte Lebensmittel vom Markt	162
5.6.1	Migration von Mineralöl in trockene verpackte Lebensmittel vom Markt	165
5.6.2	Mineralöl im Verpackungsmaterial	169
5.6.3	Bestimmung von Weichmachern, DEHM, 4-BBPh, 2-PhmN in trockenen verpackten Lebensmitteln vom Markt	171
5.6.4	Photoinitiatoren und Acrylate in trockenen verpackten Lebensmitteln vom Markt	172
5.6.5	Zusammenfassung Ergebnisse Lebensmittel vom Markt	173
5.7	Weitere Daten zur Migration von Mineralöl	174
5.7.1	Tiefkühl- und Fast Food-Lebensmittel, Umkartons	174
5.7.2	Heißabfüllung fettiger Lebensmittel: Pizzen aus Hauslieferungen	175
5.7.3	Wurstwaren im Direktkontakt mit Recyclingpapieren	180
5.8	Risikoabschätzung	182
5.8.1	„Forrest of Peaks“: Erfassung aller Komponenten mit Migrationspotential	182
5.8.2	Weichmacher	182
5.8.3	Bestandteile von Thermopapieren: 2-Phenylmethoxynaphthalin	182
5.8.4	Mineralöl MOSH/MOAH	182

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie
„Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

5.8.5	Photoinitiatoren und weitere Druckfarbenbestandteile aus Recyclingkartons	183
5.8.6	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	184
5.8.7	Optische Aufheller	184
5.8.8	Bisphenol A	185
6	Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse	186
6.1	Substanzen in Papierrecyclaten	186
6.2	Entfernung von Kontaminanten im Recyclingprozess	187
6.3	Übergänge von Recyclingkarton auf Lebensmittel ohne Innenbeutel	187
6.4	Übergänge von Recyclingkarton auf Lebensmittel mit Innenbeutel	188
6.5	Simulation mit Tenax	188
6.6	Handlungsbedarf und Ausblick	189
7	Zusammenfassung	191
8	Gegenüberstellung der geplanten zu den erreichten Zielen	194
9	Abkürzungsverzeichnis	196
10	Anlagen	199
11	Literaturverzeichnis	202

1 Ziele und Aufgabenstellung des Projektes

1.1 Entscheidungshilfebedarf des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz

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

1.2 Identifizierung der aus der Verwendung von Recyclingfasern stammenden potentiellen Lebensmittelkontaminanten

Zur Identifizierung der aus Recyclingfasern stammenden Kontaminanten sind Screeningtests auf der Basis von Extrakten aus Papieren, Kartons und Pappen mit geeigneten Lösungsmitteln erforderlich. Als Kontaminanten sind sowohl organische als auch anorganische Substanzen zu berücksichtigen. Die Kontaminanten aus Recyclingfasern sind von den für die Papierherstellung verwendeten Substanzen sowie für die erst bei Herstellung der Lebensmittelverpackung eingesetzten Substanzen (Klebstoffe, Druckfarben) abzugrenzen. Kontaminanten, die unter Annahme eines vollständigen Übergangs zu mehr als 10 ppb auf Lebensmittel übergehen können, sollten chemisch identifiziert werden.

1.3 Bestimmung des Übergangs der aus Recyclingfasern stammenden Kontaminanten auf Lebensmittel

Der Übergang der identifizierten Kontaminanten auf Lebensmittel sollte unter Verwendung experimenteller Prüfansätze (Lagerversuche, Migrationsprüfung, Bestimmung in den verpackten Lebensmitteln) ermittelt werden. Die hierzu erforderliche instrumentelle Analytik umfasst u.a. GC-FID, GC-MS, GC-MS/MS, GC x GC-MS, LC-MS und LC-MS/MS.

2 Planung und Ablauf des Projektes

2.1 Allgemeines

Da es durch die Überlagerung von bewusst verwendeten Ausgangsmaterialien mit Komponenten aus dem Recycling außerordentlich schwierig ist, in fertigen (z.B. bedruckten, verklebten) Verpackungen die Einträge durch das Recycling isoliert zu bestimmen, sollen zuerst Ausgangsmaterialien für den Recyclingprozess, anschließend Recyclingmaterial vor der Verarbeitung zur Lebensmittelverpackung, dann die fertige Verpackung i.V.m. Modelllebensmitteln und zuletzt verpackte Lebensmittel zum Ende des Mindesthaltbarkeitsdatums analysiert werden.

Die einzelnen Teilschritte und die dabei verwendete Analysenstrategie werden im folgenden beschrieben.

2.2 Ablauf des Projektes

Im Recyclingprozess wird eine große Zahl von Papier- und Kartonerzeugnissen gemischt, die eine noch größere Zahl von Materialien, wie Druckfarben, Lacke und Klebstoffe vereinigen. Aus folgenden Gründen wurden daher in einem ersten Schritt diese Ausgangsmaterialien analysiert:

1. Das hoch komplexe Gemisch aus allen für irgendwelche Produkte verwendeten Stoffen ist für die Identifikationsarbeit ungünstig: Stoffe sollten näher an der Quelle, in höherer Konzentration und mit weniger interferierenden Komponenten analysiert werden.
2. Bei der erforderlichen tiefen Nachweisgrenze ist die Unterscheidung zwischen Holzinhaltstoffen und zugefügten Substanzen anspruchsvoll, zumal die Frischfasern aus verschiedenen Pflanzen mit unterschiedlichen Inhaltstoffen stammen. Wenn Ausgangsmaterialien mit relativ hohen Konzentrationen zugefügter Stoffe analysiert werden, fällt diese Unterscheidung leichter: Die eingesetzten Chemikalien variieren stärker als die natürlichen Nebenstoffe der Fasern.
3. Über die ins Recycling gelangenden Ausgangsmaterialien ist es leichter, die gefundenen Substanzen ihrer Quelle zuzuordnen und zu Informationen über deren Verwendung zu gelangen.
4. Wenn die Eintragswege bekannt sind, lassen sich auch Rückschlüsse auf mögliche Maßnahmen ziehen, z.B. ob Substanzen ersetzt oder die entsprechenden Materialien aus dem Recyclingprozess ausgeschlossen werden könnten.

Im ersten Schritt des Projektes wurden daher Materialien, welche typischerweise ins Recycling gelangen mittels Screeningverfahren untersucht, um Rückschlüsse auf die ins Recycling gelangenden problematischen Stoffe je nach Materialtyp (Zeitungen, Zeitschriften, Spezialpapiere wie z.B. Thermopapiere, sowie Karton und verklebte Materialien wie z.B. Wellkarton und Rücken von Broschüren) ziehen zu können.

Exemplarisch wurden in einem zweiten Schritt mögliche Reinigungseffekte des Recyclingprozesses (Auswaschen, Verdampfung) untersucht. Daraus sollten Anhaltspunkte über das Potential zur Reinigung von Recyclingfasern gewonnen werden.

In einem dritten Schritt wurden nicht weiter verarbeitete Recyclingkartons (als Vorstufe der Lebensmittelverpackung) analysiert. Diese enthalten die in den Ausgangsmaterialien gefundenen Stoffe gemäß deren Anteilen und nach möglicher Verminderung durch den Recyclingprozess. Auch auf dieser Ebene wurde ein umfassendes Screening auf in Recyclingkarton enthaltene Substanzen (umfassende Analyse) durchgeführt. Die Untersuchung von Recyclingkartons mehrerer Fabriken aus verschiedenen Regionen und verschiedenen Zeitpunkten sollte die Variationsbreite zeigen.

Bei den meisten Anwendungen von Recyclingpapier in der Praxis findet ein Kontakt mit trockenen Lebensmitteln statt. Entsprechend ist überwiegend von einem Gasphasentransfer auszugehen, der daher im Mittelpunkt der Analytik stand. Die Anwendungen von Papier- bzw. Kartonverpackungen mit Recyclinganteil im Kontakt mit feuchten bzw. fettenden Lebensmitteln (und damit die Notwendigkeit der Beachtung weiterer Migrationsprozesse) stellen in der Praxis gegenwärtig Ausnahmen dar, die daher nur exemplarisch untersucht wurden.

Die Ableitung allgemeingültiger Aussagen zur Migration allein aufgrund von in verpackten Lebensmittelproben gemessenen Stoffkonzentrationen ist problematisch, da keine Informationen zum Alter der Proben, Lagerbedingungen, eingesetzter Bedruckung und Klebstoffen zur Verfügung stehen. Deshalb wurden zuvor charakterisierte Kartons mit Testlebensmitteln in Kontakt gebracht und unter Ausschluss von Verdampfung nach außen ("worst case" einer Verpackung im Innern eines Stapels) über mehrere Monate gelagert. Zwischen den Karton und das Lebensmittel wurden z.T. ergänzend Beutel aus verschiedenen Typen von Materialien eingefügt. Parallel wurden einzelne Tests auch mit Tenax unter Standardbedingungen durchgeführt, um die Aussagekraft der heute verwendeten Simulation abschätzen zu können.

Die Schlüsse aus den Lagerversuchen wurden anschließend an Lebensmitteln vom Markt überprüft, um eine Aussage zur aktuellen Belastungssituation treffen zu können. Als kritisch erkannte Kontaminanten wurden in typischerweise in Papier und Karton verpackten Lebensmitteln analysiert.

Die zur Abklärung aller genannten Fragen erforderliche Probenanzahl ist in folgender Tabelle 1 aufgelistet.

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie
 „Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

Tabelle 1 Aufschlüsselung der Probenzahl

Art der Proben	Anzahl
Komponenten im Ausgangsmaterial (Rohstoffe)	
- Zeitungen	10
- Illustrierte, Zeitschriften	10
- Flyer, Werbeprospekte etc.	15
- Altpapier aus Büros	10
- Spezialpapiere (u.a. Thermopapiere)	15
- Karton	10
- verklebte Produkte	15
Proben aus dem Recyclingprozess	25
Unbearbeiteter Recyclingkarton ab Hersteller / Verarbeiter, Probenentnahme regional (3x) und zeitlich (5x) verschieden	30
Handelsübliche Verpackungen mit Recyclinganteil vom Markt i.V.m. Migrationsprüfungen bzw. Analytik von Lebensmitteln	65
Repräsentativ ausgewählte verpackte Lebensmittel	45
Summe	250

Für die Durchführung des Forschungsprojektes ergab sich der in Tabelle 2 dargestellte Zeitplan.

Tabelle 2 Zeitplan des Entscheidungshilfeprojektes und Meilensteine.

Zeitraum	Meilensteine
März 2010 - Juni 2010	Literaturrecherche, Auswahl der individuellen Proben und der korrespondierenden Unternehmen, Bezug von Lebensmittelproben für Lagerversuche, Aufbau der Analytik; 1. Sachstandsbericht
Juli 2010 - Oktober 2010	1. Phase der Probenahme abgeschlossen, Beginn der spezifischen und Screeninganalytik; 2. Sachstandsbericht
November 2010 - Februar 2011	Überblick über Ausmaß und Anzahl der relevanten Stoffe aus Recyclingmaterialien, Anpassung der analytischen Trennverfahren, erste Identifikationen kritischer Stoffe bzw. Stoffklassen; Qualifizierter Zwischenbericht und Fachgespräch vor Ort
März 2011	Fortführung der Papier- und Kartonanalytik und Erweiterung auf Marktproben, Identifikati-

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie
 „Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

Zeitraum	Meilensteine
- Juni 2011	onsarbeiten, Abklärungen, Simulationsexperimente mit Lebensmitteln und Simulanzen 3. Sachstandsbericht
Juli 2011 - Oktober 2011	Weitestgehend abgeschlossene Analytik der Verpackungsmaterialien, Bestimmung relevanter Kontaminanten in Lebensmitteln (Marktproben) 4. Sachstandsbericht
November 2011 - Februar 2012	Zusammenfassung, Bewertung und Präsentation der Ergebnisse Abschlussbericht und Fachgespräch vor Ort

Gegenüber diesem ursprünglichen Zeitplan ergaben sich im Laufe des Projektes folgende Abweichungen:

Bereits im April 2010 wurden in ausgewählten Filialen von Einzelhandelsketten im Raum Stuttgart 119 in Karton verpackte und bei Raumtemperatur angebotene Lebensmittel erhoben. Von jeder Probe wurden vier Exemplare derselben Charge entnommen. Von diesen Proben wurden nicht nur das Lebensmittel, sondern auch die Kartonverpackung und ein ggf. vorhandener Innenbeutel zu drei verschiedenen Zeitpunkten auf Mineralöl analysiert. Zusätzlich wurde das Material der Innenbeutel mittels Infrarotspektroskopie identifiziert sowie der Schichtaufbau mittels Mikrotomschnitt und Lichtmikroskopie ermittelt, um eine Einschätzung der Barrierenwirkung verschiedener Kunststoff-Verbundfolien und Folienstärken zu ermöglichen.

Dieser Teil des Projektes wurde zeitlich vorgezogen und der Umfang gegenüber dem Vertrag vom 01.04.2010 stark erweitert. Das BMELV benötigte auf Grund aktueller Ereignisse dringend Daten zur Belastung der in Karton verpackten Lebensmittel mit Mineralölkohlenwasserstoffen. Der Ablauf war durch folgende Ereignisse geprägt:

- Im Oktober 2009 beauftragte das BMELV das BfR, die Migration von Mineralöl aus Kartonschachteln zu beurteilen.
- Das BfR stellte am 9. Dezember 2009 fest, „dass der Übergang von Mineralölen auf Lebensmittel dringend minimiert werden sollte.“ [1]
- Am 24. Februar 2010 führte das BMELV in Bonn eine Besprechung zu „Übergänge von Mineralöl aus Verpackungsmaterialien auf Lebensmittel“ durch, und beauftragte das BfR mit hoher Priorität, Daten zu den Übergängen in Produkte vom Deutschen Markt zu beschaffen.
- Beim Besuch von BfR-Vertretern am 30. März bis 1. April 2010 in Zürich wurde beschlossen, dass das CVUA sofort in den Großverteilern im Raum Stuttgart ca. 100 Proben erheben würde, die als repräsentativ gelten können. Diese Proben wurden in den folgenden 3 Wochen in Zürich unter Zuzug aller verfügbaren Arbeitskräfte vom CVUA Stuttgart und dem KLZH analysiert.

- Die Ergebnisse für die Lebensmittel und Kartons der ersten Messung wurden an der Sitzung zu Mineralöl im BfR am 4. Mai 2010 vorgestellt.
- Im Juni 2010 wurde mit Genehmigung der BLE und des BMELV eine Publikation der Ergebnisse ans Eur. Food Res. Techn. abgeschickt [2].

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.

3 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Eine umfangreiche Sammlung relevanter Literatur, welche bereits im Angebot und im Zwischenbericht zu dem vorliegenden Projekt mitgeteilt wurde, findet sich als Übersicht in Anlage 9 zu diesem Abschlussbericht.

Im von der Europäischen Union geförderten Projekt "Biosafepaper" (Laufzeit 2002-2006) wurden Papiere für den Lebensmittelkontakt hinsichtlich extrahierbarer Substanzen untersucht [3]. Hierbei wurden Extraktionen mit kaltem bzw. heißem Wasser, 95 % Ethanol und Tenax durchgeführt und die Extrakte (0,8-35,5 mg/dm² Trockenmasse) mittels GC-MS untersucht. Dabei wurden folgende Substanzen identifiziert: im Wasserextrakt v.a. natürliche Holzinhaltstoffe (insbesondere Fettsäuren, Harzsäuren, Phytosterine, Alkanole, (Di-) Carbonsäuren, Hydroxysäuren, Alkanole und -ester), im Ethanol-Extrakt v.a. DIPN, Alkane, Siloxane, BPA und Phthalate. Die Extrakte wurden in vitro auf Cyto- und Genotoxizität untersucht. Während Wasser und Tenax-Extrakte keine Toxizität zeigten, war der Test bei Ethanol-Extrakten positiv, konnte jedoch nicht auf einzelne Substanzen eingegrenzt werden.

Im zeitweise parallel zu diesem Projekt durchgeführten BMELV Entscheidungshilfe-Projekt "Ausmaß der Migration von Druckfarbenbestandteilen in Lebensmittel" (Laufzeit 2009-2011) wurden 50 Lebensmittelverpackungen, u.a. auch Kartonverpackungen, auf migrierfähige Stoffe untersucht. In Abhängigkeit des verwendeten Druckverfahrens wurden folgende Substanzen als unterschiedlich relevant identifiziert: Weichmacher, Photoinitiatoren, Acrylate und Lösungsmittel (Mineralöl). Insgesamt wurden 65 potentiell migrierfähige Substanzen identifiziert, von denen 41 auch im Lebensmittel bzw. Simulanz nachgewiesen wurden. 20 dieser Stoffe waren oder sind nicht offiziell toxikologisch bewertet. Im Kartondruck dominieren Bogenoffsetfarben, bei welchen als migrierfähige Komponenten v.a. Lösungsmittel wie Mineralöle relevant sind. Sämtliche Druckfarben für Papier, Pappe und Karton - insbesondere auch jene, die nicht für Lebensmittelkontakt vorgesehen sind - gelangen schließlich in den Recyclingkreislauf des Altpapiers und werden ggf. für eine Migration aus Lebensmittelverpackungen aus Altpapier bedeutsam.

Im November 2010 veranstaltete das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) eine Tagung zum Thema Recycling (9. BfR-Forum Verbraucherschutz unter dem Titel „Lebensmittel sicher verpacken - Gesundheitliche Risiken bei recycelten Materialien?“). Rund 300 Teilnehmerinnen und Teilnehmer diskutierten über Lebensmittelverpackungen aus Recyclingmaterialien, ihren Nutzen für nachhaltiges Wirtschaften und ihre gesundheitlichen Risiken für Verbraucher. Dabei stand Papier/Karton im Vordergrund. Obwohl eine abschließende gesundheitliche Bewertung der Mineralölübergänge nicht möglich war, waren sich die Teilnehmerinnen und Teilnehmer einig, dass dringend Lösungen für eine Reduzierung der Übergänge von Mineralöl aus Recyclingkarton auf Lebensmittel gefunden werden müssen. Als weiteres Problem wurde hervorgehoben, dass nur wenige Labore in der Lage waren, verlässliche Daten zu liefern.

Im September 2011 veranstaltete das Bundesinstitut für Risikobewertung eine Tagung zum Thema "Mineralöle in Lebensmittelverpackungen - Entwicklungen und Lösungsansätze". Mit Vertretern aus Wirtschaft, Wissenschaft, Gesellschaft und Politik wurden hier die neuesten Entwicklungen und Erkenntnisse aus toxikologischer, analytischer und technologischer Sicht zu dieser Kontamination aus Druckfarben und Recyclingkartons diskutiert. Neben der Verwendung von low migration (mineralölfreien) Druckfarben und mineralölreduzierten Kartons wurden als Lösungsansätze auch das Thema Barrierewirkungen von Kunststoffmaterialien beleuchtet. Bei dieser Veranstaltung wurden Teil-Ergebnisse aus dem vorliegenden Entscheidungshilfeprojekt vorgestellt. Beim anschließenden Workshop wurde das Thema "Instrumentelle Analytik von Mineralöl" erörtert, zu welchem schließlich im Mai 2012 Analyse-Methoden des Nationalen Referenzlabors "für Stoffe, die dazu bestimmt sind mit Lebensmittel in Berührung zu kommen" im Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) in Kooperation mit dem Kantonalen Labor Zürich publiziert wurden [4, 5].

Im Dezember 2011 veröffentlichte die Food Standards Agency (FSA), Großbritannien, eine Studie zur Migration von Druckfarbenbestandteilen aus bedruckten Lebensmittelverpackungen in Lebensmittel [6]. In dieser wurden 350 verpackte Lebensmittel aus dem Einzelhandel Großbritanniens untersucht, die in Frischfaser- und Recyclingkartons verpackt waren. Die Verpackungen und Lebensmittel wurden auf 20 Druckfarbenbestandteile untersucht, worunter Photoinitiatoren (v.a. Benzophenon- und Thioxanthon-Derivate), Weichmacher (N-Ethyl-p-toluene-sulfonamid, Triphenylphosphat), Binder (Di-2-ethylhexylfumarat) und Mineralöle (hier allerdings nur die Verpackung) waren. Die Studie konnte jedoch nicht zwischen aktiver Bedruckung und durch Altpapierrecycling eingebrachte Substanzen unterscheiden. Die beschriebene Belastung der untersuchten Verpackungen mit Mineralöl reichte bis zu > 5000 ppm MOSH und 383 ppm MOAH (je bis C₃₅). In ihrer Risikobewertung kommt die FSA zu der Einschätzung, dass die menschliche Gesundheit durch die erhaltenen Ergebnisse zur Migration von Druckfarbenbestandteilen wie Photoinitiatoren und Mineralöl nicht gefährdet sei. Vielmehr sei die Belastung der Lebensmittel mit Benzophenon im Vergleich zum Jahre 2006 reduziert. Der oft zitierten JECFA-Einschätzung [7] zu Mineralöl, woraus sich ein ADI von 0,6 mg/kg für MOSH C₁₆-C₂₄ ableiten ließe, folgt die FSA nicht, da die Zuordnung zu einer bestimmten Viskositätsklasse mit der bestehenden Analysenmethode nicht möglich und daher dieser ADI nicht anwendbar sei.

Derzeit arbeitet die European Food Safety Authority (EFSA) an einer Opinion zu Mineralöl, deren Veröffentlichung für Ende Mai 2012 erwartet wird.

4 Material und Methoden

4.1 Konzept der Probenahme

Wie bereits unter Abschnitt 2.2 (Ablauf des Projektes) ausführlich begründet, basierte das Konzept der Probenahme auf fünf verschiedenen Ebenen:

1. Analyse von Rohstoffen für das Recycling (Bestandsaufnahme an Substanzen)
2. Untersuchung von Proben aus dem Recyclingprozess (An-/Abreicherung von Stoffen)
3. Analyse unbedruckter Rohkartons (standortabhängige regionale und/oder zeitliche Trends)
4. Definierte Lagerversuche mit Lebensmitteln in Recyclingkartons (Simulation der Migration)
5. In Recyclingkarton verpackte Lebensmittel vom Markt (aktuelle Belastungssituation)

Im folgenden werden die Hintergründe der einzelnen Probenahmen der verschiedenen Ebenen erläutert.

4.2 Ausgangsstoffe für das Recycling von Altpapier

Es wurden insgesamt 85 Proben erhoben, die als Papierabfälle anfallen und über die entsprechenden Sammlungssysteme als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Recyclingpapieren und -kartons dienen können. Die ursprünglich geplante ausschließliche Probenahme in Rohstofflagern der Papierfabriken gestaltete sich schwierig, da dort stets gemischte Altpapiere einer Qualitätsstufe vorliegen. In diesen bereits sehr inhomogenen Proben wäre eine Herkunftsanalyse der analysierten Substanzen nicht möglich gewesen. Daher wurden alternativ Zeitungen, Zeitschriften, Thermopapiere, Wellpappe etc. einzeln beprobt (siehe Abschnitt 2.2, Tabelle 1), um ausreichend homogenes, gleichartiges Material für die Analytik zu erhalten. Diese Proben wurden im Aktenvernichter homogenisiert, ein Aliquot extrahiert und mittels verschiedener Analysetechniken untersucht.

4.3 Proben aus dem Recyclingprozess

Zu Beginn des Projektes wurden Recherchen zu Papierfabriken, die Recyclingkarton aus Altpapier herstellen, durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass in Deutschland insgesamt acht Fabriken (wovon die meisten zu internationalen Konzernen gehören) und in der Schweiz eine Fabrik in nennenswerten Mengen Recyclingkarton herstellen, der zu Lebensmittelverpackungen weiterverarbeitet wird.

Eine Fabrik wurde kurz nach Projektbeginn (April 2010) vom Mutterkonzern geschlossen. Von den verbliebenen acht Papierfabriken wurden vier ausgewählt (im Folgenden als Firma 1 bis 4 bezeichnet) und dort Betriebsbegehungen mit Probenahmen durchgeführt. Die Probenahme bezog sich dabei z.T. auf Rohstoffe sowie Holzschliff und Zellstoff, wie sie in den sog. Pulper gelangen, auf mit Prozesschemikalien versetzte Pulpeströme und auf den fertig hergestellten Karton direkt von der Kartonmaschine (Tambour). Ferner wurden Prozesschemikalien wie der sog. Strich und Retentionsmittel erhoben. Pulpe-Proben wurden nach entsprechendem Vorlauf direkt aus den Ventilen der führenden Leitungen in inerte Probenahmegefäße abgefüllt und bis zur Analyse tiefgekühlt gelagert.

4.4 Unbedruckte Rohkartons vom Hersteller

Unbedruckte Rohkartons aus Recyclingmaterial sowie exemplarisch auch aus Frischfaser wurden sowohl bei den herstellenden Kartonfabriken selbst als auch bei Herstellern von Faltschachteln für Lebensmittelverpackungen erhoben. Zudem wurden besondere Kartonqualitäten beprobt, wie z.B. als "mineralölreduziert" beworbene Produkte. Die besichtigten Kartonfabriken wiesen Unterschiede in der aktuellen Kartonherstellung auf, z.B. bei durchgeführten Prozessschritten (Flotation, Deinking), Zusammensetzung und Anzahl der Kartonschichten sowie der Auswahl der Ausgangsmaterialien. Alle besuchten Papierfabriken wurden im Anschluss an die Betriebsbegehung im Rhythmus von etwa 3-4 Monaten um die Zusendung von vier analogen Karton-Proben gleicher Art direkt vom Tambour gebeten, um zeitabhängige Trends untersuchen zu können.

4.5 Lagerversuche mit definierten Lebensmitteln und Verpackungen

Um die Kinetik des Übergangs sowie die generelle Mobilität der unerwünschten Stoffe abzuschätzen, wurden in Kooperation mit einem großen industriellen Lebensmittelhersteller und -abpacker verschiedene Lebensmittel in unbedruckten, aber ansonsten handelsüblich konfektionierten, Verpackungen gelagert und der Inhalt zu verschiedenen Zeitpunkten über die Projektlaufzeit untersucht. Gleiches gilt für ggf. Barrierewirkungen von Innenverpackungen. Hier wurden die gleichen Lebensmittel in diversen Folien verpackt und der Übergang der unerwünschten Stoffe über die Zeit beobachtet. Um die Gültigkeit der heute angewandten Simulationen für trockene Lebensmittel zu überprüfen, wurden hier vergleichende Untersuchungen mit dem Simulans Tenax durchgeführt.

Ergänzend wurden Labor-Versuche zur spezifischen Migration von Mineralöl aus Recyclingkartons in Pizza, TK-Ware, Fast-Food, Wurstwaren sowie zur spezifischen Migration von primären aromatischen Aminen und optischen Aufhellern aus Papieren in Lebensmittel durchgeführt.

4.6 In Recyclingkarton verpackte Lebensmittel vom Markt

Anfang April 2010 wurden im Raum Stuttgart in ausgewählten Filialen von für den deutschen Markt repräsentativen Einzelhandelsketten 45 in Karton verpackte, über längere Zeit lagerbare Lebensmittel erhoben, welche bei Raumtemperatur angeboten wurden (Teilmenge aus insgesamt 119 Proben, siehe Abschnitt 2.2). Von jeder Probe wurden vier Exemplare derselben Charge entnommen. Hierbei wurde

auf eine möglichst umfassende Abbildung der Produktvielfalt und - soweit möglich - auf die Verwendung von Recyclingkartons geachtet. In den Lebensmitteln und z.T. zusätzlich in den Verpackungen wurden die für eine Kontamination durch Altpapier als relevant erkannten Parameter analysiert, um die aktuelle Belastungssituation der Produkte am Markt abzuschätzen. Einige der Ergebnisse zu Mineralölgehalten in Lebensmitteln und Verpackungen wurden bereits veröffentlicht [2].

4.7 Probenaufarbeitung

4.7.1 Papiere (Rohstoffproben)

Mineralöl, DIPN und Screening

Wie in [8, 9] beschrieben wurden für die Analyse von Mineralöl und DIPN 2 g der zerkleinerten Proben mit jeweils 40 mL Ethanol/Hexan (1:1 v/v) versetzt und die internen Standards zugegeben. Nach zwei Stunden bei Raumtemperatur wurde geschüttelt, 5 mL des Extrakts abgezogen und diesem ca. 10 mL Wasser zugegeben. Die organische Phase wurde mittels HPLC-GC-FID analysiert. Diese Methode ist darauf ausgelegt, Kohlenwasserstoffe bis ca. C-30 quantitativ zu extrahieren, aber die Extraktion hochmolekularer Bestandteile insbesondere aus Hotmelts gering zu halten [10].

Für die umfassendere Analyse wurde die Extraktion auf mindestens einen Tag verlängert. Der Extrakt wurde am Rotationsverdampfer auf ca. 1 mL eingeeengt, mit 2 mL Pyridin aufgestockt und wiederum auf 1 mL aufkonzentriert. Davon wurden 50 µL mit 50 µL N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoracetamid (BSTFA) versetzt und während 30 min bei 80 °C silyliert. Nach Verdünnung mit Hexan auf 1 mL wurden 5 µL on-column in die GC-MS (Ionenfalle) eingespritzt.

Quantifiziert wurde bezüglich Diheptylphthalat ohne Responsekalibrierung. Die Vollständigkeit der Silylierung wurde bezüglich den zugegebenen Verifizierstandards Pentadecansäure und Hexadecanalkohol überwacht. Zur Erkennung allfälliger Verluste während der Aufkonzentrierung wurde Methylnonanoat zugegeben und dessen Peakfläche mit jener des Diheptylphthalats verglichen.

Screening und Weichmacher / DEHM / 2-PhmN / 4-BBPh mittels GC-Tof-MS

Die Papierproben wurden mit einem Aktenvernichter zerkleinert, dessen Kontaminationsfreiheit zuvor sichergestellt wurde. Die Papierschnipsel wurden von Hand gut durchmischt und hieraus eine repräsentative Probe von 1 g entnommen. Bei Kartons und Pappen wurde 1 g repräsentative Probe in etwa 1x1 cm große Stücke zerschnitten. Die Proben wurden mit internem Standard (d₄-DiBP und d₄-DEHP) versetzt und mit 10 mL Hexan im Ultraschallbad 2 h extrahiert. Nach Einengen von 5 mL des Überstands auf 1 mL im Stickstoffstrom wurde dieses Aliquot am GC-Tof-MS gemessen. Die Auswertung erfolgte mittels externer Kalibrierung unter Berücksichtigung der Response bezogen auf die internen Standards.

Elemente

Die Papier- und Kartonproben wurden im Bereich von 100 bis 2000 mg genau eingewogen und im Teflonprobenbehälter mit einer Mischung aus 3 mL konz. Salpetersäure und 2 mL 30% iger

Wasserstoffperoxidlösung versetzt. Es folgte ein mikrowellen-unterstützter Aufschluss. Nach Abkühlen wurde die aufgeschlossene Probe mit dest. Wasser auf 10 mL aufgefüllt. Ein Teil dieser Lösung wurde 1 zu 10 verdünnt und als Messlösung verwendet.

Die verdünnten Messlösungen wurden mittels ICP-MS auf die Elemente Ag, As, B, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Ti, U, V und Zn untersucht. Für die Bestimmung von Al und Fe wurde ein Flammen-Atomabsorptions-Spektrometer mit Hohlkathodenlampen verwendet.

Der Gehalt der Analyte wurde jeweils über externe Kalibrierung mit verdünnten Standardlösungen ermittelt.

Primäre aromatische Amine (paA)

Von den Rohstoffproben wurde ein Kaltwasserextrakt nach DIN EN 645 [11] hergestellt. Um Matrixeffekte zu reduzieren und vor dem Hintergrund einer noch immer ausreichenden Empfindlichkeit wurden allerdings nur 5 g Papier auf insgesamt 250 mL Wasser gegeben. Das Screening auf paA erfolgte mittels der photometrischen Methode nach der ASU § 64 L 00.00-6. Gefärbte Extrakte wurden vorab über einen Kationenaustauscher gereinigt (Phenomenex Strata X-C). Im Falle eines positiven Ergebnisses der photometrischen Screeningmethode erfolgte eine spezifische Analytik mittels HPLC-MS/MS.

Konservierungsstoffe

Konservierungsstoffe wurden aus dem Kaltwasserextrakt nach DIN EN 645 [11] mittels HPLC-DAD analysiert. Folgende Substanzen wurden analytisch geprüft: 5-Chloro-2-Methyl-4-isothiazolinon, 2-Methyl-4-isothiazolinon, 1,2-Benzylisothiazolinon, Salicylsäure, Benzoesäure, Sorbinsäure, para-Hydroxybenzoesäureester (-methyl-, -ethyl-, -propyl-, -butyl-), o-Phenylphenol, Biphenyl, Triclosan.

Optische Aufheller

Die Gehalte an optischen Aufhellern (Disulfonsäure-, Tetrasulfonsäure- und Hexasulfonsäurederivate der 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonsäure) wurden mittels HPLC-UV/FLD bestimmt. Hierzu wurden die Papierproben vor der Analyse mittels Kugelmühle (Firma Retsch, Modell MM 400) für 2 min bei einer Frequenz von 30 Hz vermahlen. Ein Aliquot von etwa 20 mg dieses Pulvers wurde genau in ein Vial eingewogen. Als Extraktionsmittel dienten 4 ml eines Gemisches aus Wasser und Pyridin in den Anteilen 60:40 (v/v). Die Extraktion erfolgte für 30 min im Ultraschallbad bei ca. 45-50 °C. Hiernach wurde die Probe 5 min bei 5000 U/min mit der Zentrifuge 5804 R von Eppendorf zentrifugiert. Vom klaren Überstand wurden 200 µl abgenommen und dieser mit 800 µl Acetonitril aufgefüllt.

Die Trennung, Identifizierung und Quantifizierung erfolgte an einer HPLC-Anlage der Firma Agilent mit den in Abschnitt 4.9.6, Tabelle 10 genannten Bauteilen und Parametern. Die Ergebnisse wurden berechnet als Fluorescent Brightener FB 230-Äquivalent (CAS: 27344-06-5, Disulfonsäuretyp), FB 220-Äquivalent (CAS: 16470-24-9, Tetrasulfonsäuretyp) und Blancophor UWS-Äquivalent (CAS: 1221233-93-7, Hexasulfonsäuretyp) (Nachweisgrenzen: 0,1 mg/kg Di- und Tetrasulfonsäuretyp, 0,35 mg/kg Hexasulfonsäuretyp). Zusätzlich wurden unbekannte Substanzen, die ebenfalls bei einer Anregung von 350 nm eine Emission von Licht bei 430 nm aufweisen und damit im Chromatogramm als Peak sichtbar waren, als Tetrasulfonsäuretyp und FB 220-Äquivalent berechnet.

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Die Karton- bzw. Papierproben, Folien und Trays wurden in kleine Stücke von 5 x 5 mm zerschnitten. Papierproben lagen bereits zerschreddert vor. Ca. 0,5 g Probe wurde genau in ein 20 ml-Vial eingewogen und mit 15-18 ml Acetonitril für 1 h im Ultraschallbad extrahiert. Der Extrakt wurde in einen 20-ml-Messkolben überführt, nachgespült und zur Marke aufgefüllt. Die Lösung wurde filtriert zur RP-HPLC-FLD-Messung eingesetzt.

Die Trennung, Identifizierung und Quantifizierung erfolgte an einer HPLC-Anlage der Firma Agilent mit den in Abschnitt 4.9.7 Tabelle 11 genannten Bauteilen und Parametern:

Bisphenol A

Ca. 4 g Papier- oder Kartonprobe wurde in eine Soxhletextraktionshülse genau eingewogen und für 10 Umläufe (Heizstufe unten 8, oben 4) an einer halbautomatischen Soxhletextraktionsapparatur (Büchi B-811, Schweiz) mit Methanol extrahiert. Der Extrakt wurde in einen 50-ml-Messkolben überführt und zur Marke aufgefüllt. Ein Aliquot wurde 1:1 (v/v) mit bidestilliertem Wasser verdünnt und spritzenvorsatzfiltriert zur Messung mittels RP-HPLC-FLD eingesetzt.

4.7.2 Kartons

Mineralöl, DIPN

1 g Karton wurde zerkleinert und in ein 20 mL Fläschchen mit Drehverschluss eingewogen. Zur Probe wurden 10 ml Hexan/Ethanol (1:1, v/v) und 20 µL der Standardmischung zugegeben. Die Standardlösung enthält Komponenten zur Quantifizierung, sowie zur Überwachung des Transferfensters der HPLC-Fractionen und zur Erkennung von Verlusten beim HPLC-GC-Transfer [8]. Nach 2 Stunden Extraktion bei Raumtemperatur wurde nochmals geschüttelt und ca. 5 mL Extrakt abgezogen. Zu diesem wurde ca. 10 mL Leitungswasser zugegeben und gemischt. Nach der Phasentrennung wurde die Hexanphase mit HPLC-GC-FID analysiert. DIPN wurde auf diese Weise nur unvollständig extrahiert (liegt teilweise verkapselt vor). Quantifiziert wurde über interne Standards, welche Konzentrationen von 6 mg/kg aufwiesen.

Screening auf unbekannte Substanzen: Umfassende Analyse

8 g Karton wurde in 50 mL Ethanol/Hexan (1:1, v/v) für mindestens 3 Tage bei Raumtemperatur extrahiert und mit 20 mL Ethanol/Hexan (1:1, v/v) nachgespült. Dieser Extrakt wurde dekantiert und mittels Rotationsverdampfer (200-400 mbar/60 °C) auf ca. 1,5-2 mL eingeeengt.

6 g Aluminiumoxid (basisch Aktivitätsstufe I, Merck) wurde in einer Chromatographiesäule mit 6 mL 10 % Wasser/Methanol konditioniert. Der aufkonzentrierte Kartonextrakt wurde auf die Säule aufgetragen und mit 15 mL 10 % Wasser/Methanol eluiert. Nach Zusatz von 4 mL Pyridin wurde das Eluat am Rotationsverdampfer bei 60 °C zuerst bei 200-400 mbar, dann bei 100 mbar auf ca. 1,5 mL eingeeengt. 190 µL davon wurden auf 1 mL verdünnt, wovon für die direkte Analyse 20 µL in die HPLC eingespritzt wurden. Weitere 190 µL wurden mit 120 µL *N,O*-Bis(trimethylsilyl)trifluoracetamid (BSTFA) während 30 min bei 80 °C silyliert, dann ebenfalls mit Pyridin auf 1 mL aufgefüllt und analysiert.

Bestimmung von Weichmachern / DEHM / 2-PhmN / 4-BBPh mittels GC-Tof-MS

4 g Karton wurde in etwa 1x1 cm große Stücke zerschnitten, mit internem Standard (d₄-DiBP und d₄-DEHP) versetzt und 2 mal mit je 15 mL Acetonitril 2 h im Ultraschallbad bzw. über Nacht extrahiert. Nach Einengen der vereinigten Extrakte auf 1 mL wurde diese Lösung am GC-Tof-MS gemessen. Die Auswertung erfolgte mittels externer Kalibrierung unter Berücksichtigung der Response bezogen auf die internen Standards.

Elemente

Die Messung der Elemente in Kartons (Material) erfolgte wie unter 4.7.1 beschrieben.

Die Herstellung eines Kaltwasserextraktes erfolgte gemäß DIN EN 645 "Papier und Pappe vorgesehen für den Kontakt mit Lebensmitteln - Herstellung eines Kaltwasserextraktes" [11]. In den so erhaltenen Lösungen wurde mittels ICP-MS der Gehalt an Blei, Cadmium und Quecksilber bestimmt und das Ergebnis in mg/kg Papier angegeben.

Photoinitiatoren und weitere Druckfarbenbestandteile

Von den Kartonproben wurde ein Stück von 3 x 3 cm fein zerkleinert, mit 5 mL Acetonitril für 30 min im Ultraschallbad extrahiert und mittels LC-MS/MS analysiert.

Optische Aufheller, Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, Bisphenol A

Die Bestimmung der optischen Aufheller, der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) und Bisphenol A in Kartons erfolgte wie unter Abschnitt 4.7.1 für Rohstoffe beschrieben.

4.7.3 Verpackungen (Folien, Kunststoff-Trays)

Mineralöl, DIPN

Zu 0,2-0,3 g zerkleinerter Folie wurden 10 mL Hexan und 20 µl Standardlösung zugegeben. Die Extraktion erfolgte über Nacht bei Raumtemperatur. Quantifiziert wurde wie bei der Kartonanalyse beschrieben (siehe 4.7.2).

Weichmacher / DEHM / 2-PhmN / 4-BBPh mittels GC-Tof-MS

1 g Folie bzw. PP-Tray wurde in etwa 1x1 cm große Stücke zerschnitten, mit internem Standard (d₄-DiBP und d₄-DEHP) versetzt und 2 mal mit je 10 mL Acetonitril 2 h im Ultraschallbad bzw. über Nacht extrahiert. Nach Einengen der vereinigten Extrakte auf 1 mL wurde diese Lösung am GC-Tof-MS gemessen. Die Auswertung erfolgte mittels externer Kalibrierung unter Berücksichtigung der Response bezogen auf die internen Standards.

4.7.4 Pulpen und Prozesschemikalien

Mineralöl und DIPN

Die Analytik von Mineralölkohlenwasserstoffen in nassen Proben, wie Pulpen, ist in [8] beschrieben. Damit derart unpolare Verbindungen extrahiert werden können, muss zunächst das Wasser entfernt

werden: Dieses würde den Kontakt des Extraktionslösungsmittels mit den in den Partikeln eingeschlossenen Kohlenwasserstoffen verhindern. Das Wasser wurde mittels Ethanol entzogen, da Verdampfung zu Verlusten flüchtiger Komponenten hätte führen können. Anschließend wurden die Proben mit Hexan extrahiert, die Hexan- und die Ethanolphase vereinigt und diesem Extrakt durch Zugabe von Wasser das Ethanol entzogen. Die Hexanphase wurde mittels HPLC-GC-FID analysiert. Die Konzentrationen sind auf das Trockengewicht bezogen.

Wegen der Inhomogenität der Feuchtigkeit in den abgessaugten Pulpen wurden die Trockenmassen für die analysierten Aliquots bestimmt: Der Rückstand aus der Mineralöl-Extraktion wurde getrocknet und die Auswaage als Trockenmasse gesetzt. In der Regel wurden je 2 g Pulpe extrahiert.

Weichmacher / DEHM / 2-PhmN / 4-BBPh mittels GC-Tof-MS

Die Pulpen wurden über ein Papierfilter mittels Büchnertrichter im Vakuum abgessaugt (Vakuumfiltration). 2 g dieser feuchten Papierbreie wurden 16 h bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet und die Trockenmasse als Bezugsgröße für die Analytik gravimetrisch bestimmt. Diese lag zwischen 15-40 %.

Von dem vakuumfiltrierten, feuchten Papiermaterial wurden 2 g eingewogen und mit internem Standard (d_4 -DiBP und d_4 -DEHP) versetzt. Nach 10 Minuten Einwirkdauer wurde 10 mL Ethanol zugesetzt und 1h bei Raumtemperatur extrahiert. Nach Abdekantieren des Ethanols wurde der Rückstand 2 mal mit je 10 mL Hexan 2 h im Ultraschallbad bzw. über Nacht extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit 50 mL dest. Wasser ausgeschüttelt und zentrifugiert. Der überstehende Hexan-Extrakt wurde auf 1 mL eingengt und am GC-Tof-MS gemessen. Die Auswertung erfolgte mittels externer Kalibrierung unter Berücksichtigung des Response bezogen auf die Internen Standards. Das Ergebnis wurde bezogen auf Trockenmasse der Pulpen angegeben.

Elemente

Die Messung der Elemente in den vakuumfiltrierten Pulpen erfolgte wie unter 4.7.1 beschrieben.

Photoinitiatoren und weitere Druckfarbenbestandteile

Das vakuumfiltrierte, feuchte Papiermaterial (vgl. Weichmacherbestimmung) wurde eingewogen (ca. 2-5 g) und mit internem Standard Thioxanthon versetzt. Die Extraktion erfolgte mit 30 mL Acetonitril über 24 h auf der Schüttelmaschine. Der abdekantierte und filtrierte Extrakt wurde mittels LC-MS/MS analysiert.

Holzschliff und Zellstoffproben wurden analog zu den Kartonproben direkt mit Acetonitril extrahiert, die Einwaage betrug 0,3 g / 5 mL. Additive (Prozesschemikalien) wurden ebenfalls direkt extrahiert, dabei wurden 2 g mit 2 x 5 mL Acetonitril im Ultraschallbad überschichtet.

4.7.5 Lebensmittel

Die Lebensmittel wurden i.d.R. vor der Extraktion homogenisiert (Mühle, Mixer etc.). Um Matrixeffekte bei der Messung auszuschließen, erfolgte die Quantifizierung i.d.R. mittels Standard-Additionsverfahren (interne Matrix- Kalibrierung).

Weichmacher, DEHM, 2-PhmN, 4-BBPh, Photoinitiatoren

Für die Analyse von Weichmachern, DEHM, 2-PhmN, 4-BBPh und Photoinitiatoren hat sich folgendes Aufarbeitungsverfahren bewährt:

5 g homogene Probe wurden mit internem Standard (d_4 -DiBP, d_4 -DEHP, für Photoinitiatoren Thioxanthon) versetzt und mit 5 mL Acetonitril sowie 10 mL dest. Wasser 1 min geschüttelt. Nach Zugabe von Magnesiumsulfat, Natriumchlorid, Trinatriumcitrat und Dinatriumhydrogencitrat wurde erneut 1 min geschüttelt und 8 min bei 4000 U/min zentrifugiert. Ggf. nach Ausfrieren des Fettes (bei fetthaltigen Proben) wurden 3 mL der überstehenden Acetonitril-Phase mit PSA und $MgSO_4$ versetzt, 30 s geschüttelt und 5 min zentrifugiert. Der Überstand wurde zur GC-Tof-MS, GC-MS bzw. HPLC-MS/MS Messung eingesetzt (Aufarbeitung in Anlehnung an QuEChERS-Methode).

Mineralöl, DIPN

Trockene Lebensmittel: jeweils ca. 20 g der homogenisierten Proben wurden genau eingewogen, 20 μ L Standardlösung zugesetzt und 20-40 mL Hexan zugegeben, bis das Lebensmittel vollständig überdeckt war. Darauf wurde intensiv geschüttelt und mindestens über Nacht bei Raumtemperatur extrahiert. Nach erneutem Schütteln wurde zentrifugiert und die Hexanphase analysiert. Proben mit einem Fettgehalt von bis zu 4 % konnten am Rotationsverdampfer zum Erreichen tieferer Quantifizierungsgrenzen um das 5-fache eingengt werden.

Nasse Lebensmittel: 5 g der homogenen Probe wurde mit 25 ml Ethanol und 20 μ L Standardlösung versetzt und fein gemixt. Nach einer Stunde und allfälligem Zentrifugieren wurde der Ethanol abdekantiert, zum Rückstand 20 ml Hexan zugegeben und die festen Teile durch intensives Schütten aufgeschlämmt. Die Extraktion mit Hexan erfolgte über Nacht bei Raumtemperatur. Nach erneutem Schütteln wurde die Hexanphase mit dem Ethanol vereint und 40 ml Wasser zugegeben. Die organische Phase wurde mittels der HPLC-GC-FID gemessen.

Die Quantifizierung und Verifizierung der Resultate erfolgte über interne Standards.

Elemente

Die Messung der Elemente in den Haferflocken erfolgte wie unter 4.7.1 beschrieben.

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Zur Untersuchung der Lebensmittel wurden ca. 2,5 g genau in ein 20 ml-Vial eingewogen und mit 15 - 18 ml Acetonitril für 1 h im Ultraschallbad extrahiert. Der Extrakt wurde in einen 20-ml-Messkolben überführt, nachgespült und zur Marke aufgefüllt. Ein Aliquot von 2 ml wurde zur Reinigung auf eine C18-500 mg/3 ml-SPE-Kartusche der Firma J.T.Baker gegeben und mit 3 ml Acetonitril wieder eluiert. Der gewonnene Extrakt wurde unter dem Stickstoffstrom bei Raumtemperatur auf 0,5 ml eingengt und zur Analyse mittels RP-HPLC-FLD in ein Vial abgefüllt.

Die Trennung, Identifizierung und Quantifizierung erfolgte an einer HPLC-Anlage der Firma Agilent mit den in Tabelle 11 angegebenen Bauteilen und Parametern.

Bisphenol A

Die Extraktion der Lebensmittel erfolgte nach einer von Schäfer, 1999 [12] entwickelten Methode. 10 g Lebensmittel wurden durch Verreiben mit Kieselguhr getrocknet und anschließend mit Diethylether an einer Chromatographiesäule extrahiert, mit Hexan eine Lipid-Lipoid-Trennung durchgeführt und Fettreste anschließend durch Reinigung an einer C18-SPE-Säule entfernt. Der erhaltene Extrakt wurde mit Wasser 1:1 (v/v) verdünnt und zur Messung mittels RP-HPLC-FLD eingesetzt.

4.7.6 Simulanzien (Tenax)

Für die Simulation der Migration von Weichmachern, DEHM, 2-PhmN und 4-BBPh wurde der Karton gemäß DIN 14338 "Papier und Pappe vorgesehen für den Kontakt mit Lebensmitteln - Voraussetzungen für die Bestimmung des Übergangs von Papier und Pappe durch die Anwendung von modifizierten Polyphenylenoxiden (MPPO) als ein Simulanz" mit 4 g gereinigtem Tenax je dm² in einer Petrischale überschichtet und 10 Tage bei 40°C gelagert. Das Tenax wurde mit Acetonitril extrahiert, mit internem Standard versetzt und der Extrakt mittels GC-Tof-MS gemessen.

Die Simulation des Übergangs von Mineralöl wurde hiervon abweichend in handelsüblichen 300 mL Konservengläsern mit Schraubdeckeln ausgeführt (siehe auch 5.4.2) und das Tenax mit Hexan extrahiert.

Die Simulation des Übergangs von Photoinitiatoren wurde in kreisrunden Edelstahl- Migrationszellen (Fläche 0,71 dm², Tenaxbelegung einseitig 2,84 g) durchgeführt.

4.8 Schichtaufbau

Von den für die Lagerungsversuche verwendeten Folien (PE, PP, PP/Acrylat, PET//PE und metallisierte Folie (Alu/PET//PE)) wurden Mikrotomschnitte angefertigt (Leica RM 2035 manuelles Rotationsmikrotom). Die Schnitte wurden lichtmikroskopisch untersucht (Meiji MX 4000L mit Digitalkamera dhs pixel-fox®). Die Bilder wurden mit einer Kamera (Kamera Pixel-fox® für Meiji MX 4000L) aufgenommen und die Schichtdicken mittels Software (Pixel-Fox® Vers. 4.01) ermittelt.

4.9 Instrumentelle Analytik

Die Proben wurden je nach zu analysierendem Parameter mittels ICP-MS, AAS, GC-MS (Quadrupol, Time-of-Flight), HPLC-UVD, HPLC-FLD, HPLC-MS/MS, HPLC-GC-FID oder GC x GC -ToF-MS untersucht.

4.9.1 GC-Tof-MS

Die Identifizierung der Kontaminanten in den Ausgangsstoffen erfolgte anhand der Retentionszeiten und durch Vergleich der Massenspektren mit Standardsubstanzen bzw. Abgleich mit Spektrenbibliotheken.

Die GC- und MS-Bedingungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst. In Tabelle 4 sind die Quantifizierungs- und Qualifizierungsmassen der identifizierten Kontaminanten mittels GC-MS bzw. GC-ToF-MS dargestellt. Die GC-Massenspektren zu den nachgewiesenen Substanzen in den Proben sind in Anlage 5 zum Abschlussbericht enthalten.

Tabelle 3 Geräteparameter GC-MS

GC-ToF-MS: Weichmacher, DEHM, 2-PhmN, 4-BBph, Screening
<ul style="list-style-type: none"> • Gerät: Agilent 6890 GC mit Leco TOF-MS Pegasus III • Säule (Rohstoffproben, Kartons, Pulpen): SGE BPX50 (0,25 µm Filmdicke, 30 m x 0,25 mm) + 5 m Vorsäule • Säule (Lebensmittel): SGE BPX5 (1,0 µm Filmdicke, 5 m x 0,32 mm) + SGE BPX5 (0,25 µm Filmdicke, 30 m x 0,25 mm) • Injektionsvolumen (Rohstoffproben, Kartons, Pulpen): 2 µL, Inlet Mode: Splitless • Injektionsvolumen (Lebensmittel): 20 µL, Inlet Mode: Solvent Vent, Solvent Vent Time: 40 s (100 mL/min) • PTV (Pulpen, Rohstoffproben Hexan): 60°C (0,1'), 720°C/min 350°C (5') • PTV (Kartons): 60°C (0,1'), 720°C/min 350°C (5') • PTV (Lebensmittel): 50°C (1'), 720°C/min 280°C (5') • GC-Säulentemperaturprogramm (Pulpen, Rohstoffproben Hexan): 90°C (4'), 15°C/min 200°C (4'), 10°C/min 280°C (10'), 30°C/min 320°C (10') • GC-Säulentemperaturprogramm (Kartons): 90°C (4'), 15°C/min 200°C (4'), 10°C/min 280°C (10'), 30°C/min 320°C (10') • GC-Säulentemperaturprogramm (Lebensmittel): 60°C (0'), 50°C/min 110°C (4'), 20°C/min 200°C (4'), 10°C/min 240°C (2'), 10°C/min 280°C (5'), 40°C/min 320°C (5') • Trägergas: Wasserstoff • Flussrate: 2,1 mL/min, konstanter Fluss • Interface-Temperatur: 280°C • Quellentemperatur: 220°C • Scan-Bereich: 50 - 500 m/z

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie

„Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

Tabelle 4 Quantifizierungs- und Qualifizierungsmassen der identifizierten Kontaminanten mittels GC-MS bzw. GC-ToF-MS.

Substanz	CAS-Nummer	Quantifier	Qualifier 1	Qualifier 2
1-Chloro-4-propoxy-9H-thioxanthen-9-on (CPTX)	142770-42-1	304	262	264
1-Hydroxycyclohexylphenylketon	947-19-3	99	81	105
1-Phenyl-2-butanon	1007-32-5	148	91	57
1,2-Cyclohexandicarbonsäurediisononylester (DINCH)	166412-78-8	299	155	-
1,6-Hexandioldiacrylat	13048-33-4	55	67	82
2-(Dimethylamino) ethylbenzoat	2208-05-1	105	77	58
2-Ethylhexyl-4-(dimethylamino) benzoat	21245-02-3	277	165	148
2-Hydroxy-2-methylpropiofenon	7473-98-5	105	106	77
2-Hydroxy-4-(octyloxy) benzophenon	1843-05-6	326	213	214
2-Methyl-4'-(methylthio)-2-morpholinopropiofenon	71868-10-5	128	-	-
2-Isopropyl-9H-thioxanthen-9-on (ITX)	5495-84-1	239	254	-
2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon	24650-42-8	151	105	152
2,4-Diethyl-9H-thioxanthen-9-on (DETX)	82799-44-8	253	268	-
2,6-Di-tert.butyl-p-cresol (BHT)	128-37-0	205*	-	-
2,4,6-Trimethylbenzoesäure	480-63-7	164	146	119
4-Benzoyl-4'-methylidiphenylsulfid	83846-85-9	304	227	184
4-Benzoylbiphenyl (4-Phenylbenzophenon)	2128-93-0	258	181	152
4-Hydroxybenzophenon	1137-42-4	198	121	-
4-Methylbenzophenon	134-84-9	196	119	105
4-(4-Morpholinyl) benzaldehyd (Abbauprodukt zu Irgacure 379)	1204-86-0	191	133	132
Acetyltributylcitrat (ATBC)	70-90-7	259 (185*)	185	129
Benzophenon	119-61-9	182	105	77
Di-(2-ethylhexyl) adipat (DEHA)	110-23-1	259 (129*)	241	129
Di-(2-ethylhexyl) fumarat (DEHF)	141-02-6	211	12	70
Di-(2-ethylhexyl) maleat (DEHM)	142-16-5	229 (117*)	117	100
Di-(2-ethylhexyl) sebacat (DOS)	122-62-3	297	185	112
Dibutylsebacat (DBS)	109-43-3	241	185	242
Erucamid	112-84-5	337 (59*)	320	72
Ethyl-(2,4,6-trimethylbenzoyl) phenylphosphinat	84434-11-7	147	-	-
Ethyl-4-dimethylaminobenzoat	10287-53-3	193	148	164
Isopropyllaurat	10233-13-3	200	183	201
Mesitylen-2-carbaldehyd	487-68-3	147	148	119
Methyl-2-benzoylbenzoat	606-28-0	240	163	209
3-Methyl-1,5-pentandiyl-acrylat	64194-22-5	55	67	82

Substanz	CAS-Nummer	Quantifier	Qualifier 1	Qualifier 2
N-Ethyl-p-toluensulfonamid	80-39-7	199	184	155
Oleamid	301-02-0	281 (59*)	72	-
Phenylglyoxylsäureethylester	1603-79-8	105	150	77
Phosphoric acid diphenyl-2-ethylhexylester	1241-94-7	251	362	363
2-Phenylmethoxynaphthalin (2-PhmN)	613-62-7	91*	234	-
4-Benzylbiphenyl (4-BBPh)	613-42-3	244*	165	91
Trimethylpentandioldiisobutyrat (TMPB, TXIB)	6846-50-0	71*	-	-
Dimethylphthalat (DMP)	131-11-3	163*	77	-
Diethylphthalat (DEP)	84-66-2	149*	177	-
Diisobutylphthalat (DiBP)	84-69-5	149*	104	-
Dibutylphthalat (DBP)	84-74-2	149*	104	-
Diethylenglykoldibenzoat (DEGB)	120-55-8	105*	77	149
Benzylbutylphthalat (BBP)	85-68-7	149*	91	-
Bis(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)	117-81-7	149*	83	-
Di(isononyl)phthalat (DINP)	28553-12-0	149*	69	-
Tributylphosphat (TBPh)	126-73-8	99*	155	-
Tris-(2-chlorethyl)phosphat (T2ClePh)	115-96-8	63*	99	143
Tris(2-butoxyethyl)phosphat (T2BePh)	78-51-3	125*	85	-
2-Ethylhexyl-diphenyl-phosphat (2EhDpPh)	1241-94-7	251*	94	-
Triphenylphosphat (TPPh)	115-86-6	77*	325	-
Trikresylphosphat (TKPh)	78-32-0	107*	165	77
Triacetin	102-76-1	145 (103*)	103	-

* Quantifizierungsmasse am GC-Tof-MS

4.9.2 LC-MS/MS

Die Identifizierung der Kontaminanten erfolgte anhand der Retentionszeiten und durch Vergleich des Verhältnisses der Massenübergänge (pro Substanz mindestens 2 Massenübergänge detektiert) bzw. der genauen Masse mit den Standardsubstanzen. Die LC- und MS(/MS)-Bedingungen sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5 LC-MS/MS Bestimmungen

LC-MS/MS (primäre aromatische Amine)
<ul style="list-style-type: none"> • Gerät: Waters Alliance 2695 mit Tandemmassenspektrometer Quattro LC • Säule: Zorbax Eclipse XDB-C18, 2,1 x 150 mm, 3,5µm (Agilent) • Injektionsvolumen: 20 µL • Mobile Phase: A: Wasser + 4,7 mM Trifluoressigsäure, B: Methanol + 4,7 mM Trifluoressigsäure • Gradient: 95% A in 3 min auf 80% A, bis 8,5 min auf 100% B, isokratisch bis 14 min, anschließend Rekonditionierung der Säule • Fluss: 0,2 mL/min • Säulentemperatur: 40°C • Ionisation: ESI positiv • Scan-Typ: MRM (Multiple Reaction Modus) • Quellentemperatur: 130 °C • Desolvation Temperatur: 400°C • Cone Gas: 86 L/Hr • Desolvation Gas: 670 L/Hr • Multipliler: 650
LC-MS/MS
<ul style="list-style-type: none"> • Gerät: Agilent 1290 Infinity UHPLC mit 6460 QQQ bzw. Waters W2695 Alliance HPLC mit Micromass Quattro LC • Säulen: Waters Acquity UPLC BEH C18 1,7 µm 2,1x100mm bzw. Waters Atlantis dC18 3,0 µm 2,1x150mm • Injektionsvolumen: 5 bzw. 15 µl • Mobile Phasen: A: 5mM wässrige Ammoniumformiatlsg. + 0,1 % Ameisensäure bzw. 0,1 % Ameisensäure in H₂O; B: 5mM methanolische Ammoniumformiatlsg. + 0,1 % Ameisensäure bzw. 0,1 % Ameisensäure in ACN • Flüsse: 0,3 bzw. 0,2 ml/min • Säulentemperaturen: 40 bzw. 30 °C • Gradient (UHPLC): 30 % B → 100 % B in 4 min • Ionisation: ESI positiv • Scan-Typ: MRM (Multiple Reaction Monitoring) • Quellentemperaturen: 250 bzw. 120 °C • Kollisionsenergie/Fragmentorspannung: optimiert für die jeweilige Substanz

In

Tabelle 6 sind die Massenübergänge bzw. exakten Massen der identifizierten Kontaminanten mittels LC-MS/MS dargestellt. Sofern nicht anders angegeben wurden die Substanzen im positiven Modus ionisiert.

Tabelle 6 Massenübergänge und exakte Massen bei der Bestimmung mittels LC-MS/MS.

Substanz	CAS- Nummer	Molare Masse	Massenübergänge
1-Chloro-4-propoxy-9H-thioxanthen-9-on (CPTX)	142770-42-1	304,8	305 → 228, 302 → 263
1-Hydroxycyclohexylphenylketon	947-19-3	204,27	205 → 105, 205 → 187, 205 → 51
1,6-Hexandioldiacrylat (HDDA)	13048-33-4	226,27	227 → 83, 227 → 155
2-Benzyl-2-(dimethylamino)-4-morpholino-butyrophenon	119313-12-1	366,5	367 → 176, 367 → 190
2-(Dimethylamino) ethylbenzoat	2208-05-1	193,26	194 → 72, 194 → 105
2-Ethylhexyl-4-(dimethylamino) benzoat	21245-02-3	277,41	278 → 151, 278 → 166
2-Hydroxy-2-methylpropiofenon	7473-98-5	164,2	165 → 91, 165 → 119
2-Hydroxy-4-(octyloxy) benzophenon	1843-05-6	326,43	327 → 137, 327 → 215
2-Isopropyl-9H-thioxanthen-9-on (ITX)	5495-84-1	254,4	255 → 184, 255 → 213
2-Methyl-4'-(methylthio)-2-morpholinopropiofenon	71868-10-5	279,4	280 → 88, 280 → 117
2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon	24650-42-8	256,3	225 → 105, 225 → 165, 225 → 197, 225 → 77
2,4-Diethyl-9H-thioxanthen-9-on (DETX)	82799-44-8	268,38	269 → 213, 269 → 241
2,4,6-Trimethylbenzoesäure	480-63-7	164,2	165 → 121, 165 → 105
4-Benzoyl-4'-methylidiphenylsulfid	83846-85-9	304,41	305 → 105, 305 → 227
4-Benzoylbiphenyl (4-Phenylbenzophenon)	2128-93-0	258,32	259 → 77, 259 → 105
4-Hydroxybenzophenon	1137-42-4	198,22	199 → 105, 199 → 121
4-Methylbenzophenon	134-84-9	196,25	197 → 77, 197 → 91
4,4'-Bis(diethylamino) benzophenon	90-93-7	324,46	325 → 176, 325 → 133
4,4'-Bis(dimethylamino) benzophenon	90-94-8	268,36	269 → 148, 269 → 77
4-(4-Morpholinyl) benzaldehyd (Abbauprodukt zu Irgacure 379)	1204-86-0	191,23	192 → 120, 192 → 164
4-(4-Morpholinyl) benzoessäure (Abbauprodukt zu Irgacure 379)	7470-38-4	207,23	208 → 164, 208 → 120
alkoxylated pentaerythritol tetraacrylate	51728-26-8	-	609 → 537, 653 → 581
Benzophenon	119-61-9	182,22	183 → 77, 183 → 105
Diester of carboxymethoxybenzophenone and polytetramethyleneglycol	515136-48-8	-	733 → 311, 661 → 311

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie
„Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

Substanz	CAS- Nummer	Molare Masse	Massenübergänge
250			
Diester of carboxymethoxythioxanthone and polytetramethyleneglycol 250	813452-37-8	-	938 → 287, 793 → 287
Diphenyl-(2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphinoxid	75980-60-8	348,38	349 → 119, 349 → 147
Esacure 1001 M	272460-97-6	514	515 → 133, 515 → 139
ethoxyliertes Trimethylpropantriacylat	28961-43-5	-	495 → 99, 495 → 423
Ethyl-(2,4,6-trimethylbenzoyl) phenylphosphinat	84434-11-7	316,33	317 → 119, 317 → 147
Ethyl-4-dimethylaminobenzoat	10287-53-3	193,25	194 → 134, 194 → 151
Irgacure 127 (2-Hydroxy-1-(4-(4-(2-hydroxy-2-methylpropionyl)-benzyl)-phenyl)-2-methyl-1-propanon)	474510-57-1	340,41	341 → 295, 341 → 249, 341 → 91
Irgacure 379 (2-(4-Methylbenzyl)-2-(di-methylamino)-1-(4-morpholinophenyl)-1-butanon)	119344-86-4	380,52	381 → 190, 381 → 308, 381 → 105
Mesitylen-2-carbaldehyd	487-68-3	148,2	149 → 121, 149 → 105
Methyl-2-benzoylbenzoat	606-28-0	240,25	209 → 152, 241 → 209, 241 → 152
N-Methyldiethanolamin (MDEA, PI-Synergist)	105-59-9	119,16	120 → 102, 120 → 58
Pentaerythritol tetraoctanoat	3008-50-2	640,93	658 → 497, 658 → 57
Phenyl-bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphinoxid	162881-26-7	418,46	441 → 147, 482 → 441, 436 → 147, 436 → 119
propoxyliertes Glyceryltriacylat	52408-84-1	428,47	509 → 437, 509 → 365
4-Aminobiphenyl	92-67-1	169,23	170,1 → 153,17
Anilin	62-53-3	93,13	170,1 → 153,17
2-Anisidin	90-04-0	123,15	170,1 → 153,17
2-Chlor-4-methylanilin	615-65-6	141,6	141,8 → 106,08 → 79,2
4,4-Diaminodiphenylether	101-80-4	200,24	201,0 → 108,07 → 80,28
2,4-Dichloranilin	554-00-7	162,02	161,8 → 126,1 → 98,98
2,4-Dimethylanilin	95-68-1	121,18	121,9 → 107 → 105
3,3-Dimethylbenzidin	119-93-7	212,29	212,1 → 196,17 → 180,1
m-Phenylenediamin	108-45-2	108,1	109,0 → 92,22 → 65,14
2-Methyl-5-Nitroanilin	99-55-8	152,15	152,95 → 107,03 → 90,1
4,4-Methylenedianilin	101-77-9	198,26	199,3 → 105,89
2-Naphthylamin	91-59-8	143,19	143,9 → 127,16 → 117,18

Substanz	CAS-Nummer	Molare Masse	Massenübergänge
2,4-Toluenediamin	95-80-7	122,17	122,9 → 108,15 → 79,17
2-Toluidin	95-53-4	107,15	108,0 → 91,06 → 93,07
2,3,4-Trichloranilin	634-67-3	196,46	196,0 → 125,05 → 160,07

4.9.3 HPLC-GC-FID Mineralöl

Die HPLC-GC-Bedingungen zur Bestimmung von Mineralöl (MOSH, MOAH) und Diisopropyl-naphthalinen (DIPN) sind in nachfolgender Tabelle zusammengefasst. Die Methode ist in [8] beschrieben.

Tabelle 7 HPLC-GC Bedingungen zur Bestimmung von Mineralöl (MOSH, MOAH) und DIPN

LC-GC-FID
<ul style="list-style-type: none"> • Gerät: Thermo Scientific Trace GC mit Phoenix 40 Pumpe und TriPlus Autosampler • HPLC-Säule: Kieselgel LiChrospher Si 60, 5 µm 2 x 250 mm (Normalphase) • Gerät: Thermo Scientific Trace GC mit Phoenix 40 Pumpe und TriPlus Autosampler • HPLC-Säule: Kieselgel LiChrospher Si 60, 5 µm 2 x 250 mm (Normalphase) • Injektionsvolumen: 5-90 µL • Mobile Phase (HPLC): A: Hexan; B: Dichlormethan • Fluss: 0,3 mL/min • Gradient: 0 % B → 30 % B in 2 min • Rückspülung der HPLC-Säule: nach MOAH-Fraktion, 9 min mit 0,5 mL/min Dichlormethan • Transferierte Fraktionen: MOSH: 2.0-3.5 min, MOAH 3.8-5.3 min • HPLC-GC Interface: Y-Stück • HPLC-GC Transfer: MOSH: Dampfausgang (140 °C) für 1.65 min geöffnet, Eingangsdruck 95 kPa; MOAH: Dampfausgang (140 °C) für 1.60 min geöffnet, Eingangsdruck 75 kPa • GC-Säule: unbelegte, desaktivierte Vorsäule (7 m x 0,53 mm), 10 m x 0,25 mm x 0,13 µm FD Trennsäule PS-255 • GC-Temperaturprogramm: 55 °C (3.5 min) 20°/min bis 350°C (5 min) • Trägergas: Wasserstoff, 60 kPa konstanter Eingangsdruck

4.9.4 Screening auf unbekannte Substanzen, umfassende Analytik

Die folgende Tabelle fasst die HPLC-GC und GC-MS Bedingungen zur umfassenden Analyse zusammen.

Tabelle 8 HPLC-GC und GC-MS Bedingungen zur umfassenden Analyse von Kartons und Rohstoffen.

HPLC-GC-FID (umfassende Analyse Karton)
<ul style="list-style-type: none"> • Gerät: Thermo Scientific Trace GC mit Phoenix 40 Pumpe und CTC Combi PAL Autosampler • HPLC-Säule: Kieselgel LiChrospher Si 60, 5 µm 2 x 250 mm (Normalphase) • Injektionsvolumen: 20 µL • Transfertechnik: Retention gap mit Zwischenverdampfung in PTV; simultane Lösungsmittelrekondensation in der Vorsäule • Mobile Phase (HPLC): A: Hexan; B: Dichlormethan; C: Methyl-tert.-Butylether (MTBE) • Fluss: 0,3 mL/min • Gradient: siehe Abbildung 27, Kapitel 5.3. • Rückspülung der HPLC-Säule: nach 12 min, zuerst mit 0,5 mL/min MTBE, dann 0,5 mL/min Dichlormethan • Fraktionen: zwischen 2 bis 11 min mit einem Intervall von 1,5 oder 0,75 min • HPLC-GC Interface: PTV-Injektor: Injektorröhrchen gepackt mit deaktivierter Glaswatte, Transfer bei 150 °C splitlos, Desorption bei 250 °C splitlos, Reinigung: 350 °C mit 200 mL/min Splitfluss • HPLC-GC Transfer: Dampfausgang (140 °C) für 1.70-1.85 min geöffnet, Eingangsdruck 55-105 kPa (Bedingungen abhängig von der Eluentenzusammensetzung während des Transfers) • GC-Säule: unbelegte, desaktivierte Vorsäule (7 m x 0,53 mm), 10 m x 0,25 mm x 0,13 µm FD Trennsäule PS-255 • GC-Säulentemperaturprogramm: 50 °C (5 min) 20°/min 350°C (5 min) • Trägergas: Wasserstoff, 60 kPa konstanter Eingangsdruck
GC x GC-ToF-MS (umfassende Analyse Karton, nach HPLC Vortrennung)
<ul style="list-style-type: none"> • Gerät: Thermo Scientific Trace GCxGC mit Almsco BenchTOF-dx • GC-Säulensystem: unbelegte, desaktivierte Vorsäule (1 m x 0,53 mm), • 1. Trennsäule: 20 m x 0,25 mm, PS-255 (0,13 µm Filmdicke) • 2. Trennsäule: 1,5 m x 0,15 mm SOP-50 (symmetrisches phenyl/methyl 1:1 Polysiloxan, 0,075 µm Filmdicke) • Injektionsvolumen: 5-10 µL • Injektionstechnik: splitlose PTV-Einspritzung mit simultaner Lösungsmittelrekondensation in der Vorsäule, Injektorröhrchen gepackt mit deaktivierter Glaswatte • Injektor-Temperaturprogramm: Lösungsmittelverdampfung bei 60 °C splitlos, Desorption bei 280 °C splitlos, Reinigung: 350 °C Splitfluss 200 mL/min • GCxGC Modulation: Cryomodulator mit CO₂, Modulationszeit: 5 s • GC-Säulentemperaturprogramm: 50 °C (5 min) 5°/min bis 300°C (5 min) • Trägergas: Helium, 1.5 ml/min konstanter Fluss • Interface-Temperatur: 280 °C • Quellentemperatur: 280 °C • Scan-Bereich: 35-650 m/z • Scan-Rate: 50 Hz

GC-MS (Screening Rohstoffproben)
<ul style="list-style-type: none"> • Gerät: Thermo Scientific Trace GC mit PolarisQ Ionenfalle und TriPlus Autosampler • Säule: unbelegte, desaktivierte Vorsäule (1 m x 0,53 mm), Trennsäule 15 m x 0,25 mm, PS-255 (0,13 µm Filmdicke) • Injektionsvolumen: 5 µL • Injektionstechnik: on-column • GC-Säulentemperaturprogramm: 65 °C (3 min) 12°/ min bis 350°C (4 min) • Trägergas: Helium, 60 kPa konstanter Eingangsdruck • Interface-Temperatur: 320°C • Quellentemperatur: 200°C • Scan-Bereich: 38 - 1000 m/z

4.9.5 HPLC Konservierungsstoffe

Zur Bestimmung von Konservierungsstoffen wurden folgende Referenzsubstanzen eingesetzt:

5-Chloro-2-Methyl-4-isothiazolinon, 2-Methyl-4-isothiazolinon, 1,2-Benzylisothiazolinon, Salicylsäure, Benzoessäure, Sorbinsäure, para-Hydroxybenzoessäureester (-methyl-, -ethyl-, -propyl-, -butyl-), o-Phenylphenol, Biphenyl, Triclosan.

Tabelle 9 Geräteparameter HPLC zur Bestimmung von Konservierungsstoffen.

HPLC (Konservierungsstoffe)
<ul style="list-style-type: none"> • Gerät: Alliance, Fa. Waters • HPLC-Säule: C 18, 4,6 x 250 mm, 5 µm; z.B. KNAUER Eurospher 100 • Säulentemperatur: 40°C • Injektionsvolumen: 20 µl • Mobile Phase Acetatpuffer, pH 3,9 / Gemisch, Acetonitril - Methanol (2:1 v/v) • Fluss: 1,0 ml/min • Detektion: UV, 235 nm (Isothiazolinone 280 bzw. 320 nm)

4.9.6 HPLC Optische Aufheller

Tabelle 10 Geräteparameter HPLC zur Bestimmung von Optischen Aufhellern.

HPLC (Optische Aufheller)
<ul style="list-style-type: none"> • Gerät: Agilent, Degasser G1322A, BinPump G1312A, ALS G1313A, COLCOM G1316A, UV Detektor G1314A, Fluoreszenzdetektor G1321A • HPLC-Säule: ZIC® - HILIC, 100 x 4,6 mm, 5µm, 200 Å, PEEK HPLC Column • Säulentemperatur: 45°C • Injektionsvolumen: 20 µl • Mobile Phase A 5 mM Ammoniumacetat-Puffer, pH 6,7, B: Acetonitril • Gradient: 0 min 5% A / 95% B; 10 min 30% A / 70% B; 20 min 45% A / 55 % B; bis 25 min 45% A / 55 % B;

anschließend Rekonditionierung der Säule.

- **Fluss:** 0,5 ml/min
- **Detektion:** Fluoreszenz, Ex 350 nm, Em 430 nm

4.9.7 HPLC Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Tabelle 11 HPLC Bedingungen zur Bestimmung von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen.

HPLC (PAK)
<ul style="list-style-type: none"> • Gerät: Agilent, Degasser G1322A, BinPump G1312A, ALS G1313A, COLCOM G1316A, UV Detektor G1314A, Fluoreszenzdetektor G1321A • HPLC-Säule: PAH III, 250 x 3 mm, CS-Chromatographie • Säulentemperatur: 30°C • Injektionsvolumen: 20 µl • Mobile Phase A: Bidestilliertes Wasser, B: Acetonitril • Gradient: 0 min 45% A / 55% B; 15 min 0% A / 100% B; bis 20 min 0% A / 100 % B; 21 min 45% A / 55 % B, bis 31 min 45% A / 55% B; anschließend Rekonditionierung der Säule. • Fluss: 0,5 ml/min • Detektion: Fluoreszenz • Detektion Zeit (Min)/Ex (nm)/Em (nm): 0/218/312; 9,0/220/325; 11,2/250/380; 12,2/260/420; 13,4/270/450; 14,2/270/390; 19,0/260/420; 20,5/290/415; 25,0/248/500

4.9.8 HPLC Bisphenol A

Tabelle 12 HPLC Bedingungen zur Bestimmung von Bisphenol A

HPLC (BPA)
<ul style="list-style-type: none"> • Gerät: Agilent, Degasser G1322A, BinPump G1312A, ALS G1313A, COLCOM G1316A, UV Detektor G1314A, Fluoreszenzdetektor G1321A • HPLC-Säule: Multospher® 120 RP18 HP-5 µm (250 x 3 mm) • Säulentemperatur: 40°C • Injektionsvolumen: 20 µl • Mobile Phase A: Bidestilliertes Wasser, B: Acetonitril • Gradient: 0 min 75% A / 25% B; 60 min 15% A / 85% B; 61 min 0% A / 100 % B; bis 69 min 0% A / 100% B, 70 min 75% A / 25 % B, bis 85 min 75% A / 25% B. • Fluss: 0,5 ml/min • Detektion: Fluoreszenz, Ex 245 nm, Em 305 nm

4.9.9 Elemente

Die sauer aufgeschlossenen Proben wurden mittels ICP-MS oder Flammen-AAS auf ihren Gehalt an Elementen analysiert. Die jeweiligen Bestimmungsgrenzen wurden aus der Untersuchung von Vierfachaufschlüssen auf mindestens fünf Konzentrationsniveaus dotierter (Merck IV) und analog aufgeschlossener Stärkeproben nach DIN 32645 "Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung" [13] berechnet: (Masse des ausgewerteten Isotops, bzw. F-AAS /Konzentrationsbereich [mg/kg] /Bestimmungsgrenze [mg/kg]) Ag: 107/0-0,5/0,05; Al: F-AAS/0-1000/200; As : 75/0-0,5/0,2; B: 11/0-10/2; Ba: 137/0-5/5; Bi: 209/0-0,5/0,1; Cd: 111/0-0,5/0,03; Cr: 53/0-10/2; Co: 59/0-0,5/0,03; Cu: 63/0-10/5; Fe: F-AAS/0-100/20; Ga: 69/0-0,5/0,1; Hg: 202 /0-0,5/0,1; Mn: 55/0-0,5/0,1; Ni: 60/0-0,5/0,1; Mo: 98/0-0,5/0,05; Pb: 208/0-0,5/0,05; Sb: 121/0-0,5/0,1; Se: 82/0-0,5/0,3; Sn: 118/0-2/0,5; Tl: 205/0-0,5/0,02; U: 238/0-0,5/0,03; V: 51/0-0,5/0,05; Zn: 66/0-10/5.

Der Gehalt der Analyten wurde jeweils über externe Kalibrierung mit verdünnten Standardlösungen ermittelt (Merck IV, Best. Nr. 1.11355.0100).

Die Geräte und Messparameter sind in Tabelle 13 aufgelistet.

Tabelle 13 Geräteparameter für Element-Bestimmungen.

Induktiv gekoppeltes Plasma ICP-MS / DRCE
<ul style="list-style-type: none"> • Gerät: ICP-MS / DRCE, Perkin Elmer, Rodgau • Zerstäuber: FAST-Autosampler, ESI, Elemental Scientific, Appleton, Wisconsin; PFA-Zerstäuber (ESI) • Bestimmte Elemente: Ag, As, B, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Tl, U, V, Zn
Atomabsorptionsspektroskopie (AAS), Aluminium, Eisen
<ul style="list-style-type: none"> • Gerät: Flammen-Atomabsorptions-Spektrometer, AAnalyst 100, Perkin Elmer • Anregung: Hohlkathodenlampen, Liumina, Perkin Elmer • Brenngase: Al: Acetylen / Distickstoffoxid, Titan-Schlitzbrenner (53 mm Schlitzlänge), Fe: Acetylen / Luft • Bestimmte Elemente: Al, Fe

5 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

5.1 Identifizierte Substanzen in den Ausgangsstoffen für das Recycling von Altpapier

5.1.1 Screening auf unbekannte Substanzen

Die breite Analyse der in den Ausgangsstoffen enthaltenen Substanzen wurde in zwei unterschiedlichen Verfahren durchgeführt, weil damit eine bessere Abdeckung der Stoffe erreicht werden kann. Das Non-Target-Screening wurde zum einen direkt mittels GC/MS-ToF nach Herstellung eines Hexanextraktes durchgeführt, zum anderen nach Silylierung eines Hexan/Ethanol-Extraktes mittels GC/MS untersucht (siehe 4.7.1), um auch polarere Substanzen wie Carbonsäuren oder Alkohole zu erfassen.

Die interessierende Nachweisgrenze in den Rohstoffen wurde auf 1 mg/kg gelegt, weil die Grenze im fertigen Recyclingkarton 0,1 mg/kg betragen sollte und angenommen wurde, dass die in Einzelkomponenten gefundenen Stoffe im Altpapier-Gemisch mindestens 1:10 verdünnt werden.

Screening der Ausgangsstoffe nach Silylierung mittels GC-MS

Das GC-MS-Verfahren mit Silylierung ging von einem Extrakt mit Hexan/Ethanol 1:1 (über Nacht bei Raumtemperatur) aus, weil für diese Lösungsmittelmischung besonders günstige Eigenschaften gefunden wurden [10]:

- Ethanol quillt Papier- und Kartonstrukturen und öffnet damit Partikel, die mit Hexan nicht zugänglich sind.
- Vollständige Extraktion der MOSH und MOAH im Molekularmassenbereich, der für einen Gasphasentransfer ins Lebensmittel von Interesse ist.
- Rasch abnehmende Extraktion für langkettige Kohlenwasserstoffe, wie sie in Hotmelt-Klebern und Wachsen vorkommen. Diese schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffe stören die GC-Analytik empfindlich.
- Ethanol extrahiert auch polare Verbindungen vollständig.

Diese Extrakte wurden stark eingeeengt, dann mit Pyridin versetzt, um anschließend das Ethanol vollständig zu verdampfen. Damit ließen sich Verluste flüchtiger Komponenten vermeiden. Schließlich wurde das Silylierungsreagenz BSTFA *N,O*-Bis(trimethylsilyl)trifluoracetamid zugegeben, damit auch die polaren Substanzen GC-gängig wurden. Diese silylierten Extrakte wurden auf einer Dimethylpolysiloxan-Phase mittels GC-MS analysiert (EI, Scan-Mode).

Da für polare Verbindungen keine obere Begrenzung der Molekularmasse für einen Übergang über die Gasphase ins Lebensmittel bekannt ist, wurde näherungsweise die Retentionszeit des n-Alkans C_{24} als Grenze angenommen. Über einer weitgehend apolaren stationären Phase sollte der Dampfdruck polarer Verbindungen höher sein als über polarerem Karton. Zudem waren die meisten polaren Stoffe silyliert, also flüchtiger als die ursprünglichen Substanzen. Umgekehrt ist zu erwarten, dass einige der vor n- C_{24} eluierten polaren Substanzen zu wenig flüchtig sind, um über die Gasphase in ein Lebensmittel übergehen zu können.

Für alle vor n- C_{24} eluierten Signale wurden Massenspektren aufgenommen und mit gespeicherten Spektren (Datenbank) verglichen, wodurch die Mehrzahl der Substanzen identifiziert werden konnten. Die gefundenen Substanzen wurden über interne Standards quantifiziert, wobei keine Korrektur für den MS-Response vorgenommen wurde. Die Daten könnten also bis zu einem Faktor 2 von den tatsächlichen Gehalten abweichen.

Die vollständigen Daten zum GC-MS Screening nach Silylierung sind in Anlage 1a zu diesem Bericht zusammengestellt. Abbildung 1 bis Abbildung 7 veranschaulichen die erhaltenen Daten. Für die verschiedenen Klassen von Ausgangsmaterialien sind die gefundenen Substanzen in der x-Achse aufgelistet; ihre Konzentration ist in der y-Achse aufgetragen. Die verschiedenen Proben sind auf der x-Achse nebeneinander angeordnet. Viele hohe Säulen über einer Substanz bedeuten also ein Vorkommen in vielen Proben und in hohen Mengen. Gewisse Substanzen wurden nur in einer Probe beobachtet, dürften also in einer Pulpe nur in relativ geringer Menge auftreten. Dies kommt dadurch zum Ausdruck, dass über der Substanz nur eine einzige Säule steht.

Direktes Screening der Ausgangsstoffe mittels GC-MS/ToF

Bei dem direkten Screeningverfahren wurden die Ausgangsstoffe mit Hexan extrahiert, der Extrakt schonend auf ein kleines Volumen eingedampft und mittels GC/MS-ToF auf einer apolaren Säule analysiert. Durch Deconvolution-Algorithmen in der Auswertesoftware ist es mit diesem Gerät möglich, auch in einem stark überlagerten „Peakwald“, wie es z.B. bei Zeitungsextrakten der Fall ist, Substanz-peaks und ein sauberes Massenspektrum aus dem Untergrund herauszurechnen. Anschließend wurden die Massenspektren mit kommerziell erhältlichen Spektrenbibliotheken verglichen. Die Semiquantifizierung erfolgte mittels Responsevergleich zu einem deuterierten internen Standard. Hierbei wurden allerdings keine Werte angegeben, sondern nur Substanzen aufgeführt, bei denen die halbquantitative Abschätzung Werte über 1 mg/kg ergab. In Anlage 1b zu diesem Bericht sind nur diejenigen mit GC/MS-ToF identifizierten Substanzen aufgeführt, die nicht bereits bei dem oben beschriebenen ersten Verfahren mit Silylierung erkannt wurden.

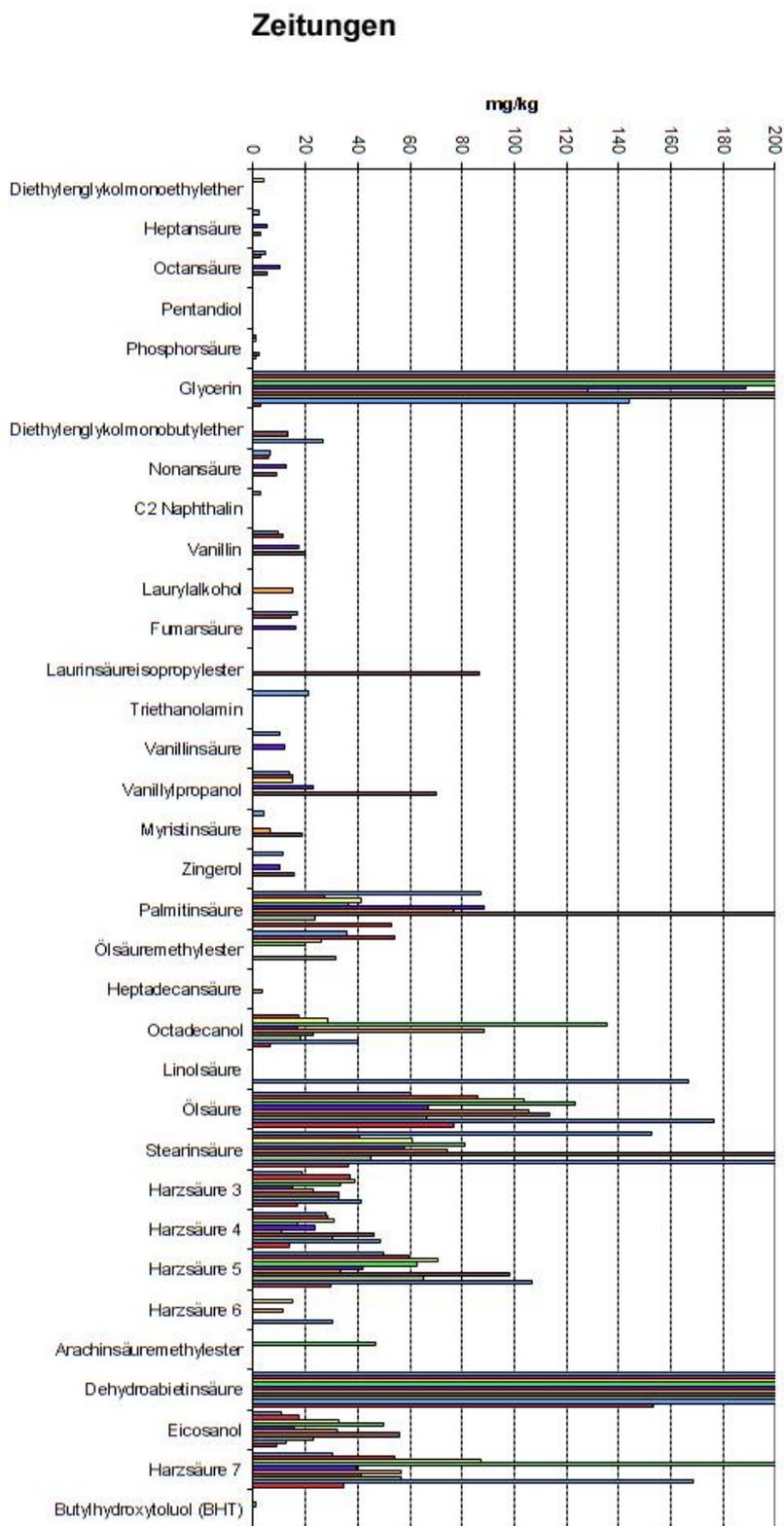


Abbildung 1 Semi-quantitative Screening-Ergebnisse mittels GC-MS in Zeitungen.

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie
 „Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

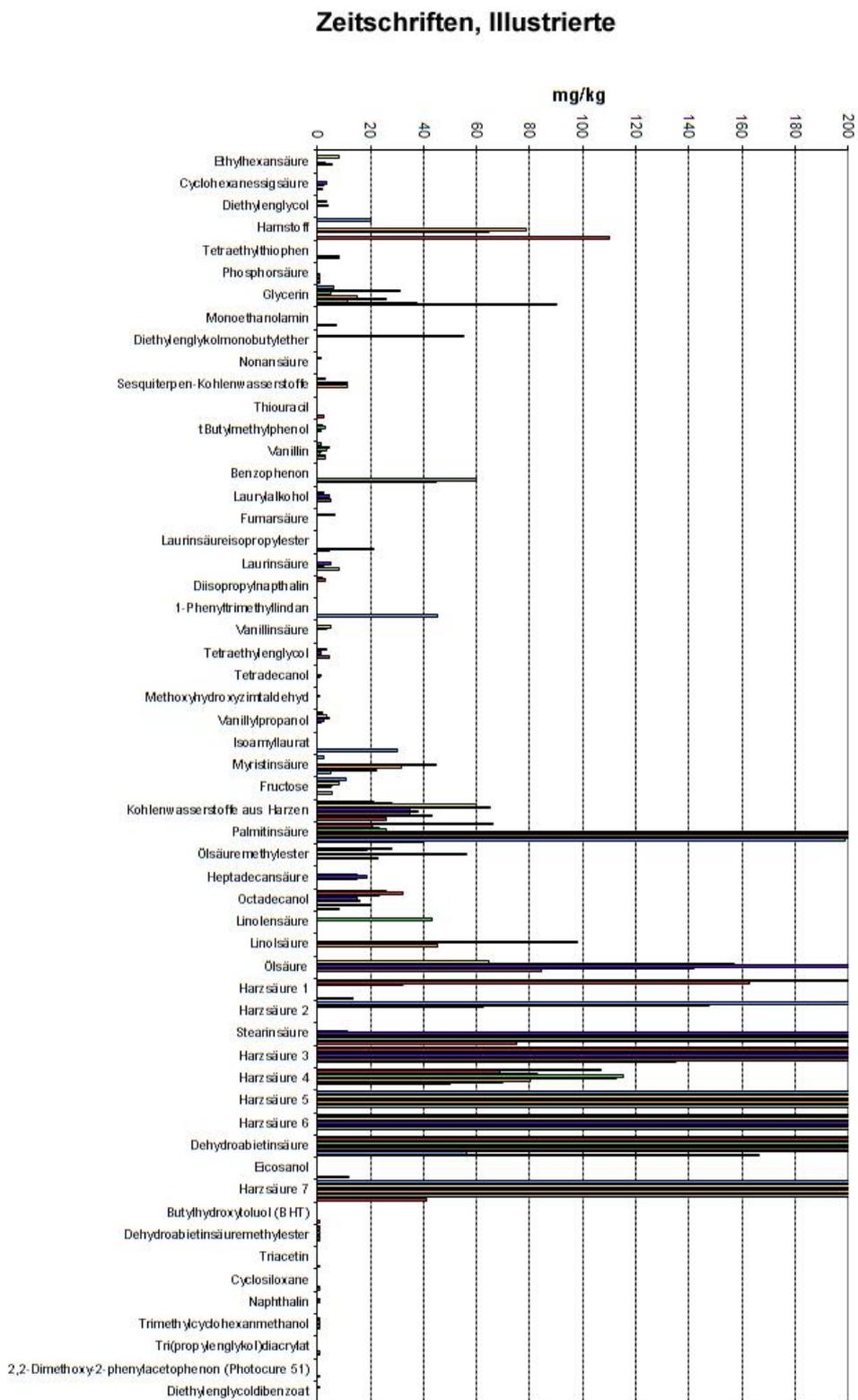


Abbildung 2 Semi-quantitative Screening Ergebnisse mittels GC-MS in Zeitschriften und Illustrierten.

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie
 „Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

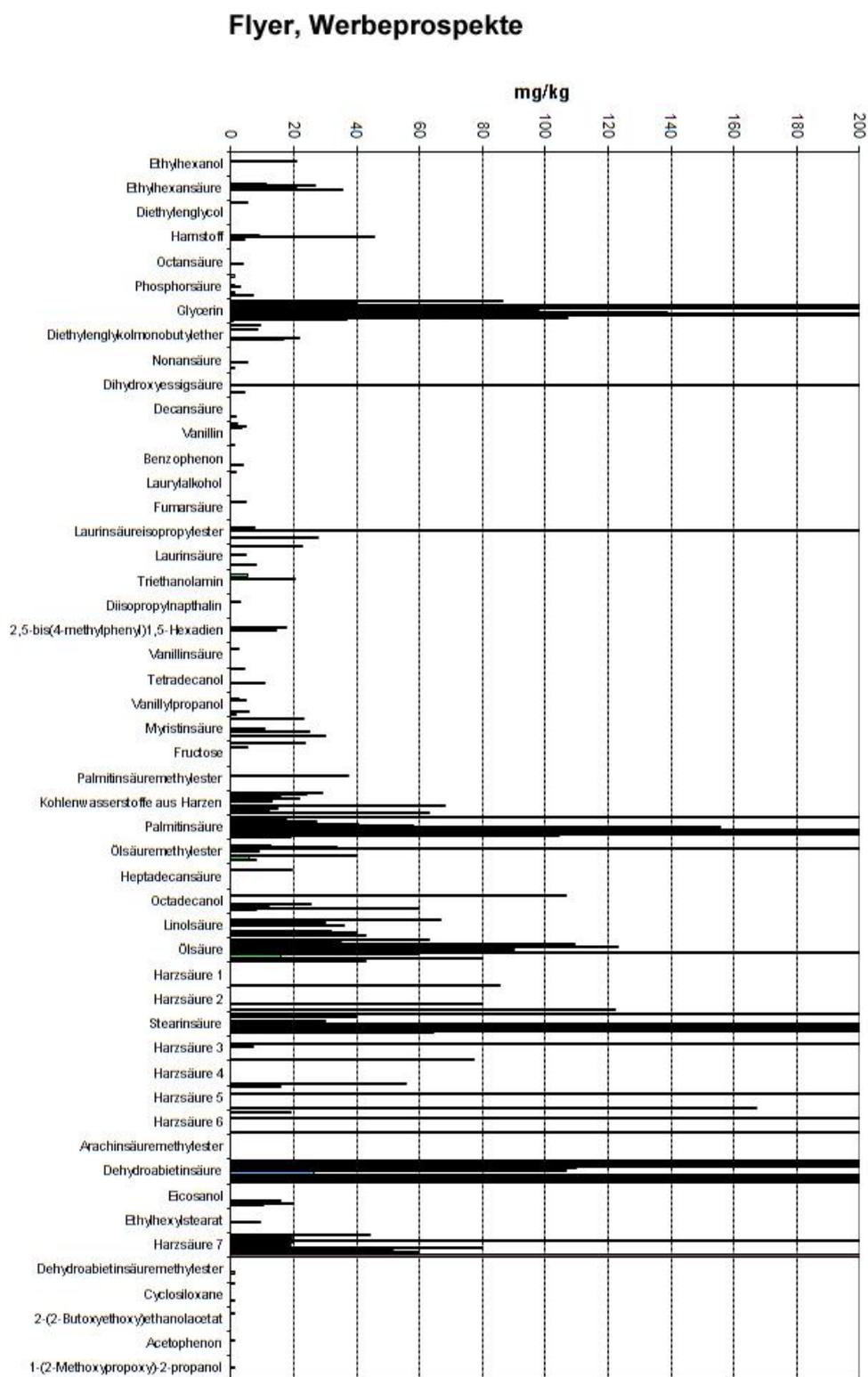


Abbildung 3 Semi-quantitative Screening-Ergebnisse mittels GC-MS in Flyern und Werbeprospekten.

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie
 „Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

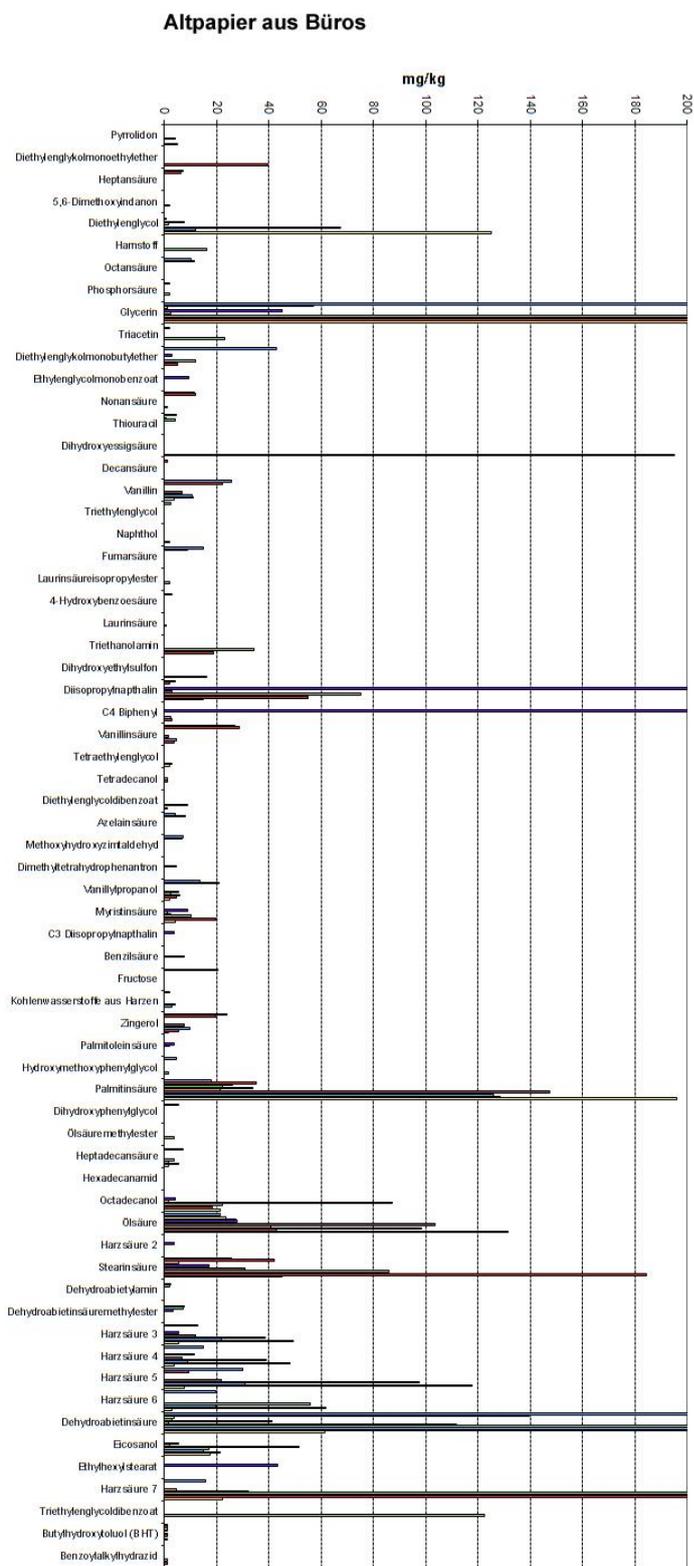


Abbildung 4 Semi-quantitative Screening-Ergebnisse mittels GC-MS in gemischtem Altpapier aus Büros.

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie
 „Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

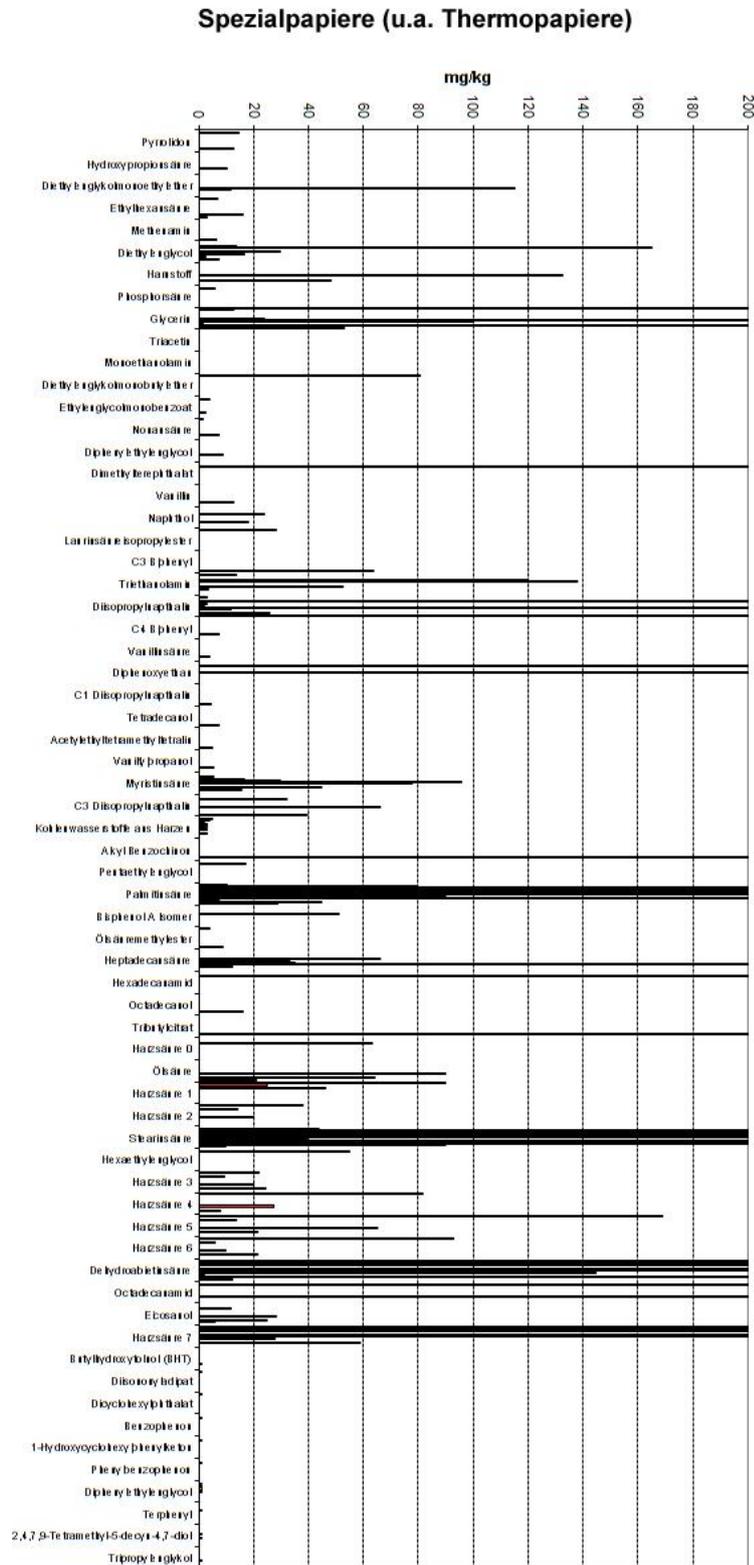


Abbildung 5 Semi-quantitative Screening-Ergebnisse mittels GC-MS in Spezialpapieren (u.a. Thermopapiere).

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie
 „Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

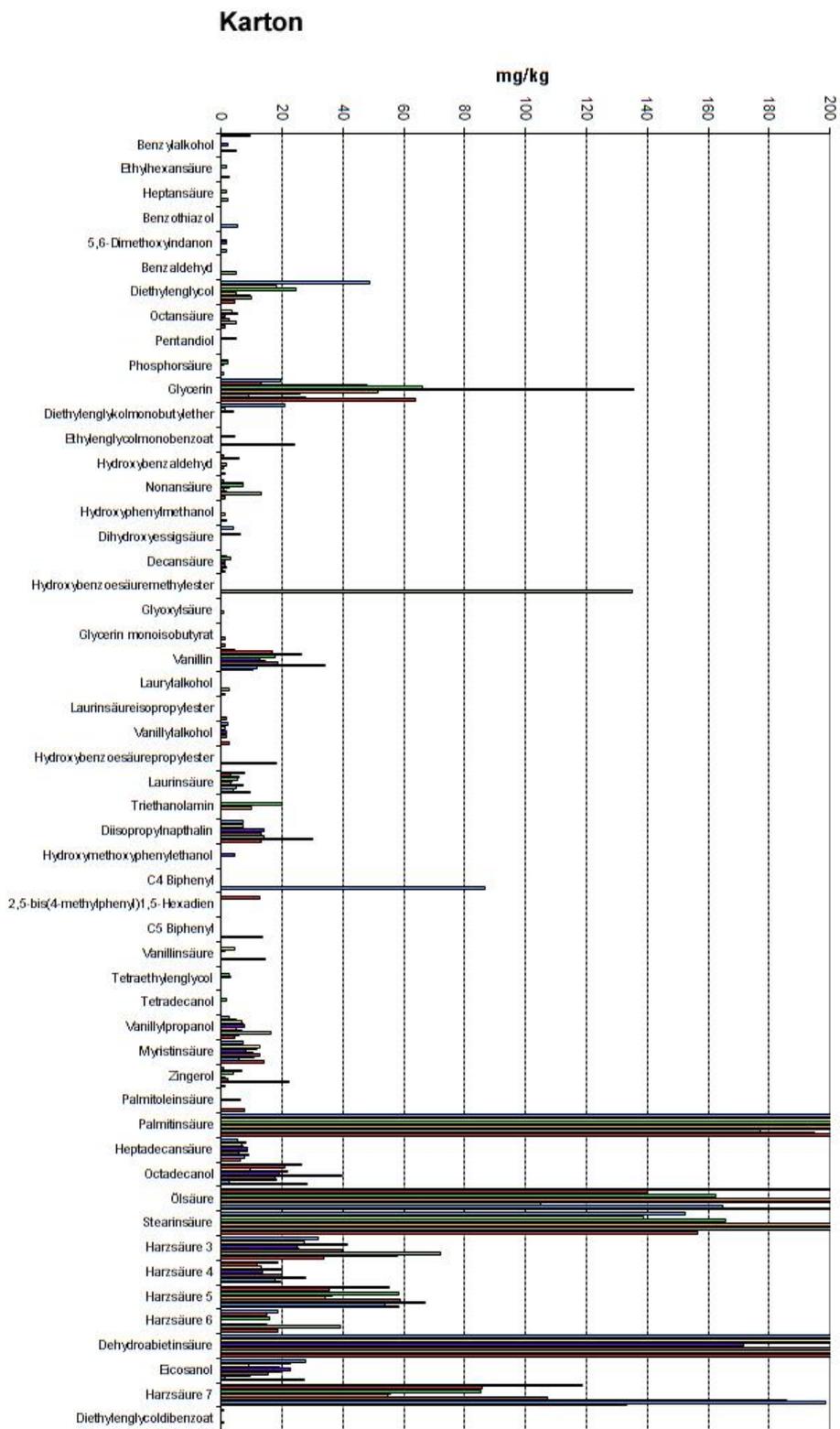


Abbildung 6 Semi-quantitative Screening-Ergebnisse mittels GC-MS in Kartons.

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie
 „Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

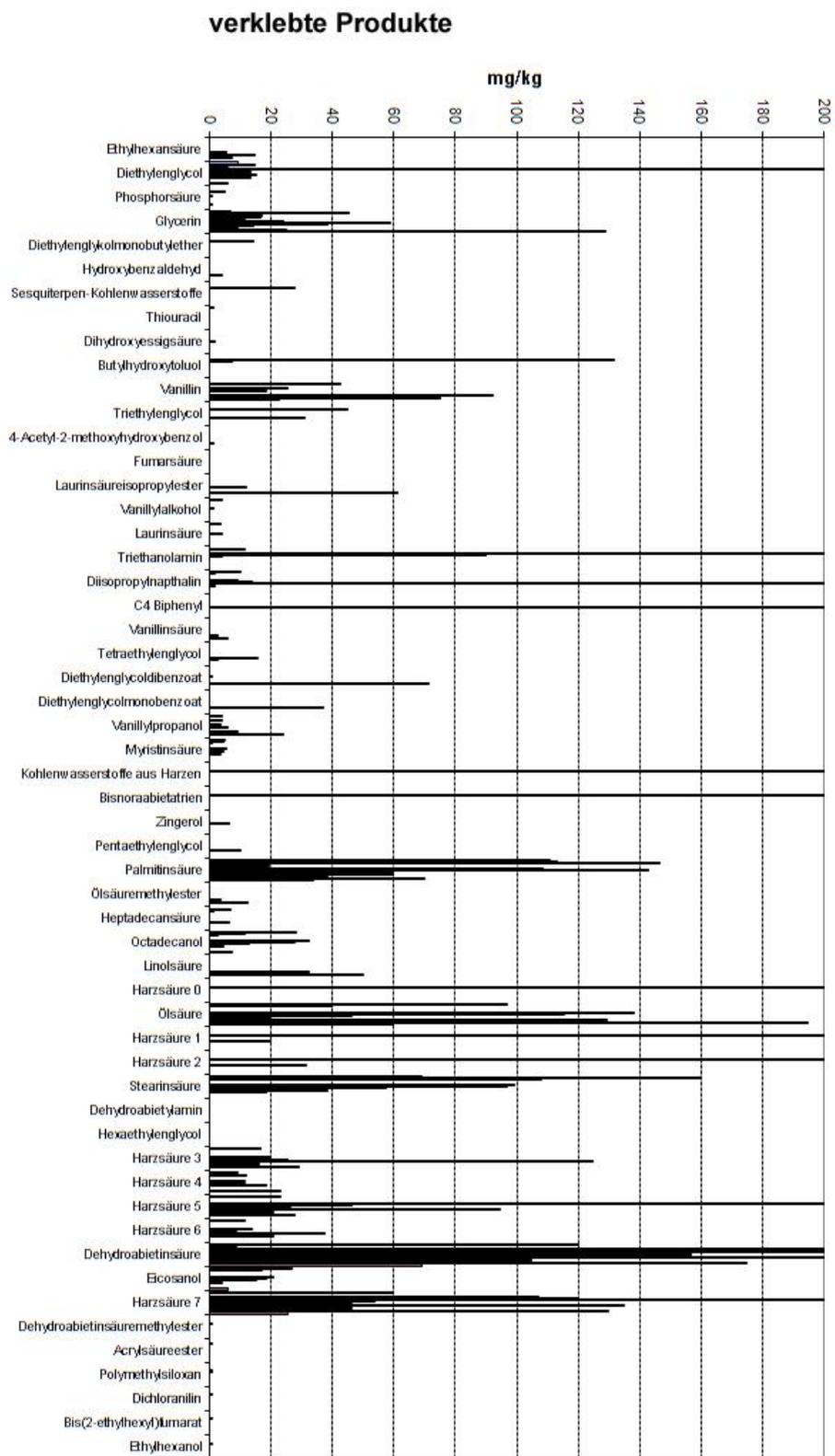


Abbildung 7 Semi-quantitative Screening-Ergebnisse mittels GC-MS in verklebten Produkten.

Erkenntnisse aus dem Screening der Ausgangsstoffe

Neben den durch spezifische Einzelmethoden (siehe Target-Analytik, Abschnitte 5.1.2 ff.) bereits bestimmten und dort diskutierten Stoffen, wurden in den Extrakten der Rohstoffproben mittels Screeningmethoden zusammenfassend vor allem die folgenden Substanzklassen in Konzentrationen über 1 mg/kg Material identifiziert:

- 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 komplexen Chromatogramme zeugten von einer enormen Substanzvielfalt, die nicht bis zum letzten detektierbaren Signal aufklärbar sind.

5.1.2 Target-Analytik in Rohstoffproben: Einleitung

Bereits zu Beginn des Projektes war klar, dass in den Ausgangsmaterialien eine Vielzahl von bereits bekannten, unerwünschten Stoffen enthalten sein können. Allerdings waren die zu erwartenden Konzentrationen und der Verbreitungsgrad dieser Stoffe weitgehend unbekannt. Die durchgeführte Literaturrecherche ergab keine wesentlichen Erkenntnisse zu neuen unerwünschten Stoffe, die nicht bereits zu Beginn des Projektes bekannt gewesen wären (siehe Anlage 9). Deshalb fokussierte sich die Target-Analytik auf die folgenden Stoffe/Stoffklassen:

- Summe der gesättigten Kohlenwasserstoffe aus Mineralölen (hier bezeichnet als „MOSH“, mineral oil saturated hydrocarbons) analysiert mittels on-line HPLC-GC-FID und getrennt in Molekularmassenbereiche. Herkunft: vor allem aus Druckfarben, z.B. von Zeitungen, Klebstoffen sowie Entschäumern und Retentionsmitteln bei der Papierherstellung.
- Summe aller (weitgehend alkylierten) Aromaten mineralischen Ursprungs (hier bezeichnet als „MOAH“, mineraloil aromatic hydrocarbons) mittels on-line HPLC-GC-FID; Herkunft: Mineralöle wie unter MOSH genannt
- Photoinitiatoren (auch Michler`s Keton) und weitere Druckfarbenbestandteile (z.B. druckfarbenspezifische Weichmacher, Verunreinigungen von Pigmenten)
- Weichmacher (z.B. DIBP und andere Phthalate, Phosphorsäureester, usw.), z.B. aus Klebstoffen
- Aromatische Amine (Verunreinigung von Tinten, Hydrolysate isocyanatbasierter Kleber)
- Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (Verunreinigungen von Industrieruß als Bestandteil von „Druckerschwärze“)
- Bisphenol A (u.a. Bestandteil von Thermopapieren)
- Bis(2-ethylhexyl)maleat (DEHM), nicht umgesetzter Ausgangsstoff von Di(2-Ethylhexyl) Sulfosuccinat, das als Emulgator in wasserbasierten Lacken und Firnissen verwendet wird
- Lösemittel, darunter DIPN (aus Durchschreibepapieren)
- Optische Aufheller
- Konservierungsmittel (Herkunft: Prozesschemikalien für die Papierherstellung)
- Weitere Bestandteile von Thermopapieren (u.a. 2-(Phenylmethoxy)-naphthalin, 4-Benzylbiphenyl)
- Anorganische Bestandteile (Schwermetalle und Metalloide), Analyse mittels ICP/MS

Damit war gewährleistet, dass u.a. die gegenwärtig bekannten und in der Literatur beschriebenen relevanten Kontaminanten (vgl. u.a. BIOSAFEPAPER Projekt [3, 14, 15]) sicher erfasst wurden. Die detaillierten Ergebnisse aller Target-Analysen in den Rohstoffen sind in Anlage 2 (a-g) aufgeführt. Die Ergebnisse der einzelnen Substanzen werden im folgenden diskutiert (siehe Kapitel 5.1.3 bis 5.1.14).

5.1.3 Mineralöl (MOSH, MOAH)

Die Gehalte an gesättigten Mineralölkohlenwasserstoffen (MOSH) und aromatischen Mineralölkohlenwasserstoffen (MOAH) in den analysierten Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Recyclingkarton sind in Abbildung 8 und Abbildung 9 dargestellt. Die Werte beziehen sich auf Kohlenwasserstoffe, die in der GC bis zum n-Alkan C₂₄ eluiert werden, da gezeigt wurde, dass nur Kohlenwasserstoffe bis zur dieser Molekularmasse namhaft durch die Gasphase in die Lebensmittel migrieren.

Zeitungen sind durchweg sehr hoch mit MOSH <C₂₄ (bis ca. 8.000 mg/kg) und MOAH (bis ca. 1.600 mg/kg) belastet, wohingegen Zeitschriften um den Faktor 20 niedrigere Gehalte aufweisen. Dies liegt vor allem an der verwendeten Drucktechnologie: Während Zeitungen im cold-off-set-Prozess gedruckt werden, bei dem die Druckfarbe durch „Wegschlagen“ des Mineralöls in die Papiermatrix „trocknet“, werden Zeitschriften meistens im heat-set-Verfahren hergestellt. Hierbei wird in der Rollenoffset-Druckmaschine eine thermische Trocknung nachgeschaltet, bei der das Lösungsmittel weitestgehend verdampft. Die inhomogenen Gehalte an MOSH und MOAH bei den Flyern und Werbefrospekten erklären sich durch die verschiedenen verwendeten Drucktechnologien. Während bei den Büroabfällen und Spezialpapieren ebenfalls starke Schwankungen zu verzeichnen sind, enthalten Kartons und verklebte Produkte MOSH und MOAH auf relativ konstantem Niveau (90 - 556 mg/kg für die MOSH).

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.

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie
 „Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

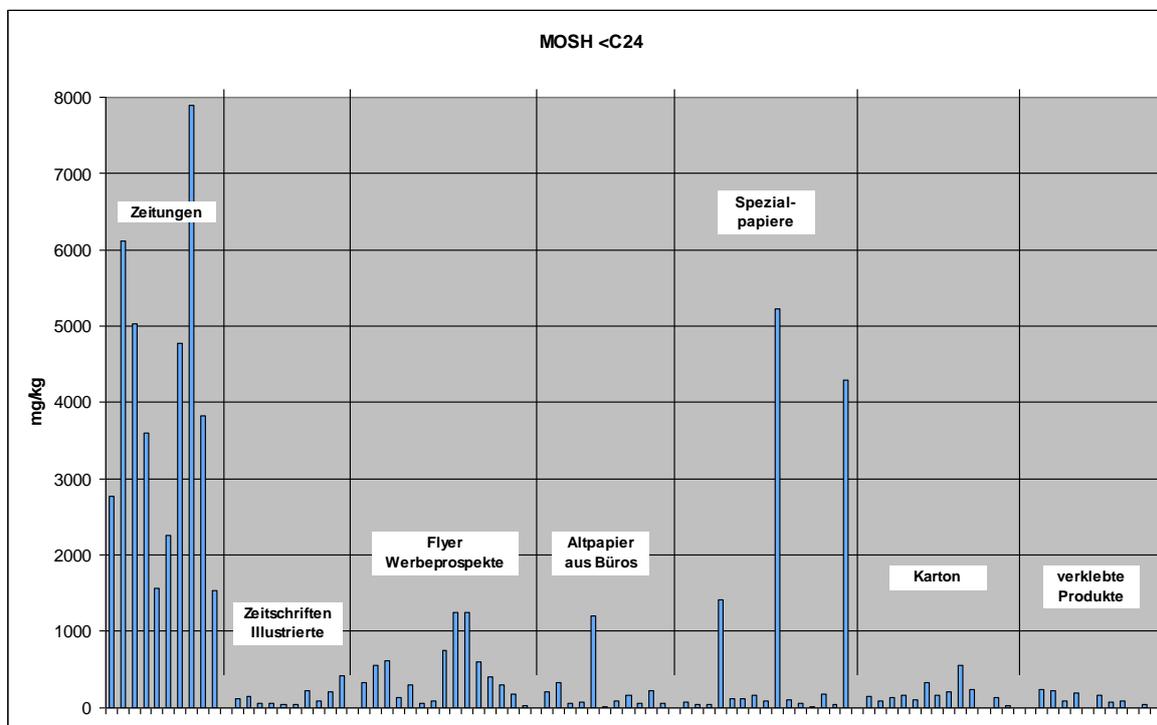


Abbildung 8 Gehalte an gesättigten Mineralöl-Kohlenwasserstoffen < n-C₂₄ (mineral oil saturated hydrocarbons, MOSH) in Ausgangsstoffen für das Recycling.

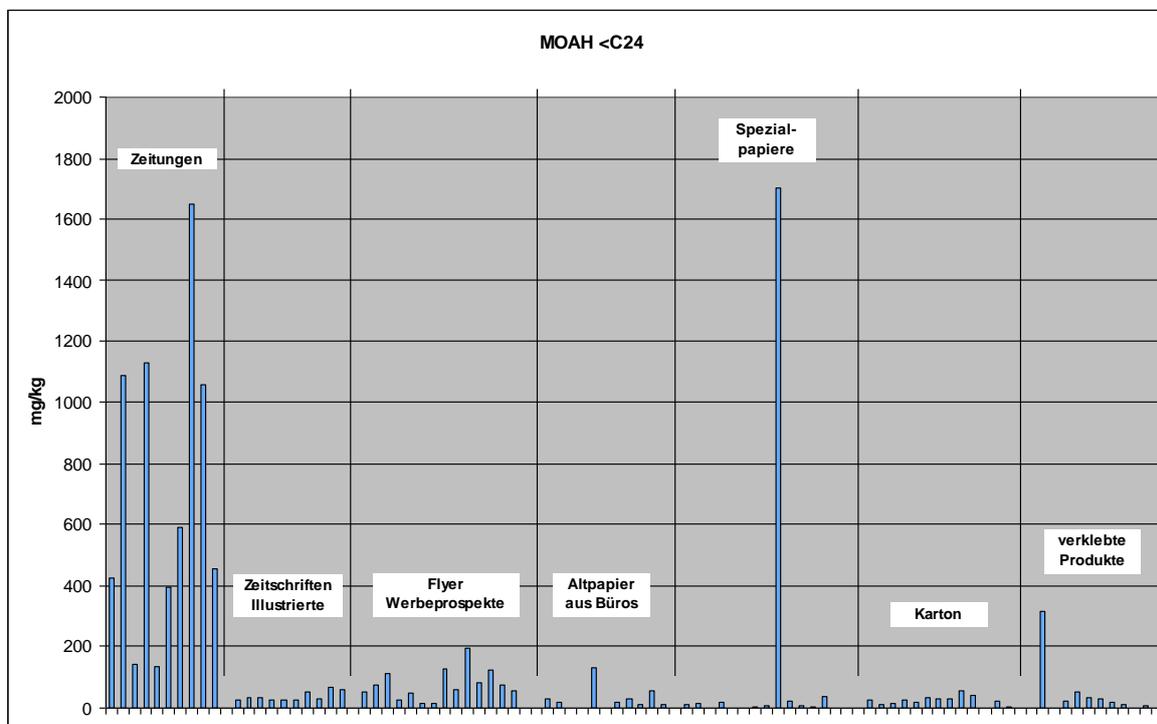


Abbildung 9 Gehalte an aromatischen Mineralöl-Kohlenwasserstoffen < n-C₂₄ (mineral oil aromatic hydrocarbons, MOAH) in Ausgangsstoffen für das Recycling

5.1.4 Diisopropyl-naphthaline (DIPN)

Diisopropyl-naphthaline (DIPN) werden vor allem in Durchschlagpapieren (carbonless copy paper) eingesetzt (ersetzte das früher verwendete PCB). Die detaillierten Messwerte sind in Anlage 2a zu diesem Bericht aufgeführt.

Die Konzentrationen in Papieren lagen meistens im Bereich der jeweiligen Nachweisgrenze (z.B. Zeitungen <10 mg/kg, Werbeprospekte <1 mg/kg, Details siehe Anlage 2a). Sehr viel höhere Werte wurden erwartungsgemäß in den drei analysierten Durchschlagpapieren gefunden: 2.200-8.000 mg/kg. Der Büroabfall 4 enthielt einen größeren Anteil an Formularen, was die DIPN-Konzentration von 1.400 mg/kg erklärt. Ein geringer Anteil von Durchschlagpapieren in den Büroabfällen bzw. die Verwendung von Recyclingpapier in manchen Firmen können eine Erklärung für die beobachteten Konzentrationen von 40-75 mg/kg sein.

5.1.5 Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Alle 85 Rohstoffproben wurden hinsichtlich ihres Gehaltes an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) untersucht. Im Unterschied zu den MOAH handelt es sich hier weitgehend um nicht oder wenig alkylierte aromatische Substanzen. Hierbei wurden die 16 gemäß US-Environmental Protection Agency für die Umwelt bedeutenden PAK (sogenannte "EPA-PAK") analysiert. Zeitungen (mittlerer PAK-Gehalt 2,6 mg/kg Papier) und in geringerem Maße auch Zeitschriften und Illustrierte (Durchschnitt 0,8 mg/kg Papier) konnten als Haupteintragsquelle von EPA-PAK in den Recyclingprozess identifiziert werden (siehe Abbildung 10). Grund dafür ist wahrscheinlich die Verwendung des Schwarzpigments „Carbon Black“ in Offset-Druckfarben für Zeitungen und z.T. auch Zeitschriften. Dieses Schwarzpigment wird aus Industrierußen gewonnen, die zwar in Hinsicht auf PAK-Gehalte optimiert sind, diese aber trotzdem noch enthalten.

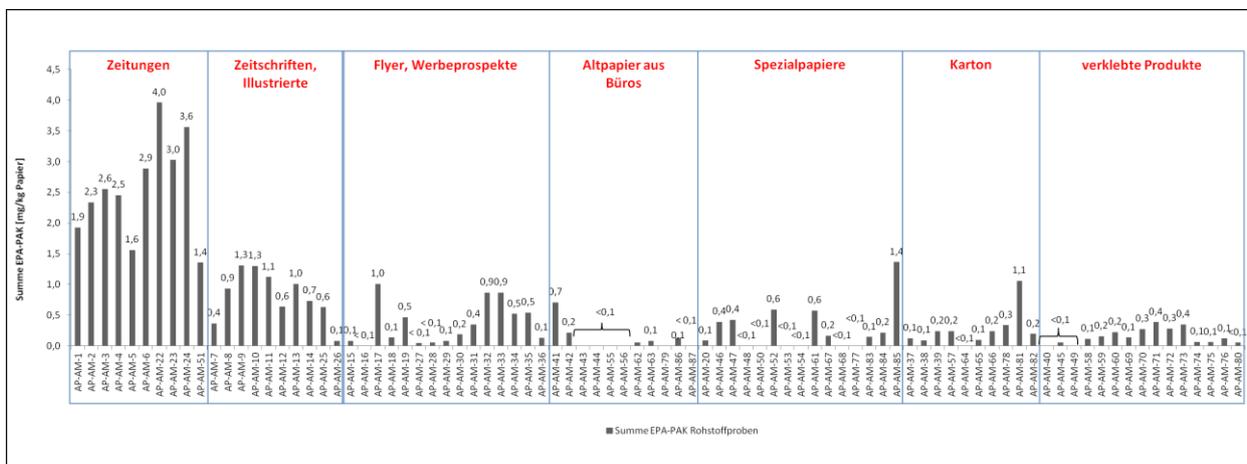


Abbildung 10 Gesamtübersicht der 85 Rohstoffproben und deren Gesamtgehalt an EPA-PAK in mg/kg.

Die Proben der Kategorien Altpapier aus Büros, Spezialpapiere, Kartons und verklebte Produkte tragen mit ihren EPA-PAK-Gesamtgehalten von im Mittel 0,2 mg/kg Papier kaum zu einer Kontamination in den Recyclingprozess bei.

In den Rohstoffproben wurden lediglich 9 der 16 EPA-PAK identifiziert. Neben den „leichten PAK“, wie Naphthalin, Fluoren, Phenanthren und Pyren (3 und 4 Ringe), konnten auch Vertreter der „schweren PAK“ wie Benzo[k]fluoranthen und Benzo[g,h,i]perylen (5 und mehr Ringe) identifiziert werden. In den Recyclingkartonproben (siehe Abschnitt 5.3.3) war kein Naphthalin und bis auf eine Ausnahme auch kein Fluoren mehr nachweisbar, so dass vermutet werden kann, dass diese PAK mit den geringsten Siedepunkten durch den Recyclingprozess ausgetragen werden. In Abbildung 11 sind die Einzelgehälter dieser 9 EPA-PAK der Kategorien Zeitungen, Zeitschriften & Illustrierte sowie Flyer & Werbeprospekte zusammengefasst.

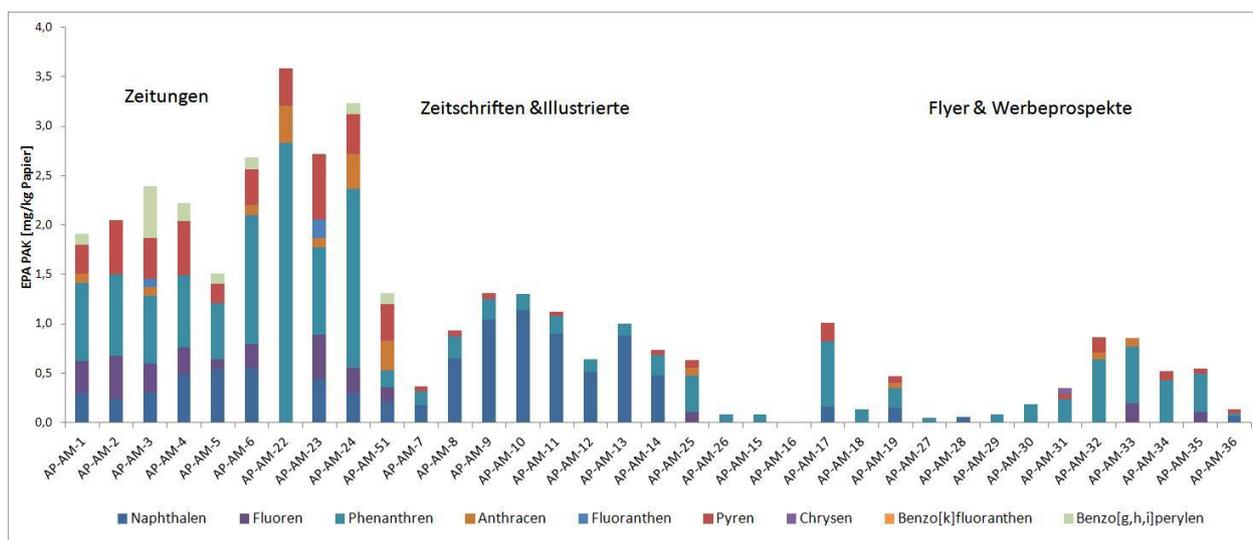


Abbildung 11 Gehalt der 9 identifizierten EPA-PAK in Zeitungen, Zeitschriften & Illustrierten, Flyer & Werbeprospekten.

Die Zeitungen weisen die größte Vielfalt an EPA-PAK auf, während in den Zeitschriften hauptsächlich Naphthalin, Phenanthren und Pyren enthalten waren, was auf die Verwendung unterschiedlicher Druckfarben für Zeitungen und für Hochglanzmagazine schließen lässt. Naphthalin und Phenanthren sind in fast allen Proben zu hohen Anteilen enthalten und stellen somit die Hauptvertreter der EPA-PAK im Recyclingprozess dar. Da Werbeprospekte zum Teil den Charakter einer Zeitung haben, wiederholt sich das für die Zeitungen beschriebene Muster in dieser Gruppe. Die niedrigeren Gehalte sind durch teilweise Zugabe von Frischfasern bzw. gänzliche Verwendung von Frischfasern zur Herstellung der Papiere zu erklären.

Unter den 9 identifizierten EPA-PAK befinden sich auch 3, die als genotoxisch bewertet wurden und zu den 8 PAK gehören, welche die EFSA als Indikatoren für eine PAK Belastung ausgewählt hat: Chrysen, Benzo[k]fluoranthen und Benzo[g,h,i]perylen (EFSA, 2008 [16]). Während Benzo[g,h,i]perylen in vielen

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie

„Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

Zeitungsproben nachweisbar war, gab es in den anderen Rohstoffkategorien nur sporadische Befunde dieser 3 PAK (Abbildung 12). Fast alle Werte liegen nahe der Bestimmungsgrenze von 0,04 mg/kg

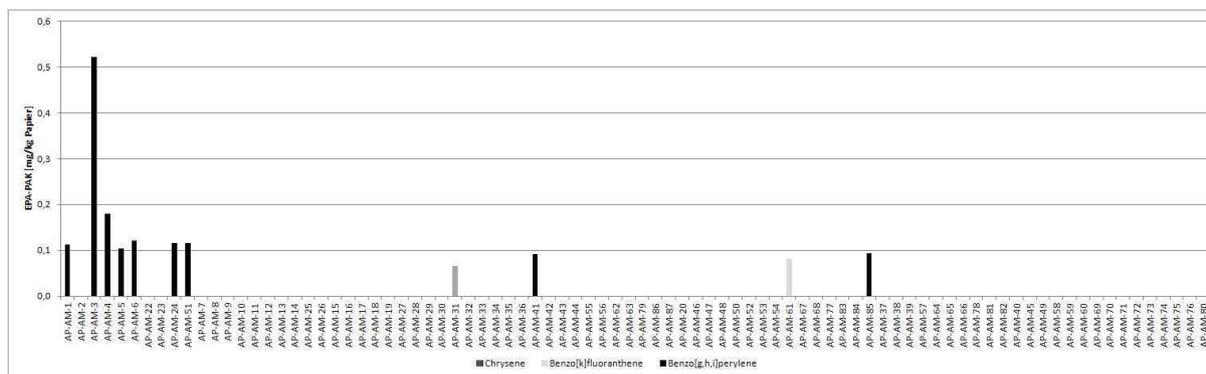


Abbildung 12 Gehalte genotoxischer EPA-PAK in den 85 untersuchten Rohstoffproben in mg/kg.

5.1.6 Bisphenol A

Die Ergebnisse zu Bisphenol A in Rohstoffen sind in Abbildung 13 und Abbildung 14 dargestellt.

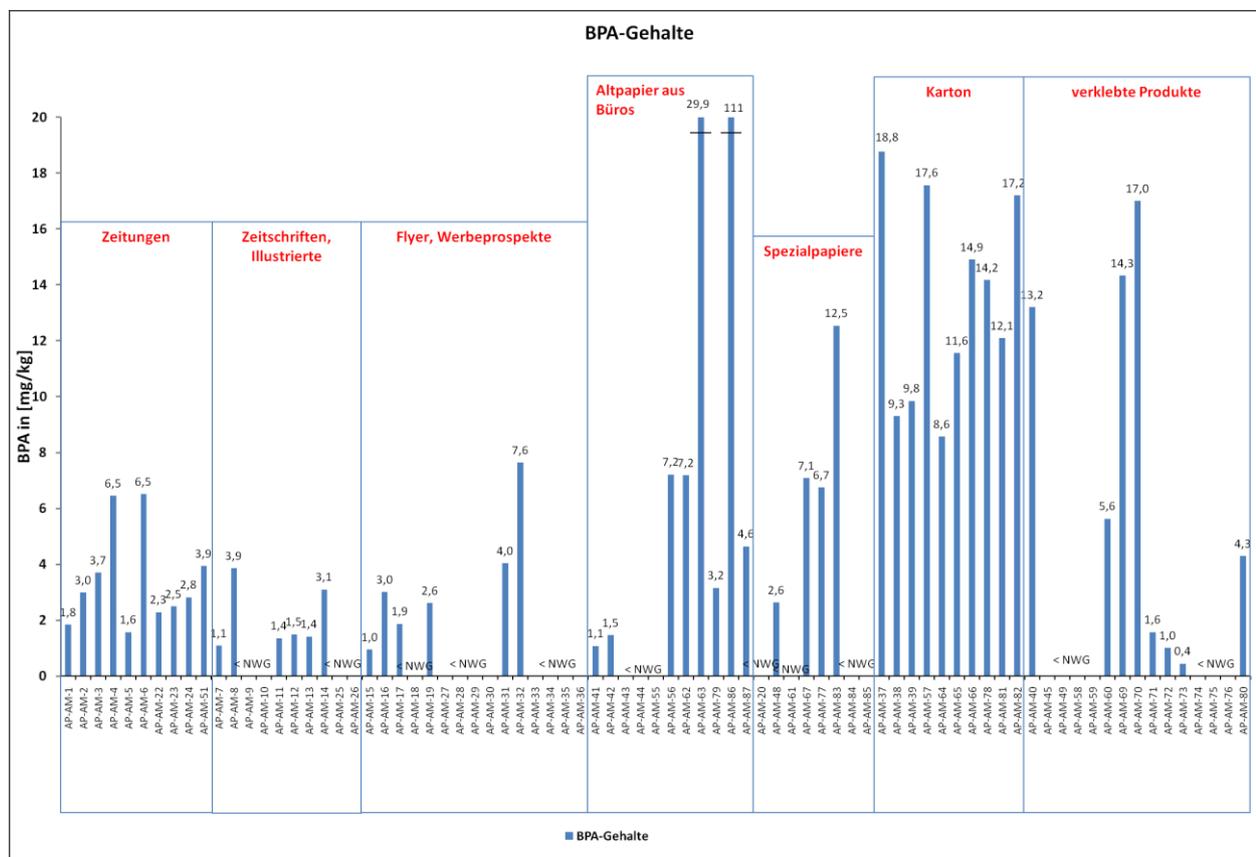


Abbildung 13 Bisphenol-A Gehalte in Rohstoffproben.

Die Ergebnisse für die Kartons zeigen eine relativ homogene Verteilung der BPA-Werte von 9-19 mg/kg. Zeitungspapier (weitgehend aus Recyclingmaterial) weist eine Grundbelastung auf, die im Durchschnitt nur 1/3 der Belastung von Kartonagen ausmacht. Die anderen Rohmaterialien weisen je nach Herkunft stark schwankende Gehalte von BPA auf. Als wichtigste Eintragsquelle für BPA in den Recyclingprozess wurden Thermodruckerpapiere (z.B. Kassenbons) bestätigt. Diese sind zwar mengenmäßig nur in einem kleinen Prozentsatz in den Rohstoffen vertreten, wiesen aber BPA-Gehalte bis über 17.000 mg/kg auf, wie die nachfolgende Abbildung 14 zeigt:

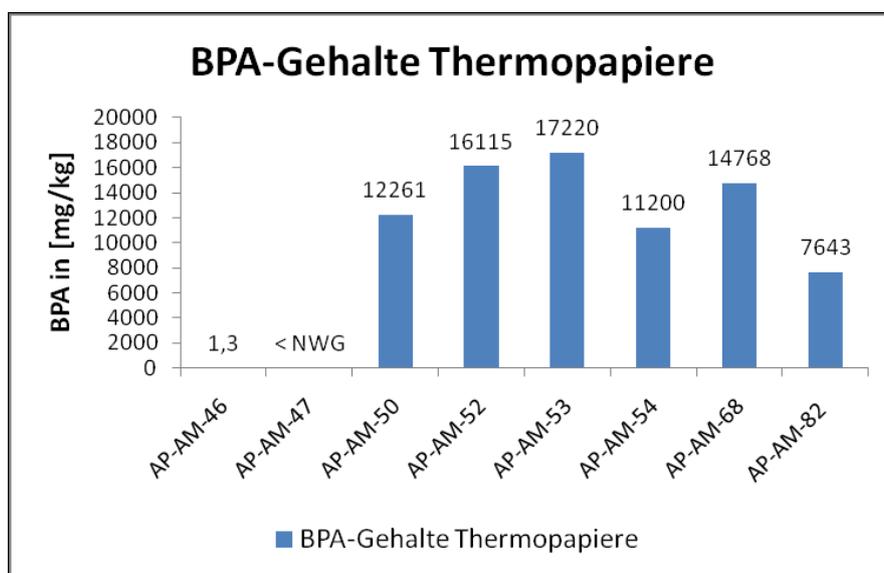


Abbildung 14 Bisphenol-A Gehalte in Thermopapieren.

5.1.7 Optische Aufheller

Optische Aufheller können sowohl der Papiermasse als auch dem ‚Strich‘ zugemischt werden. Sie sind in Recyclingfaser vorhanden und können visuell durch Betrachtung unter UV-Licht als Nachweis der Verwendung von Recyclingfasern in einem Papier-Produkt dienen (typisches Verteilungsmuster von Spots im Papier).

Die Quantifizierung der optischen Aufheller in den 85 untersuchten Rohstoffproben erfolgte als Summenparameter der Stilbensulfonsäurederivate, die nach der Anzahl der Sulfonsäuregruppen im Molekül (2, 4 und 6 Sulfonsäuregruppen) unterschieden werden. Die Summe ist angegeben als Äquivalentgehalt berechnet zum jeweiligen Stilbensulfonsäurestandard, mit dem kalibriert wurde. Dabei wurde für die Substanzen mit 2 Sulfonsäuregruppen (nachstehend Disulfonsäurestilben genannt) in der HPLC (siehe Abschnitt 4.9.6) eine Retentionszeit von 8 bis 10,5 min, für Substanzen mit 4 Sulfonsäuregruppen (nachstehend Tetrasulfonsäurestilben genannt) eine Retentionszeit von 14 bis 15,5 min und für Substanzen mit 6 Sulfonsäuregruppen (nachfolgend Hexasulfonsäurestilben genannt) eine Retentionszeit von größer 18 min im Chromatogramm festgelegt. In Ermangelung geeigneter Standards wurden gleiche Fluoreszenzeigenschaften aller zu einer Stilbentyp-Gruppe gehörenden optischen Aufheller postuliert. Die Kalibrierung erfolgte mit jeweils einem Vertreter einer der drei Stilbensäuretyp-Gruppen

(Disulfonsäurestilben: Fluorescent Brightener FB 230, CAS: 27344-06-5, siehe Abbildung 15; Tetrasulfonsäurestilben: Fluorescent Brightener FB 220, CAS: 16470-24-9; Hexasulfonsäurestilben: Blancophor UWS (kurz FB 264), CAS: 1221233-93-7, siehe Abbildung 16).

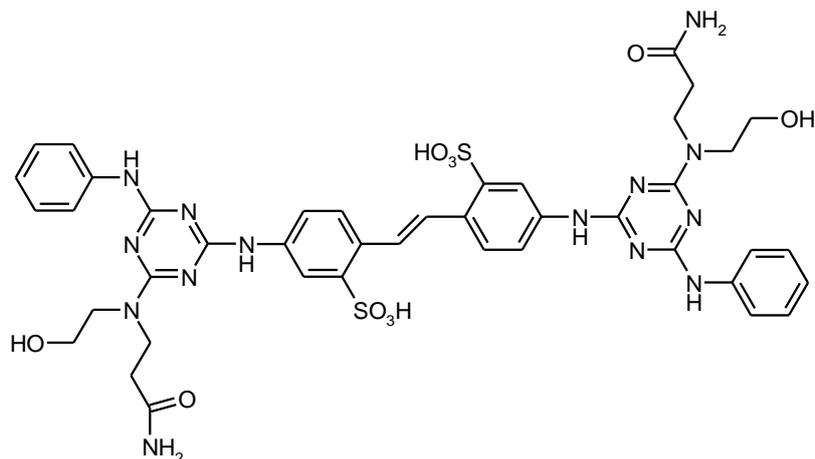


Abbildung 15 Optische Aufheller Disulfonsäurestilben FB 230.

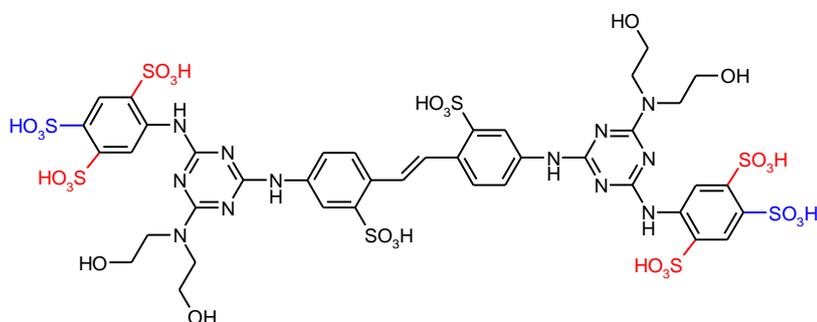


Abbildung 16 Optische Aufheller, blau: Tetrasulfonsäurestilben FB 220 (SO₃H-Gruppe in para-Stellung zur Aminogruppe), rot: Hexasulfonsäurestilben FB 264 (zwei SO₃H-Gruppen in ortho- und meta-Stellung zur Aminogruppe)

Da es sich bei den zur Verfügung stehenden Referenzsubstanzen um Industrieware handelte, wurden die Gehalte der Zubereitungen an Aktivsubstanz mittels ¹H-NMR bestimmt und mit den so bestimmten Gehalten kalibriert.

Die Gruppe ‚Rest‘ stellt all die Substanzen dar, die auf Grund ihrer Elutionseigenschaften keiner der drei oben genannten Gruppen im Chromatogramm zugeordnet werden konnten. Dies umfasst alle Stoffe, die mit dem Einspritzpeak, sowie außerhalb der oben genannten Bereiche eluierten, die den einzelnen Sulfonsäuretypen zugeordnet wurden. Auf Grund der spezifischen Fluoreszenzeigenschaften des Messverfahrens, wurden diese Substanzen ebenfalls als optische Aufheller eingestuft. Sie wurden als Tetrasulfonsäurestilben berechnet und so bei den ermittelten Gesamtgehalten berücksichtigt.

Alle im Projekt erhobenen Rohstoffproben für die Herstellung von Recyclingfaser wurden auf ihren Gehalt an optischen Aufhellern untersucht (Abbildung 17). Die meisten Proben weisen Gehalte zwischen 300 und 500 mg/kg auf, die im Vergleich zu anderen untersuchten Komponenten wie BPA, Weichmacher oder PAK relativ hoch liegen.

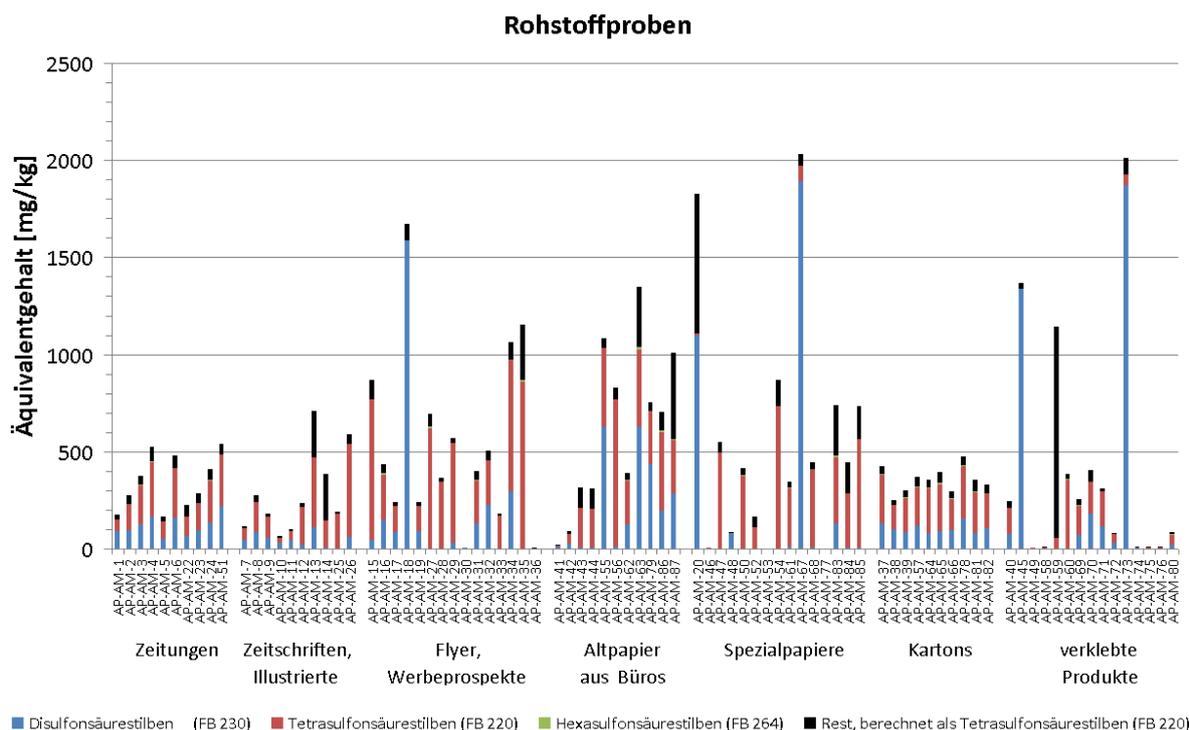


Abbildung 17 Gehalte an optischen Aufhellern in 85 untersuchten Rohstoffproben, Angabe in Äquivalentgehalt (mg/kg Produkt).

Zeitungen, Kartons und verklebte Produkte

Durch visuelle Betrachtung unter einer UV-Lampe konnte gezeigt werden, dass bei den Proben der Kategorie „Zeitungen“ weder ein Strich mit Aufhellern aufgebracht wurde noch diese in die Papiermasse eingerührt wurden. Die Gehalte und Muster an optischen Aufhellern sind daher bereits bei diesen Ausgangsstoffen zum Recycling auf den Eintrag aus dem vorhergehenden Recyclingprozess zurückzuführen. Gleiches gilt ebenfalls für die Proben der Kategorie „Karton“ und die Kartonproben der Kategorie „verklebte Produkte“, welche daher zusammen betrachtet werden. Für die Zeitungspapiere wurde ein mittlerer Gesamtgehalt an optischen Aufhellern von ca. 350 mg/kg Papier ermittelt (siehe Gesamtübersicht optische Aufheller in Rohstoffproben). Die Gesamtmengen reichen von 170 bis 560 mg/kg Papier. Betrachtet man den Anteil der einzelnen Stilbensulfonsäuretypen am Gesamtgehalt, so ist die Verteilung in die Untergruppen bei allen Zeitungen ähnlich: Wie in Abbildung 18 zu erkennen ist, ergibt sich ein annähernd einheitliches Verteilungsmuster zwischen Di- und Tetrasulfonsäurestilbenen von etwa 1:1. Hexasulfonsäurestilbene tragen kaum zum Gesamtgehalt bei und sind bis zu 1 % (Anteil in den optischen Aufhellern) enthalten. Des Weiteren konnte durchschnittlich ein Anteil an nicht identifizierten Substanzen von 10 bis 15 % (berechnet als FB-220-Äquivalente) ermittelt werden.

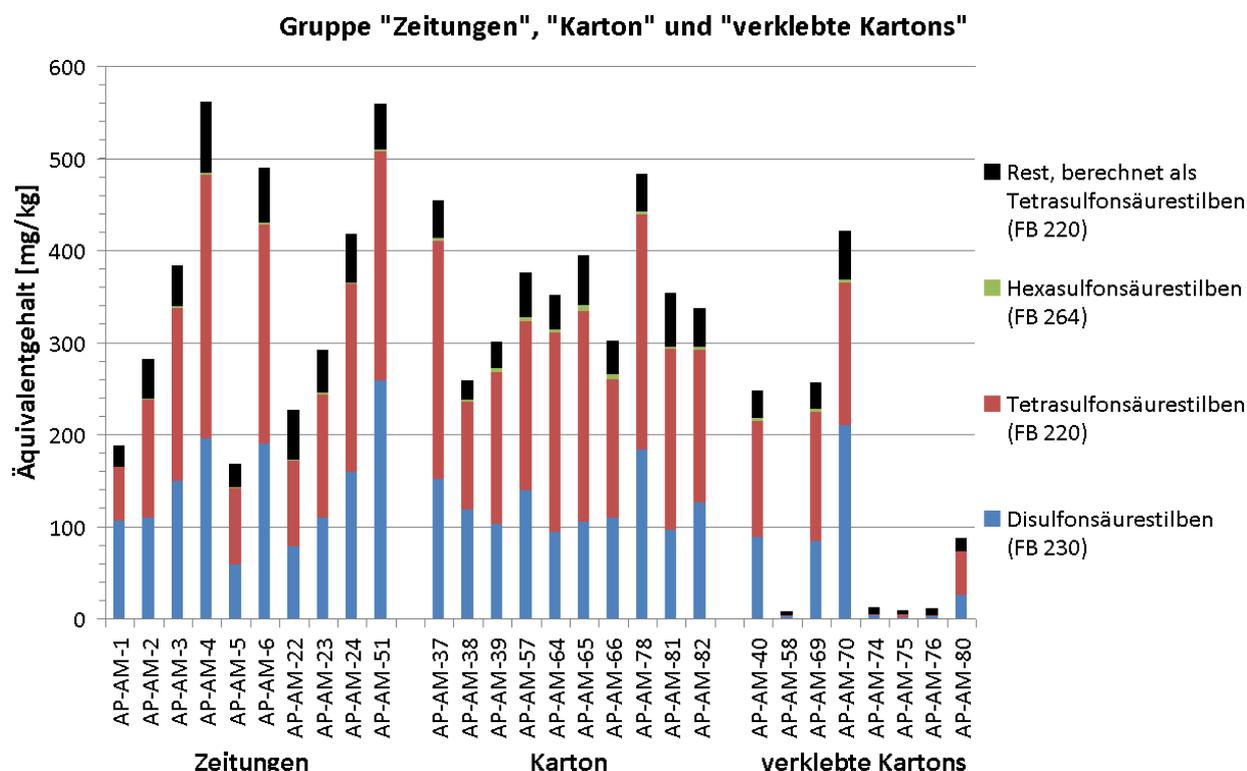


Abbildung 18 Gehalte an optischen Aufhellern in den Kategorien Zeitungen, Karton und verklebte Kartons.

Ähnlich der Gruppe der Zeitungen ist auch in der Kategorie „Karton“ eine recht einheitliche Verteilung der Aufhellergehalte und –verhältnisse zu erkennen (siehe Abbildung 18). Der mittlere Gesamtgehalt beträgt etwa 360 mg/ kg Karton und ist somit vergleichbar mit dem des Zeitungspapiers. Zählt man die Kartons aus der Gruppe der verklebten Produkte dazu, so weisen die Proben AP-AM-40, 69 und 70 die typischen Gehalte und Verteilungen an optischen Aufhellern wie bereits beschrieben auf. Visuell konnte in den Proben AP-AM-58, 74, 75 und 76 keine Verwendung von Recyclingfasern mit optischen Aufhellern sowie kein Zusatz optischer Aufheller in die Papiermasse oder den Strich erkannt werden. Die Proben wurden aus Frischfaser hergestellt. Dies spiegelt sich auch in den sehr geringen Gehalten an optischen Aufhellern von 10 mg/kg Karton wieder (siehe Abbildung 18 – Kategorie Verklebte Produkte). Leimungsmittel sind nicht mit optischen Aufhellern versetzt und tragen daher nicht zum Gehalt an optischen Aufhellern bei.

Zeitschriften und Illustrierte, Flyer und Werbeprospekte

Alle Produkte dieser Gruppen waren optisch aufgehellt, wobei auf Grund der Bedruckung nicht zwischen optisch aufgehelltem Strich und einer Einmischung der optischen Aufheller in die Papiermatrix unterschieden werden konnte. Ebenso war die Verwendung recycelter Fasern visuell nicht eindeutig nachzuweisen. Deswegen musste auf die aus anderen Untersuchungen bekannten Gehalte von BPA als Indikator für die Verwendung von Recyclingfaser zurückgegriffen werden. In Abbildung 19 sind die Gehalte der optischen Aufheller in diesen Rohstoffkategorien dargestellt

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie
 „Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

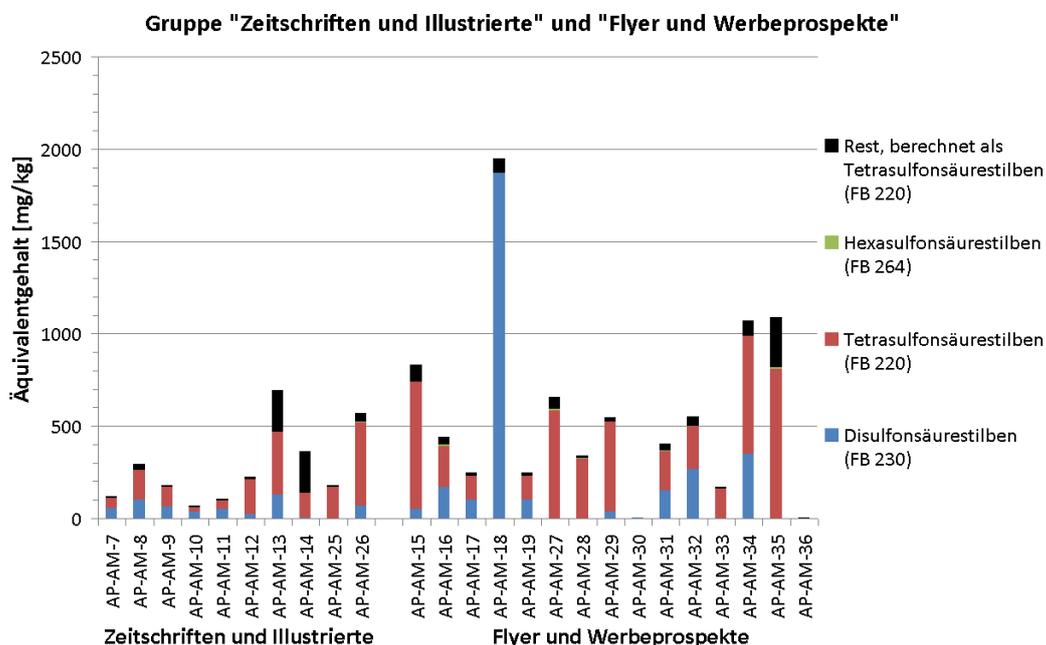


Abbildung 19 Gehalte an optischen Aufhellern in den Kategorien Zeitschriften und Illustrierte, Flyer und Werbesprospte.

Exemplarisch sollen einige der aufgeführten Proben hinsichtlich ihres Gehaltes an optischen Aufhellern interpretiert werden: In Probe AP-AM-25 war kein BPA nachweisbar; hier handelte es sich um eine aus Frischfaser hergestellte Papier-Probe mit zugesetztem optischen Aufheller vom Tetrasulfonsäurestilbentyp handelte. Probe AP-AM-12 und 14 sind zumindest zu geringen Anteilen aus Recyclingfaser hergestellt (vgl. BPA-Gehalt von 1,5 und 3,1 mg BPA/kg Papier). Das unterschiedliche Verhältnis von Di- zu Tetrasulfonsäurestilbenen bzw. nicht identifizierten Aufhellern deutet aber ebenfalls auf einen gewollten Zusatz von optischen Aufhellern in die Papiermasse oder einen Strichauftrag hin. Auch die Proben AP-AM-13 und 26 sind unter Nutzung von Altpapier hergestellt worden, wodurch ein gewisser Anteil an Disulfonsäurestilben nachzuweisen ist. Jedoch wurden Tetrasulfonsäurestilbene zugesetzt, was an den deutlich höheren Gehalten im Vergleich zum Disulfonsäurestilbentyp erkennbar ist. Auch unter den Flyern und Werbesprospten gibt es Proben, die aus Frischfasern hergestellt sind (kein BPA nachweisbar) und denen absichtlich optische Aufheller zugesetzt wurden. Exemplarisch sind hierfür die Proben AP-AM-18 mit Disulfonsäurestilbenen und die Probe AP-AM-27, 28 und AP-AM-33 mit Tetrasulfonsäurestilbenen zu nennen.

Spezialpapiere und Büroabfälle

Die Kategorien „Spezialpapiere“ und „Büroabfälle“ werden trotz ihrer Heterogenität zusammen betrachtet (siehe Abbildung 20).

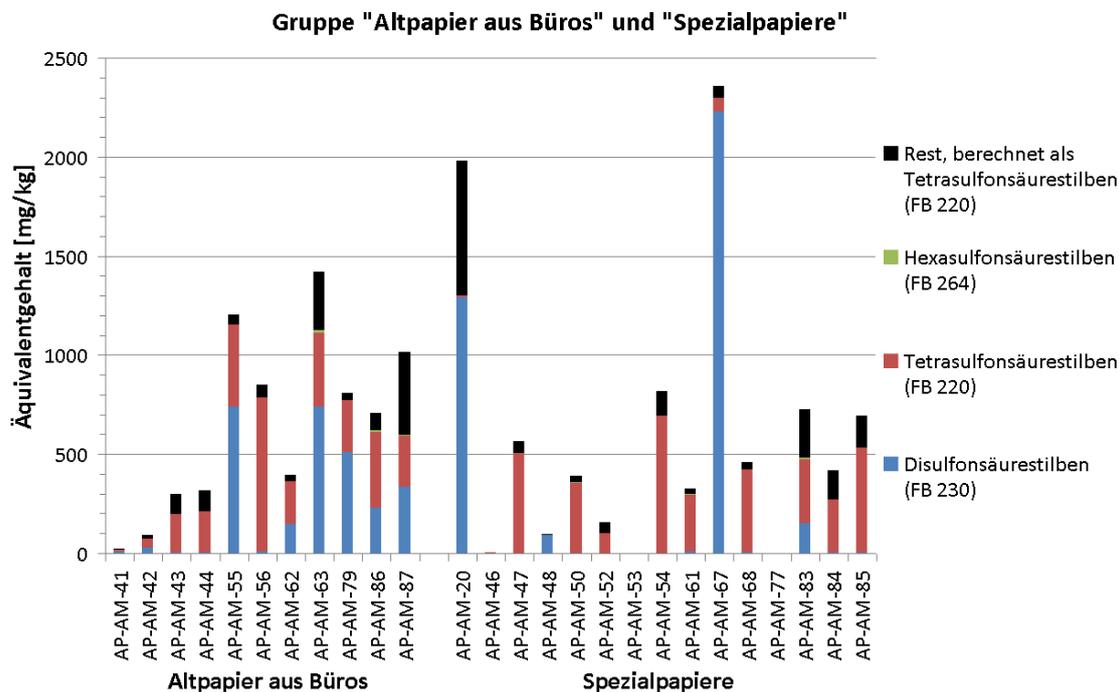


Abbildung 20 Gehalte an optischen Aufhellern in den Kategorien Spezialpapiere und Büroabfälle.

Durch die inhomogene Probenbeschaffenheit bei den Büroabfällen (sowohl Recycling- als auch Frischfaserpapiere in einer Probe) ist eine Einordnung nach Verteilungsmustern nicht möglich. Die analysierten Gehalte reichen von < 10 bis fast 2000 mg/kg.

Zu den Spezialpapieren gehören unter anderem Durchschreib- und Thermopapiere. Auch diesen Papierarten werden zum Teil deutliche Mengen an optischen Aufhellern zugesetzt. Bei Probe AP-AM-67 handelt es sich zum Beispiel um ein Geschenkpapier, dem in hohem Maße Disulfonsäurestilbene zugesetzt wurden. Den untersuchten Thermopapieren (AP-AM-46, 47, 50, 52, 53, 54, 68) wurden optische Aufheller vom Tetrasulfonsäurestilbentyp neben anderen nicht identifizierten Aufhellern zugesetzt (Ausnahme AP-AM-53).

Diskussion Ergebnisse optische Aufheller in Rohstoffproben

Es lässt sich keine Rohstoffkategorie ermitteln, die durch ihren deutlich höheren Anteil an optischen Aufhellern als Haupteintragsquelle dieser Substanzen in den Recyclingprozess benannt werden kann. Die Gesamtgehalte schwanken zwischen < 50 mg/kg und 2050 mg/kg Papier bzw. Karton. Betrachtet man die 3 Stilbensulfonsäuretypen einzeln, so lässt sich erkennen, dass hauptsächlich Di- und Tetrasulfonsäurestilbene in den Rohstoffproben enthalten sind. Die Disulfonsäurestilbene schwanken dabei in ihren Gehalten zwischen < 0,1 mg/kg und 2000 mg/kg (berechnet als FB 230). Die Tetrasulfonsäurestilbene sind mit Gehalten zwischen < 0,1 mg/kg und 810 mg/kg (berechnet als FB 220) bestimmt worden. Hexasulfonsäurestilbene sind in vergleichsweise geringen Mengen mit < 0,35 bis 12,7 mg/kg Papier (berechnet als FB 64) nachweisbar. Rohstoffproben, die aus Frischfaser bestehen und in den Recyclingprozess eingehen, zeichnen sich durch hohe Gehalte nur eines Sulfonsäurestilbentyps (Di- oder Tetrasulfonsäurestilbene) aus. Es existiert keine Frischfaserprobe, die ausschließlich

Hexasulfonsäurestilbene in hohen Anteilen enthält und somit als Eintragsquelle identifiziert werden könnte. In Laborversuchen, die die Gegebenheiten des Recyclingprozesses nachgestellt haben (pH 9, 40-50°C), konnte gezeigt werden, dass Hexasulfonsäurestilbene bis zu 86% unter diesen Bedingungen aus der Faser entfernbar sind. Für Disulfonsäurestilbene war dies nur bis zu 3 % und für Tetrasulfonsäurestilbene zu 27 % möglich. Hexasulfonsäurestilbene werden offensichtlich während des Recyclings aus dem Prozess ausgetragen, was sich in den niedrigen Gehalten widerspiegelt. Recyclingrohstoffe wie Zeitungen und Kartons, die bereits aus Altpapier hergestellt worden sind, zeichnen sich durch ein charakteristisches Muster an Di- und Tetrasulfonsäurestilbenen im Verhältnis von etwa 1:1 aus.

Bei Frischfaserprodukten werden entweder Di- oder Tetrasulfonsäurestilbene zur optischen Aufhellung der Papiergrundmasse eingesetzt, da diese beiden Stilbentypen eine bessere Affinität zur Faser zeigen. Die Einsatzmengen sind jedoch sehr unterschiedlich.

Erstaunlich ist der geringe Unterschied zwischen den Gehalten der Recyclingfaserproben und den absichtlich aufgehellten Papieren. Oft unterscheiden sich diese nicht erheblich vom Recyclingpapiermittelwert von 360 mg/kg, allerdings sind auch bis zu viermal so hohe Gehalte zu finden. Ein möglicher Grund dafür liegt vermutlich in der starken Bindung an die Faser und die somit erschwerte und oft unzureichende Entfernung durch die in der Papieraufbereitung verwendeten Prozesse. Trotz der recht hohen Gehalte im Altpapier ist eine Wirksamkeit der optischen Aufheller, wie sie sich in Frischfaserpapier zeigen würde, nicht zu erkennen. Dies liegt vermutlich an Störstoffen aus den vorangegangenen Anwendungen wie Druckfarben, aber auch beispielsweise Lignine, wie sie vor allem noch im Karton zu finden sind. Diese absorbieren das UV-Licht bei UV 350 nm und quenchen so die optischen Aufheller. Eine Fluoreszenz und somit Steigerung des Weißgrades des Papiers ist somit nicht mehr möglich oder zumindest weniger ausgeprägt als in Frischfaserpapier (siehe auch 113.-115. Sitzung der Vorläufigen Kunststoffkommission des BfR; Berichte vom 9./10. April 2003, 12./13. November 2003 und 28./29. April 2004, <http://www.bfr.bund.de>).

5.1.8 Photoinitiatoren

Beim Screening der Rohstoffproben mittels GC-MS (siehe Kapitel 5.1.1) wurden vereinzelt die Photoinitiatoren Benzophenon, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (Photocure 51), 1-Hydroxy-cyclohexylphenylketon und Phenylbenzophenon in Konzentrationen von maximal 60 mg/kg bestimmt (siehe Anlage 1a, b zu diesem Bericht). Bei diesen Proben handelte es sich vor allem um stark bedruckte Hochglanz-Zeitschriften und Illustrierte.

5.1.9 Primäre aromatische Amine (paA)

In keiner der 85 Rohstoffproben konnten mittels spezifischer Bestimmung (LC-MS/MS) Arylamine über 50 µg/kg nachgewiesen werden. Dabei wurde der Fokus der spezifischen Methode auf solche Amine gelegt, die im Rahmen der amtlichen Überwachung in der Vergangenheit bereits auffällig geworden sind oder vorhersehbar in diesen Rohstoffproben auftreten können.

Nach den erzielten Ergebnissen sind die im Rahmen der Untersuchung von Lebensmittelkontaktmaterialien zurückliegend regelmäßig aufgefallenen Kontaminationen von Lebensmittelkontakt-Papieren sehr wahrscheinlich auf die für die Bedruckung dieser Papiere verwendeten Pigmente bzw. Verunreinigungen dieser zurückzuführen. Ein nennenswerter Eintrag über den Recyclingprozess, z.B. aufgrund originär verwendeter Isocyanathaltiger Klebstoffe im Kartonbereich oder arylaminbasierter Druckfarben im Bereich der Printmedien, ist entsprechend der jetzt vorliegenden Rohstoffuntersuchungen nicht anzunehmen.

Zur Absicherung der Ergebnisse und ggf. Erfassung weiterer, bisher nicht bekannter und spezifisch kalibrierter Amine wurde die photometrische Summenmethode angewandt. Bei ca. $\frac{1}{4}$ der Proben wurde, z.T. aufgrund von Eigenfärbungen der Extrakte, ein positives Ergebnis erhalten. Nachfolgend eingeführte zusätzliche Reinigungsschritte über kombinierte Ionenaustauscher- und Polymerphasen mit anschließender erneuter photometrischer Bestimmung zeigten, dass es sich in keinem Fall um aromatische Amine, sondern jeweils um falsch positive Resultate aufgrund von Kreuzreaktionen und Matrixeffekten handelte.

5.1.10 Konservierungsstoffe

Die Bestimmung von Konservierungsstoffen wurde aus einem wässrigen Extrakt vorgenommen. Dabei wurde dem Grundsatz gefolgt, dass für eine Wirksamkeit dieser Substanzen eine Verfügbarkeit im wässrigen Milieu gewährleistet sein muss. Es ist also nicht primär der Gehalt im Rohstoff von Interesse, sondern die verfügbare Menge, die ggf. im Recyclinganteile enthaltenden Endprodukt eine technologische Wirksamkeit entfalten kann.

Mittels HPLC-DAD wurde auf folgende Stoffe spezifisch geprüft:

- 1,2-Benzylisothiazolinon
- 5-Chlor-2-methylisothiazolinon
- 2-Methylisothiazolinon
- Benzoesäure
- Sorbinsäure
- Salicylsäure
- o-Phenylphenol
- Triclosan
- Methyl- bis Butylester der p-Hydroxybenzoesäure.

Isothiazolinone wurden in 8 Rohstoffproben, nahezu ausschließlich aus den Gruppen Karton und verklebte Produkte, mit einem maximalen Gehalt von 6 mg/kg nachgewiesen. Benzoesäure war in 14 Proben nachweisbar, mit einem maximalen Gehalt von 27 mg/kg. Positive Proben stammten wiederum überwiegend aus den Gruppen Karton und verklebte Produkte sowie Spezialpapiere.

Darüber hinausgehende, möglicherweise enthaltene konservierend wirkende Stoffe hätten über das durchgeführte GC/MS-Screening nach Silylierung mit erfasst werden müssen, wurden aber nicht gefunden.

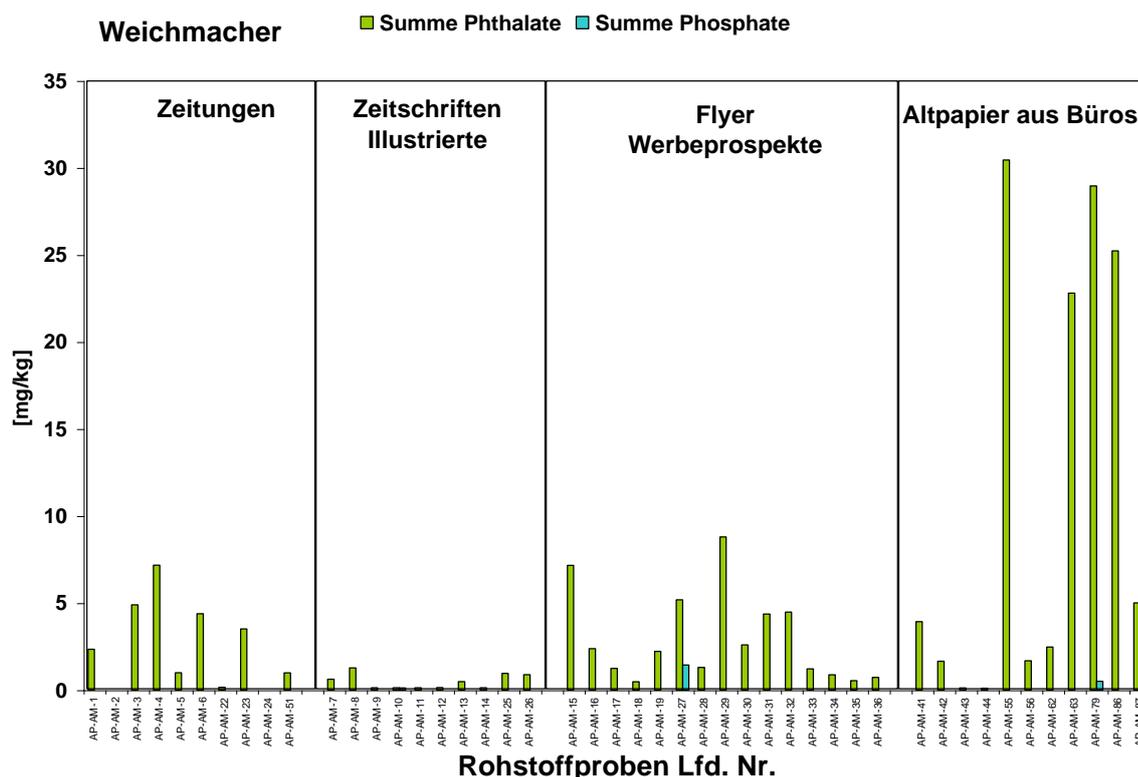
Ein Eintrag dieser Stoffe über den Recyclingprozess in fertige Verpackungsmaterialien in einem Ausmaß, dass sie eine technologische Wirkung auf das Lebensmittel ausüben können, ist nicht zu erwarten.

5.1.11 Weichmacher

Die Rohstoffproben wurden auf folgende Weichmacher untersucht:

- Phthalate (Dimethylphthalat, Diethylphthalat, Diisobutylphthalat, Dibutylphthalat, Benzylbutylphthalat, Bis(2-ethylhexyl)phthalat, Diisononylphthalat)
- Phosphate (Tributyl-phosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris(2-butoxyethyl)-phosphat, 2-Ethylhexyl-diphenyl-phosphat, Triphenyl-phosphat, Trikresyl-phosphat)
- Bis-(2-ethyl-hexyl)-adipat (DEHA)
- Acetyltributylcitrat (ATBC)
- Trimethylpentandioldiisobutytrat (TMPB, TXIB)

Die Ergebnisse der Phthalate und Phosphate (jeweils als Summe) sind in den folgenden beiden Diagrammen dargestellt.



Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie
 „Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

Abbildung 21 Gehalte an Phthalaten und Phosphaten, jeweils angegeben als Summe in mg/kg Papier in den Rohstoffen Zeitungen, Zeitschriften/Illustrierte, Flyer/Werbeprospekte, Altpapier aus Büros.

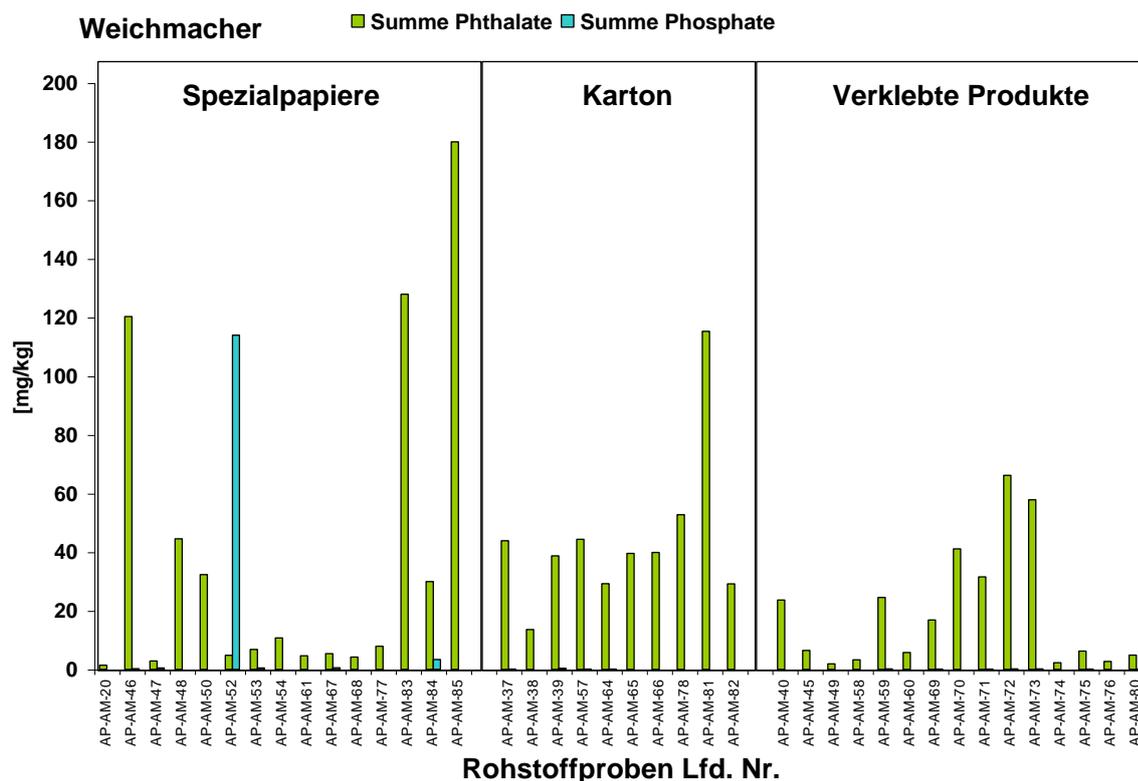


Abbildung 22 Gehalte an Phthalaten und Phosphaten, jeweils angegeben als Summe in mg/kg Papier in den Rohstoffen Spezialpapiere, Karton, Verklebte Produkte.

Die Belastung mit Phthalaten lag vor allem in Spezialpapieren, Kartons, verklebten Produkten und Altpapier aus Büros auf einem hohen Niveau von etwa 35 mg/kg (Summe) im Material. In Zeitungen, Zeitschriften und Werbeprospekten lag dieser Gehalt um eine Zehnerpotenz niedriger (ca. 5 mg/kg). Bei den nachgewiesenen Phthalaten handelte es sich vor allem um Diisobutylphthalat (DiBP), Dibutylphthalat (DBP) und Bis(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP). Die Weichmacher Trimethylpentandioldiisobutyrat (TXIB; Mittelwert ca. 3 mg/kg), Acetyltributylcitrat (ATBC; Mittelwert ca. 1 mg/kg) und Bis(2-ethylhexyl)-adipat (DEHA; Mittelwert ca. 0,5 mg/kg) erreichten nur vereinzelt höhere Werte (die detaillierten Messwerte sind in Anlage 2e aufgeführt).

5.1.12 Bis(2-ethylhexyl)maleat (DEHM)

Die höchsten Gehalte an DEHM (60 mg/kg) fanden sich in einem Werbeflyer. Für derartige Produkte werden häufig preisgünstige wasserbasierte Druckverfahren angewandt, welche v.a. für niedrige Auflagen attraktiv sind. Als Herkunft von DEHM wird nicht reagiertes Ausgangsmaterial von Di-(2-ethylhexyl)sulfosuccinat diskutiert, welches im Prozentbereich als Emulgator in wasserbasierten Lacken verwendet wird [17]. Das Trans-isomere Bis(2-ethylhexyl)fumarat (DEHF), welches das Hauptabbauprodukt von Di-(2-ethylhexyl)sulfosuccinat wäre, wurde nicht nachgewiesen. Als Haupteintragsquelle wurden neben Werbeflyern auch verklebte Produkte identifiziert, in welchen im Mittel Gehalte um 20 mg/kg als Kontamination festgestellt wurden (Mittelwert aller Proben 14 mg/kg). Die detaillierten Messwerte sind in Anlage 2e aufgeführt.

5.1.13 Weitere Bestandteile von Thermopapieren: 2-PhmN, 4-BBPh

Die Rohstoffproben wurden neben Bisphenol A auch auf die Bestandteile 2-(Phenylmethoxy)-naphthalin (2-PhmN) sowie 4-Benzylbiphenyl (4-BBPh) untersucht, welche bei Thermopapieren zum Einsatz kommen. In den Spezialpapieren wurden Gehalte an 2-Phenylmethoxynaphthalin von bis zu 11.600 mg/kg festgestellt (siehe Abbildung 23). Der leicht erhöhte Gehalt in einem der Kartons ist vermutlich auf die Verwendung von Thermodruck-Etiketten zurückzuführen. 4-Benzylbiphenyl konnte dagegen in keiner der Proben nachgewiesen werden.

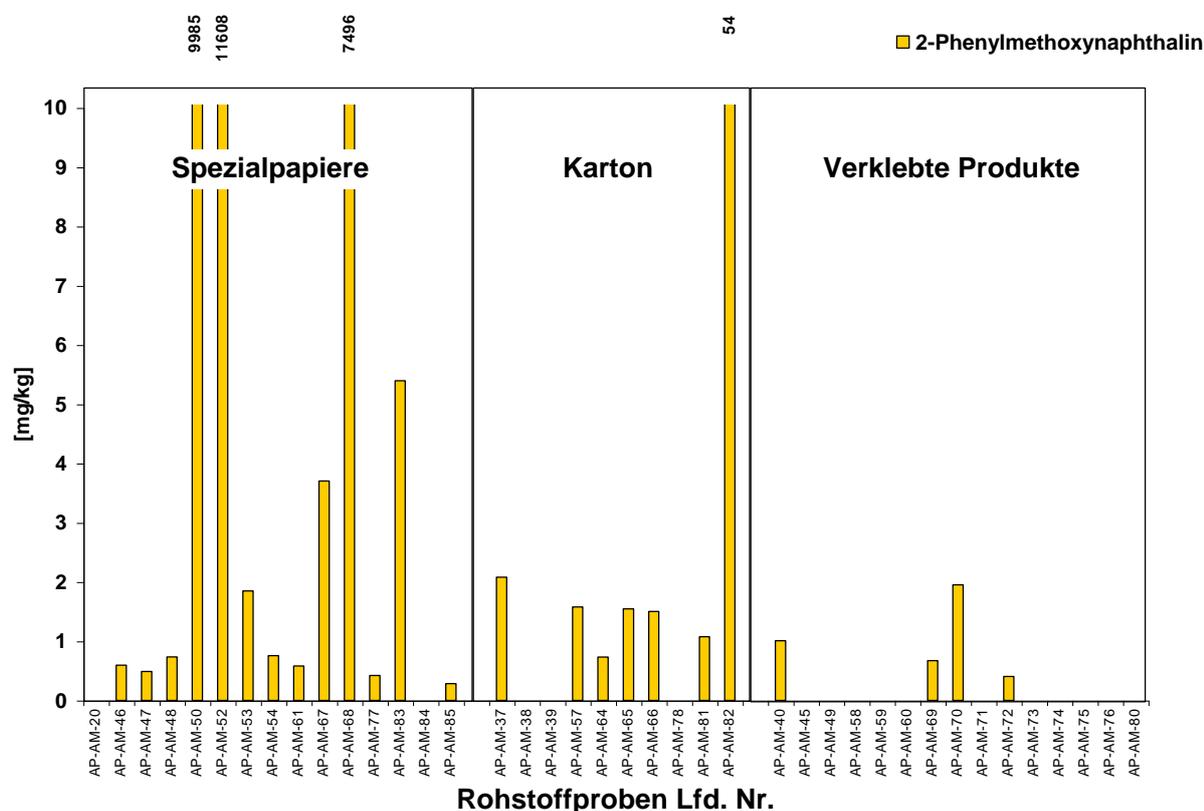


Abbildung 23 Gehalt an Bis(2-ethylhexyl)maleat in Spezialpapieren, Karton und verklebten Produkten.

5.1.14 Anorganische Bestandteile (Elemente)

Anhand verschiedener Rohstoffprobenarten wurde ein Screening mittels ICP-MS durchgeführt und so die in den verschiedenen Papieren bzw. Kartons relevanten Elemente ermittelt. Hierbei handelte es sich um B, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Hg, Tl, Pb, Bi und U. Bei der sich anschließenden quantitativen Bestimmung zeigten sich insbesondere bei Zeitschriften und Illustrierten relativ hohe Gehalte an Barium (Mittelwert aller Proben 37 mg/kg, Maximum 301 mg/kg) und Blei (Mittelwert aller Proben 21 mg/kg, Maximum 400 mg/kg). Die Gehalte an Quecksilber und Cadmium sind dagegen vernachlässigbar (die detaillierten Messwerte sind in Anlage 2f zu diesem Bericht aufgeführt).

5.1.15 Zusammenfassung Substanzen aus Ausgangsstoffen für das Recycling

Beim Screening der Ausgangsmaterialien für das Papierrecycling wurden in einem Hexan- bzw. Hexan/Ethanol-Extrakt nach Silylierung v.a. folgende Substanzen und -klassen nachgewiesen: Aliphatische und aromatische Carbonsäuren, Fettsäureester, Fettsäureamide, langkettige Alkanole, Polyole (Glycerin, Diethylenglykole), Polyether, Terpene, Harzsäuren und -derivate, Photoinitiatoren, Acrylate, Antioxidantien (BHT), Siloxane (bei Klebeetiketten). Die komplexen Chromatogramme zeugten von einer enormen Substanzvielfalt, die bei weitem nicht bis zum letzten Signal aufklärbar und daher unkontrollierbar sind.

Zusätzlich wurde die gezielte Target-Analytik auf folgende bekannte Kontaminanten durchgeführt: Mineralöl (MOSH, MOAH), Weichmacher, Photoinitiatoren, primäre aromatische Amine, Konservierungsstoffe, PAKs, DEHM, DIPN, Optische Aufheller, Thermopapierbestandteile BPA, 2-Phenylmethoxynaphthalin und 4-Benzylbiphenyl.

Verschiedene Papierarten sind für jeweils andere Substanzen als Haupteintragsquelle identifiziert worden:

Zeitungen:	Mineralöle (MOSH MOAH), PAK
Zeitschriften, Illustrierte:	Photoinitiatoren, Schwermetalle (Ba, Pb)
Werbeflyer:	Bis(2-ethylhexyl)maleat
Verklebte Produkte:	Weichmacher (v.a. DBP, DiBP, DEHP), Konservierungsstoffe (Isothiazolinone, Benzoessäure), Bis(2-ethylhexyl)maleat
Kartons:	Weichmacher (DBP, DiBP, DEHP), Konservierungsstoffe (Isothiazolinone, Benzoessäure)
Thermopapiere:	BPA, 2-Phenylmethoxynaphthalin
Durchschreibepapiere:	DIPN

Optische Aufheller werden durch alle Altpapierarten gleichermaßen eingetragen; ein Eintrag von primären aromatischen Aminen wurde bei der Analyse der 85 Rohstoffproben nicht festgestellt.

Ursächliche Herkunft der Substanzen sind neben natürlichen Holzinhaltsstoffen (Terpene, Fettsäuren, Alkanole etc.), Lösungsmittel (Mineralöl), Pigmente (PAK, Schwermetalle) und Katalysatoren (Photoinitiatoren) von Druckfarben, Klebstoffe (Weichmacher, DEHM), und Spezialpapierschichten (BPA, 2-PhmN, DIPN). Mengenmäßig die bedeutendste Kontamination in Ausgangsstoffen sind Mineralöle gefolgt von optischen Aufhellern.

Aufgrund variierender Gewichtsanteile der Papierarten im Recyclingmaterial (z.B. geringer Anteil Thermopapiere) sind die einzelnen identifizierten Substanzen als verschieden relevant zu betrachten. Der Verzicht auf bestimmte Ausgangsmaterialien scheint jedoch aufgrund der sehr verschiedenen Quellen für jeweils andere Stoffe nicht zielführend, um einer Kontamination der Lebensmittel durch in Recyclingkarton enthaltenen Stoffen grundsätzlich und abschließend entgegenzuwirken.

5.2 Recyclingprozess

Die Untersuchungen von Proben aus dem Recyclingprozess sollten aufzeigen, auf welche Weise Kontaminanten eingetragen werden und ob im Verlaufe des Prozesses verschiedene Substanzen eine An- bzw. Abreicherung erfahren. Im Folgenden wird kurz auf den generellen Ablauf eines Recyclingprozesses für Altpapier eingegangen, an dessen Ende die Fertigung einer Faltschachtel für die Verpackung von Lebensmitteln steht.

5.2.1 Ablauf des Altpapierrecyclings für Lebensmittelverpackungen aus Karton

Die Rohstoffe für das Recycling von Altpapier werden von verschiedenen Quellen bezogen. Je nach Herkunft unterscheidet sich die Qualität des Rohmaterials. Die Altpapiere werden anhand ihrer Qualität in 67 verschiedene Standardsorten kategorisiert [18]. Die unteren, preisgünstigsten Sorten (Gruppe 1) sind gemischtes Altpapier aus z.B. Kaufhäusern, Haushaltssammlungen und dergleichen und enthalten z.B. unverkaufte Zeitungen und/oder Illustrierte, bedruckte Kartons und Papiere. Mittlere Sorten der Gruppe 2 bestehen aus schwächer bedruckten Materialien wie z.B. sortiertem Büroaltpapier. Die besseren (und teuersten) Sorten der Gruppe 3 bestehen aus unbedrucktem weißem, i.d.R. holzfreiem, Papier ohne Kleberücken.

Ein Recyclingkarton besteht aus verschiedenen Lagen (siehe auch Abschnitt 5.3, Abbildung 26). Das für die verschiedenen Lagen ausgewählte Altpapier unterscheidet sich hinsichtlich der Sorte und Qualität. Für die oberste Schicht, der so genannten Decke, werden vor allem unbedruckte, helle und hochwertige (teure) Qualitäten der Gruppe 3 eingesetzt, um bei der späteren Bedruckung ein optimales Ergebnis zu erzielen. Die niedrigsten Altpapierqualitäten (Gruppe 1) finden sich in der mittleren Kartonschicht, der so genannten Einlage. Diese stellen i.d.R. mit etwa 70 % den größten Massenanteil eines GD2-Kartons dar. Für die Schonschicht wird ebenfalls niedrige Qualität der Gruppe 1 eingesetzt, jedoch wird hier zur Erhöhung der Steifigkeit in einer Menge von etwa 5 % Holzschliff (z.B. Fichte) oder Zellstoff zugesetzt. Für die Rückseite des Kartons wird häufig eigener Ausschuss aus der laufenden Produktion eingesetzt.

Die verschiedenen Lagen eines Recyclingkartons werden unabhängig voneinander in der so genannten Stoffaufbereitung kontinuierlich prozessiert (siehe Abbildung 24, [19]). Das Altpapier wird dabei jeweils in einem Pulper mit Wasser versetzt und suspendiert (aufgeschwemmt). Bei der Vorsortierung werden grobe Fremdstoffe wie Metall, Kunststoff, Holz, Textilien oder Glas mit Loch- oder Schlitzsieben entfernt. Auch werden bereits hier Zentrifugalseparatoren eingesetzt, um feine Stoffe wie z.B. Sand, Erde oder Büroklammern abzutrennen. Anschließend erfolgt eine Mahlung in Dispergern, welche das Papier mechanisch fein zerreiben und zerfasern. Nach Hilfsmittelzugabe (z.B. Rheologiehilfsmittel) erfolgt eine Feinsortierung durch Siebe oder Zentrifugalseparatoren. Durch Wasserentzug in (Schnecken-) Pressen oder Siebtrommeln wird der Stoff eingedickt und für den Auflauf auf die Kartonmaschine vorbereitet. Als zusätzliche Schritte der Stoffaufbereitung kann je nach geforderter Kartonqualität und / oder Qualität des Altpapier-Ausgangsmaterials zudem eine Flotation (Deinking) gefahren werden. Hierbei wird von unten Luft eingeblasen und die auf diese Weise aufschwimmenden Agglomerate aus Druckfarben als Schlamm abgeschöpft. Auch der zusätzliche Schritt einer oxidativen und / oder reduktiven Bleiche ist optional, wird aber für Recyclingkartons für Lebensmittelverpackungen i.d.R. nicht durchgeführt.

Die aufbereiteten Stoffe der verschiedenen Schichten (Decke - Schonschicht - Einlage - Rückseite) laufen auf die Kartonmaschine auf. In einer Breite von i.d.R. 3-5 m (derzeit technisch möglich bis zu 8 m) werden die einzelnen Lagen zusammengeführt und vergautscht (zusammengepresst). Das Wasser wird über mehrere Pressen herausgepresst und die Karton-Bahn durch Erhitzen (ca. 105 °C) getrocknet. Durch Walzung mittels Glättzylinder wird die raue Oberfläche des Papiers geglättet und die Feuchte durch Erhitzung eingestellt. Die Oberflächen der Decke und Rückseite werden mit einem Farbauftrag (so genannter Strich) aus Kreide (Calciumcarbonat) und Latex versehen und der Karton schließlich zu Tambouren aufgerollt. Diese Tambouren werden entweder direkt verkauft oder in handlichere Bögen zugeschnitten. Diese Bögen werden von einer Faltschachtelfirma bedruckt, gefalzt und zugeschnitten. Die Lebensmittelverpackung aus Recyclingkarton ist fertiggestellt.

Für die An-/Abreicherung von Stoffen sowie den Eintrag weiterer potentieller Kontaminanten während des Altpapierrecyclings sind vor allem folgende Schritte zu beachten:

- Qualität des Rohstoffes "Altpapier"
Je nach Zusammensetzung der verwendeten Rohstoffe kommen andere Substanzen und andere Konzentrationen an diesen Substanzen in Betracht (z.B. Mineralöl aus Zeitungen)
- Holzschliff, Zellstoff
Durch die Verwendung von Holzschliff bzw. Zellstoff wird der Gehalt natürlicher Substanzen (z.B. Abietinsäurederivate, Terpene, Lignin) im Prozess erhöht
- Pulper, Wasserkreislauf
Durch das Aufschlemmen des Papiers und die Austragung von Wasser aus dem Kreislauf könnten v.a. polare, wasserlösliche Stoffe reduziert werden. Beschränkend ist jedoch, dass das Wasser aus Ökologie- und Ökonomiegründen soweit möglich zyklisch geführt wird
- Dispergierung / Mahlen

Das Zermahlen führt ggf. zur Freisetzung von Substanzen, die zuvor an die Fasern gebunden waren. Auf diese Weise ist eine Abreicherung polarer Substanzen denkbar.

- Deinking, Flotation

Bei der Flotation werden aufschwemmbar Stoffe wie Agglomerate aus Druckfarben abgetrennt. Hierbei könnten v.a. lipophile Stoffe möglicherweise adsorptiv mitgerissen und daher reduziert werden.

- Prozesschemikalien

Durch den Einsatz verschiedener Chemikalien bei der Kartonherstellung können weitere Substanzen eingetragen werden. Hierbei sind vor allem folgende Produkte interessant: Rheologiehilfsmittel (Methylacrylatcopolymere, Polyimine, Celluloseether), Entschäumer, Retentionsmittel, Trockenverfestiger (Stärke), Biozide, Optische Aufheller, Strich (Calciumcarbonat, Aluminiumsilikat Kaolin, Latex)

- Erhitzung, Trocknen

Durch Erhitzung und Trocknung ist eine Reduzierung (leicht)flüchtiger Substanzen zu erwarten

Im Rahmen des Projektes wurden vier Papierfabriken besichtigt und hierbei Proben aus dem Recyclingprozess gezogen. Die zugehörigen Prozessschritte aller Fabriken sind schematisch in Anlage 3a-d dargestellt. Exemplarisch wird Firma 4 im Detail unter Abschnitt 5.2.2 diskutiert.

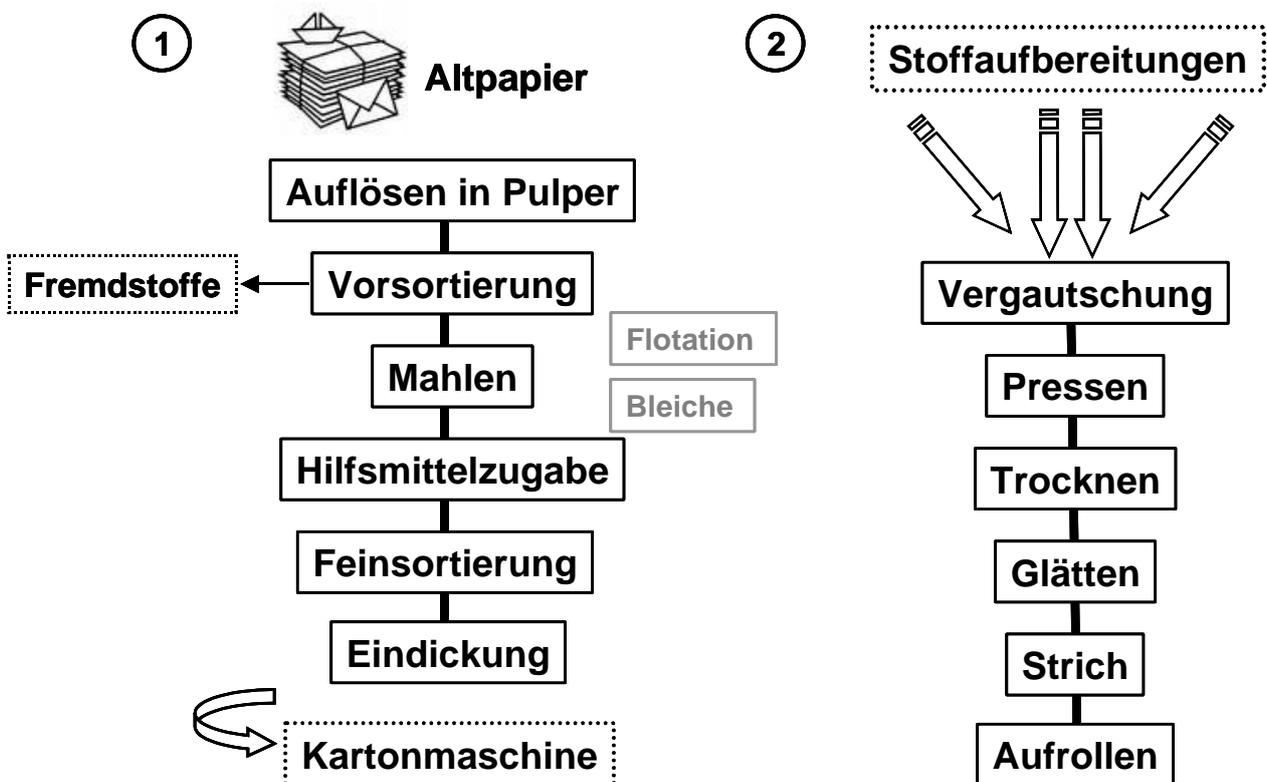


Abbildung 24 Herstellung von Recyclingkartons: 1) Stoffaufbereitung der einzelnen Schichten des Kartons, 2) Vergautschung der einzelnen Lagen in der Kartonmaschine.

5.2.2 Substanzen in Prozessproben (Pulpen)

In den untersuchten Prozessproben (Pulpen) wurden die in den Ausgangsmaterialien identifizierten Substanzen hinsichtlich einer möglichen An- oder Abreicherung untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse zu den verschiedenen Stoffen werden im folgenden generell und detailliert anhand des Prozesses von Firma 4 (siehe Abbildung 25) diskutiert.

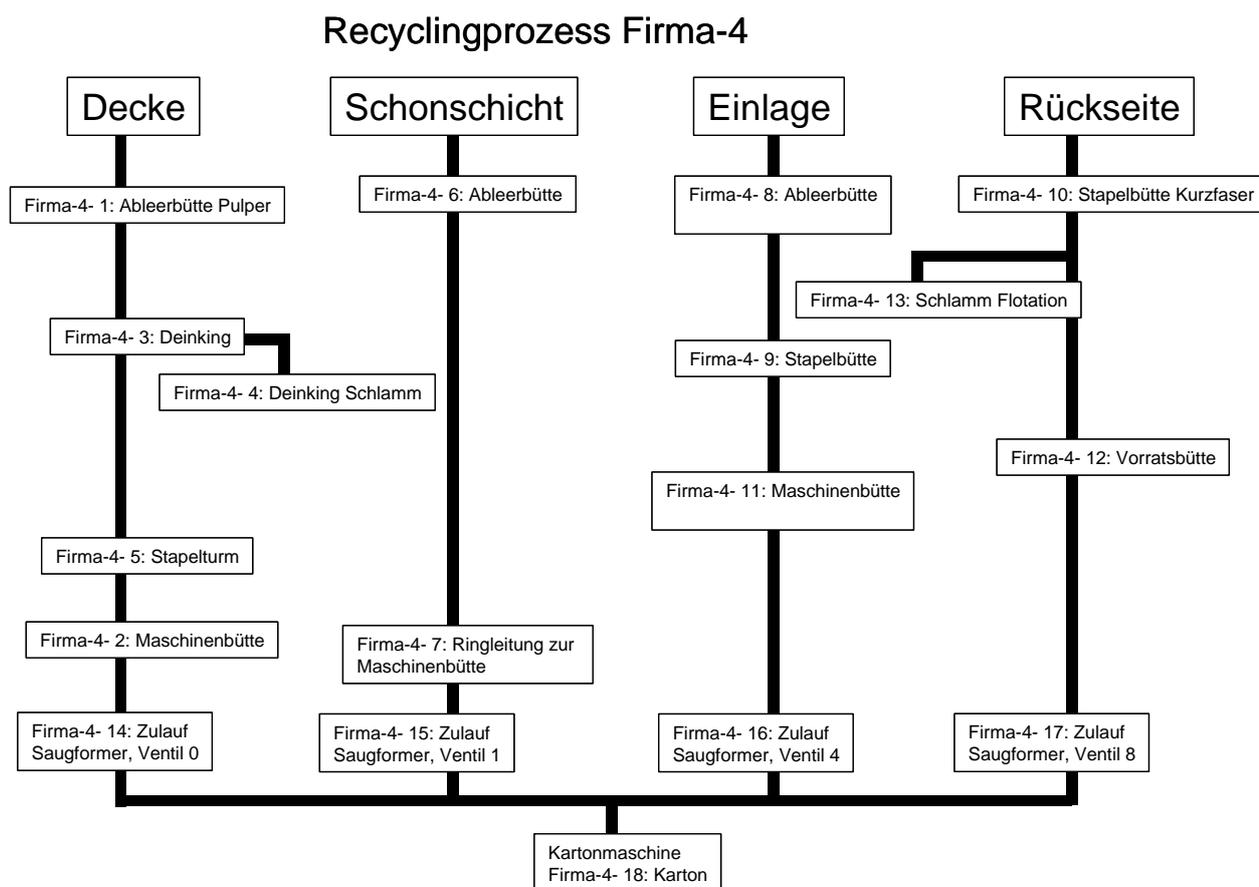


Abbildung 25 Recyclingprozess von Firma 4 und Einordnung der Pulpe- Proben Firma-4-1 bis -18 in den Prozessablauf.

Mineralöl und DIPN

Die mineralischen Kohlenwasserstoffe wurden im Hexanextrakt (siehe Abschnitt 4.3) mittels HPLC-GC-FID analysiert und nach Molekulargewichtsbereichen gegliedert. Bei Raumtemperatur migrieren Kohlenwasserstoffe bis zu etwa $n\text{-C}_{24}$ namhaft über die Gasphase. MOSH und MOAH über $n\text{-C}_{24}$ sind also für die Migration in trockene Lebensmittel von geringer Bedeutung. Sie migrieren nur bei benetzendem Kontakt, wie z.B. aus Papptellern (normalerweise mit einer Polyolefin- Deckschicht) [20]. Für die MOSH wird auch bei $n\text{-C}_{16}$ unterteilt, weil die MOSH $<n\text{-C}_{16}$ vom BfR als weniger bedenklich eingestuft werden als jene $>n\text{-C}_{16}$ [21].

Die Gehalte an MOSH und MOAH spezifizierter Molekularmassenbereiche in den Pulpen und weiteren Proben aus dem Recyclingprozess sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie

„Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

Tabelle 14 Gehalte an MOSH, MOAH und DIPN in Proben aus Recyclinganlagen; Konzentrationen nach Molekularmassenbereichen, die durch die GC-Retentionszeiten der n-Alkane mit den angegebenen Kohlenstoffzahlen begrenzt sind; Werte bezogen auf die Trockenmassen (TM).

Probe	Probenbezeichnung	TM %	mg/kg bezüglich Trockenmasse						
			MOSH				MOAH		DIPN
			C10-16	C16-24	C10-24	C24-35	C10-24	C24-35	
Firma 1									
AP-1-1	Pulpe Decke weiß, 15% Faseranteil	27	3	12	15	20	<2	<2	<1
AP-1-2	Pulpe Holzschliff Mittelschicht, gelb, 5-6% Faseranteil	21	4	16	20	71	<2	<2	<1
AP-1-3	Pulpe Einlage grau, 5 % Faseranteil, Maschine frisch angefahren	24	113	567	681	269	161	57	36
AP-1-4	Pulpe Deckschicht weiß, nach Maschine, 4% Faseranteil	35	12	22	34	30	<2	<2	<1
AP-1-5	Pulpe Schonschicht gelb, nach Maschine, 5% Faseranteil	19	195	1048	1243	531	261	104	53
AP-1-6	Pulpe Einlage grau, nach Maschine, 5 % Faseranteil	12	91	394	485	160	178	36	41
AP-1-7	Pulpe Rückseite Maschine, 5 % Fasern	27	118	715	833	411	215	87	57
AP-1-8	Pulpe Einlage grau (Probe 2), 5 % Faseranteil, zu späterem Zeitpunkt Probe genommen, besser durchmischt	23	231	1103	1335	1012	294	161	36
AP-1-9	Pulpe Einlage grau, 5 % Faseranteil, Probe nach Silo/Sieb	14	148	822	970	460	248	98	43
Firma 2									
AP-2-1	Pulpe Deckschicht weiß, von oben, nur Papier und Wasser	22	4	24	28	19	<5	<2	<1
AP-2-2	Pulpe Einlage, von oben, nur Papier und Wasser	24	137	592	729	424	168	73	70
AP-2-3	Pulpe Rückseite, von oben, nur Papier und Wasser	20	79	466	545	403	137	74	69
AP-2-4	Pulpe Deckschicht weiß, Stoffauflauf (mit Wasser und Chemikalien versetzt)	34	10	31	41	38	<5	<5	<1
AP-2-5	Pulpe Rückseite, Stoffauflauf (mit Wasser und Chemikalien versetzt)	33	112	576	688	505	175	104	94
AP-2-6	Pulpe Einlage, Stoffauflauf (mit Wasser und Chemikalien versetzt)	32	223	629	852	431	163	77	75
Firma 3									
AP-3-1	Deckschicht nach Trommel (= Pulper)	18	79	346	426	149	132	69	19
AP-3-2	Deckschicht nach Flotation (2 Gefässe)	33	67	228	295	223	72	44	42
AP-3-3	Deckschicht nach Disperger 1 (2 Gefässe)	16	76	253	329	166	70	21	127
AP-3-4	Deckschicht nach Disperger 2	21	40	134	174	340	71	89	70
AP-3-5	Schonschicht nach Pulper	24	121	571	692	2315	191	204	181
AP-3-6	Schonschicht nach Flotation (2 Gefässe)	18	138	334	472	383	85	60	245
AP-3-7	Schonschicht nach Disperger	22	136	380	516	292	112	52	190
AP-3-8	Einlage nach Pulper	28	46	335	380	518	83	60	45
AP-3-9	Einlage nach Disperger	24	89	490	579	505	152	100	49
AP-3-10A	Rückseite nach Pulper	26	162	655	817	222	121	121	16
AP-3-10B	Rückseite nach Disperger	23	170	675	844	351	171	70	43
Firma 4									
AP-4-1	Nach Pulper Zellstoff (nach Pulper ZS)	19	108	95	203	140	25	19	8
AP-4-2	In Maschinenbütte Decke (in MB D)	25	114	120	234	29	37	6	3
AP-4-3	nach Ableerbütte Deinkingprozess (Nach Ableerbütte DIP)	21	110	161	271	366	51	30	16
AP-4-4	Schlamm Deinking Flotation (Schlamm DI Flot.)	59	191	291	483	234	86	61	33
AP-4-5	Nach Stapelturm (nach Stapelturm)	21	104	110	214	32	35	10	5
AP-4-6	Nach Ableerbütte Schonschicht P6 (AB SS P6)	15	35	87	122	56	23	13	9
AP-4-7	Schonschicht Ringleitung (Schonschicht Ringleitg.)	15	41	87	128	52	21	13	11
AP-4-8	Nach Ableerbütte Einlage P 9 (n. Ableerbütte Einl. P9)	25	149	774	923	470	210	86	62
AP-4-9	Langfaser Stapelbütte (LF Stapelbütte)	16	121	653	774	732	175	89	50
AP-4-10	Kurzfaser Stapelbütte (KF Stapelbütte)	28	185	908	1094	605	244	102	83
AP-4-11	Maschinenbütte Einlage (MB Einl.)	17	170	811	981	448	223	84	61
AP-4-12	Vorratsbütte Rückseite (VB Rückseite)	21	89	478	567	234	133	47	42
AP-4-13	Schlamm Flotation Rückseite (Schlamm Flot. RS)	42	509	2350	2859	1537	645	224	192
AP-4-14	Zulauf SF 0 (Decke) (D)	26	1181	238	1418	117	70	28	14
AP-4-15	Zulauf SF 1 (Schonschicht) (SS)	19	88	217	305	125	58	36	26
AP-4-16	Zulauf SF 4 (Einlage) (E)	33	286	1256	1542	703	357	139	118
AP-4-17	Zulauf SF 8 (Rückseite) (RS)	29	213	1016	1229	593	258	104	70

Die Mineralöl-Ergebnisse zeigen große Unterschiede zwischen den Pulpen. Erwartungsgemäß tiefe Werte stammen von Pulpen bestehend aus wenig bedrucktem Altpapier oder mit einem großen Anteil von Holzschliff, wie z.B. Firma 1-1, Firma 1-2 und Firma 1-4, die als Deck- oder Mittelschicht verwendet werden. Die Mehrheit der Pulpen enthielten 300-600 mg/kg der besonders relevanten MOSH C16-24, doch die Konzentrationen reichten bis über 1000 mg/kg. Zum Vergleich: Eine nur aus Zeitungspapier hergestellte Pulpe würde ca. 3000 mg/kg MOSH <n-C24 enthalten [9], was zeigt, dass bereits eine relativ geringe Schwankung im Anteil an Zeitungen oder ähnlich bedruckten Papieren sich stark auf den Mineralölgehalt in der Pulpe auswirkt.

Deutlich sichtbar sind die relativ hohen Gehalte an C10-16 MOSH im Vergleich zu den Werten in den fertigen Kartons (Abschnitt 5.3.2, Tabelle 19). Diese Komponenten wurden durch den Trocknungsprozess effizient ausgetragen. Die Abnahme für die MOSH C16-C24 oder die MOAH C10-C24 über den Trocknungsprozess war auf der Basis dieser Daten kaum noch signifikant.

Bei der Wiederholung von Analysen der gleichen Proben fielen teilweise Unterschiede auf, welche die Messunsicherheit bei weitem überstiegen. Sie stammen aus der Inhomogenität der Pulpen. Eine besonders große Differenz trat bei der Pulpe Firma 4-3 auf: In der ersten Messung wurden gegenüber der zweiten über doppelte Konzentrationen gemessen. Die Unterschiede ließen sich in diesem Fall durch Poly-alpha-Olefine (PAO) erklären, die vermutlich aus Klebstoffen stammten: In der ersten Probe waren sie in viel größerer Menge vorhanden als in der zweiten – neben anderen Komponenten mit guter Übereinstimmung. Im ersten analysierten Aliquot waren vermutlich größere Klümpchen von Klebstoff eingeschlossen.

Diese Schwankungen sind vermutlich auch die Ursache dafür, dass weder über das Deinking, noch über die Flotation eine klare Abnahme von MOSH und MOAH beobachtet werden kann.

Bei einer außerhalb dieses Projektes durchgeführten Untersuchung wurde festgestellt, dass bei der Trocknung von Karton mittleren Flächengewichts 30 % der MOSH <n-C₂₄ entfernt werden (Kantonales Labor Zürich, 2010). Es ist also zu erwarten, dass die aus den gelisteten Pulpen hergestellten Kartons namhaft weniger dieser MOSH enthielten.

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Im exemplarisch diskutierten Recyclingprozess von Firma 4 (siehe Abbildung 25) wurden von den EPA-PAK wiederum nur Vertreter der „leichten PAK“ wie Naphthalin, Fluoren, Phenanthren und Pyren in den Pulpen bestimmt. Für die ersten drei genannten EPA-PAK kann eine Abreicherung durch das Deinking der Deckschicht beobachtet werden (Pyren < 0,013 mg/kg). Die Abreicherung beträgt am Beispiel von Phenanthren ca. 20 %. Für die Rückseite sind die Ergebnisse nicht schlüssig. Es ist zwar eine Anreicherung im Flotationsschlamm zu erkennen, es ist aber mehr Phenanthren nach dem Flotieren in der Pulpe vorhanden, als zugeführt wird. Naphthalin, welches in Zeitungen noch anteilig in den größten Mengen enthalten ist, wird ebenfalls im Deinking der Decke abgereichert. Geringe Mengen sind jedoch auch noch in den Pulpen der Kartonmaschine enthalten. Da im fertigen Kartonbogen kein Naphthalin mehr nachweisbar war, scheint beim Trocknen des Kartons weiteres Naphthalin ausgetragen zu werden, gleiches scheint auch für Fluoren zu gelten. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, dass in keinem der un-

tersuchten Recyclingkartons (siehe 5.3.3) Naphthalin nachweisbar war (NWG < 0,013 µg/kg) und Fluoren nur in einem.

Bisphenol A (BPA)

Bisphenol A wird bei den Flotationschritten der Firma 4 (siehe Abbildung 25) im Recyclingprozess abgereichert. Im Zuge der Deckschichtaufbereitung wird durch die Flotation der Eintrag von 12,6 mg/kg Trockenmasse auf 6,8 mg/kg TM reduziert, was einer Abreicherung von 54 % entspricht. Der Deinkingschlamm enthält 13,8 mg/kg TM. Bei der Flotation der Rückseite scheint ebenfalls etwas BPA entfernt zu werden (24,6 mg/kg TM reduziert auf 16,2 mg/kg TM entspricht 66% Abnahme). Die Abreicherung im Deinkingprozess allein ist jedoch überraschend, da Bisphenol A sich relativ gut in Wasser löst (300 mg/L) und dadurch eine Abreicherung im gesamten Prozess zu erwarten wäre. Allerdings sind aufgrund von Inhomogenitäten bei der Probennahme und -teilung diese Ergebnisse nur als grobe Tendenzen für Reinigungseffekte zu bewerten.

Optische Aufheller

Für Optische Aufheller wurde die An- bzw. Abreicherung im Recyclingprozess analytisch nicht untersucht. Da jedoch in Recyclingpapieren sehr homogene Gehalte an Di- und Tetrasulfonsäurestilbenen und nur wenig Hexasulfonsäurestilbene ermittelt werden konnten, wird erwartet, dass Disulfonsäurestilbene auf Grund der hohen Affinität zur Faser kaum abgereichert werden, während die höchste Abreicherung für die Hexasulfonsäurestilbene zu erwarten ist. Dies konnte in einem Laborversuch bestätigt werden (siehe Abschnitt 5.3.9).

Photoinitiatoren

Die Pulpen der verschiedenen Schichten zeigen allesamt eine nur geringe Belastung mit Photoinitiatoren. Unterschiede in der verwendeten Altpapierqualität, z.B. Einsatz wenig bedruckter Altpapiere für die Deckschicht, werden durch die Ergebnisse nicht reflektiert. Dies deutet darauf hin, dass die Bedruckung der als Rohstoff verwendeten Altpapiere überwiegend nicht mit UV-Druck erfolgte. Dies korreliert mit Erkenntnissen aus anderen Bereichen, wonach UV-Druck im Papier-/ bzw. Kartonbereich nur wenig und nur im Premiumbereich eingesetzt wird.

Betrachtet man die Reinigungseffizienz des Recyclingprozesses von z.B. Firma 4 beispielhaft an der Substanz Benzophenon (in Bezug auf Häufigkeit und Menge der für Altpapier bedeutendste Photoinitiator), so sind im Rahmen der auch aus den Kartonuntersuchungen bekannten Schwankungen gleichbleibende Gehalte über den gesamten Prozess zu konstatieren. Die daraus abzuleitende geringe Reinigungseffizienz (auf einem allerdings ebenfalls niedrigen Belastungsniveau) wird durch die Messungen des Deinkingschlammes (Deckschicht) bzw. Flotationsschlammes (Rückseite) bestätigt. In beiden Fällen kam es für Benzophenon lediglich zu einer Anreicherung um ca. den Faktor 2 in den Schlämmen, d.h. eine Abtrennung von Benzophenon fand nicht in nennenswertem Umfang statt. Dieses Erkenntnis lässt sich auch auf die übrigen analysierten Photoinitiatoren, zumeist mit verwandter chemischer Struktur, übertragen.

Weichmacher

Alle Pulpen zeigen eine Belastung mit Weichmachern (detaillierte Messwerte siehe Anlage 4e). Insbesondere DiBP, DBP, DEHP, DINP, DEHA, ATBC, TMPB, DEGB liegen z.T. in Bereichen von bis zu 96 mg/kg bezogen auf Trockenmasse (Firma-4-15, DEHA). Vor allem Einlage-Pulpen, welche aus den niedrigsten Altpapierqualitäten hergestellt werden, liegen in ihrem Gehalt an Weichmachern im Mittel etwa 2-20fach über den Werten der Decke-Pulpen. Letztere Pulpen bestehen aus wenig beruhtem Altpapier (Pulpen Firma-1-1, Firma-1-4, Firma-2-1, Firma-2-1, Firma-3-1, Firma-4-1) und enthalten am wenigsten Weichmacher. Pulpen mit Holzschliff (Firma-1-2) enthalten ähnlich viel Weichmacher wie die Pulpen der Deckschicht. Die Weichmachergehalte im Deinkingschlamm (Firma-4-4, Firma-4-13) liegen im Schnitt etwa 10fach über der Pulpe vor dem Deinking. Die Pulpe nach dem Deinkingschritt enthält jedoch vergleichbar viel Weichmacher wie vor dem Deinking. Dieses zeigt, dass eine Flotation nicht für eine signifikante Entfernung von Weichmachern aus dem Recyclingkreislauf sorgt. Die lipophilen Substanzen werden offenbar nicht im Partikel-Agglomerat der Druckfarben mit aufgeschlämmt, sondern sind fest in dem Faserverbund verankert.

Unter Berücksichtigung der Pulpenanteile in dem resultierenden Karton wurde für Firma 4 eine Summenbetrachtung der Weichmacher durchgeführt (siehe Tabelle 15). Hierbei ist zu beachten, dass das Endprodukt etwa 8% Restfeuchte enthält sowie zu 7 % otro aus Strich besteht, von welchem angenommen wird, dass dieser frei von Weichmachern ist. Der Vergleich der Summe mit dem tatsächlichen Gehalt des Kartons zeigt, dass nur etwa 50 % der theoretischen Summe im Karton enthalten ist. Diese Beobachtung deutet auf eine leichte Reduzierung der Weichmachergehalte durch die Erhitzungs- und Trocknungsprozesse auf der Kartonmaschine hin, kann aber aufgrund der bereits diskutierten Inhomogenitäten bei der Probennahme nur als grober Trend gedeutet werden. Unterschiede bei den Gehalten einzelner Substanzen sind für eine Diskussion nicht ausreichend signifikant .

Tabelle 15 Summenbetrachtung der Weichmachergehalte in Pulpen und dem resultierenden Karton von Firma 4 unter Berücksichtigung der Pulpenanteile, Restfeuchte und Strichgehalt der Kartons.

Firma 4		DiBP	DBP	DEHP	DINP	DEHA	ATBC	TMPB	DEGB	DEHM	2-PhmN	
Anteil (otro) %		mg/kg	je otro									
7,6	Decke Firma 4 14 Zulauf	3,0	3,4	3,9	2,1	10,4	8,0	2,1	11,2	2,3	1,1	
7,6	Schonschicht Firma 4- 15 Zulauf	5,5	2,1	8,4	7,3	95,7	76,3	8,2	11,2	6,9	2,4	
70,0	Einlage Firma 4- 16 Zulauf	25,8	11,1	22,0	14,6	6,7	5,9	0,6	21,4	1,6	11,2	
8,2	Rückseite Firma 4- 17 Zulauf	14,9	6,6	16,6	11,6	6,1	4,4	0,5	14,8	1,3	7,0	
5,4	Strich Decke											
1,6	Strich Rückseite											
	Karton Firma 4- 18 (mit 8% Restfeuchte)	10,3	4,9	10,3	4,9	5,3	4,6	0,5	13,4	1,3	3,5	
	Karton Firma 4- 18 otro (Feuchte korrigiert)	11,2	5,3	11,2	5,3	5,8	5,0	0,5	14,6	1,4	3,8	
	Karton Firma 4- 18 otro (Strich korrigiert)	12,0	5,7	12,0	5,7	6,2	5,4	0,6	15,7	1,5	4,1	
	theoretische Summe durch %-Anteil der Pulpen	19,9	8,7	17,7	11,9	13,2	10,9	1,2	17,9	1,9	8,7	
	tatsächlicher Gehalt zu Summe aus Pulpen (%)	60	65	68	48	47	50	46	88	77	48	

Bis(2-ethylhexyl)maleat (DEHM), Bestandteile von Thermopapieren 2-PhmN, 4-BBPh

Für DEHM, 2-PhmN und 4-BBPh gelten dieselben Beobachtungen wie bereits für Weichmacher beschrieben (detaillierte Messwerte siehe Anlage 4e).

Anorganische Bestandteile

Die Pulpen wurden mittels ICP-MS bzw. Flammen-AAS analysiert und der Gehalt folgender Elemente bestimmt: B, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Hg, Tl, Pb, Bi und U. Die bereits bei den Rohstoffproben auffälligen relativ hohen Gehalte an Barium und Blei waren auch in den Pulpen relativ hoch: Ba Mittelwert 21 mg/kg, Maximum 78 mg/kg; Pb Mittelwert 5 mg/kg, Maximum 73 mg/kg. Die Gehalte an Quecksilber und Cadmium sind vernachlässigbar. Eine signifikante Anreicherung im Vergleich zu den Rohstoffen ist bei Sb zu verzeichnen (Rohstoffe 0,04 mg/kg vs. Pulpen 0,64 mg/kg). Eine signifikante Abreicherung im Vergleich zu den Rohstoffen lässt sich bei Zn feststellen (Mittelwert Rohstoffe 809 mg/kg vs. 21 mg/kg in Pulpen). Interessanterweise finden sich die höchsten Werte für Kupfer (275 mg/kg), Zink (210 mg/kg) und Blei (73 mg/kg) in der Pulpe einer Decke nach dem Disperger (Firma-3-3). Für diese Pulpe wird Altpapier der höchsten Qualitätsstufe eingesetzt. Möglicherweise könnten diese Elemente beim Dispergieren aus den metallischen Mahlwerkzeugen freigesetzt worden sein und zu temporär erhöhten Werten an dieser Stelle des Prozesses führen. Denkbar wäre jedoch auch zufälliger Metallabrieb der Wasser- bzw. Pulpeleitungen. Grundsätzlich sind die Mittelwerte an Elementen in den Pulpen nahezu deckungsgleich mit den mittleren Gehalten in den Recyclingkartons. Durch den Auftrag des Striches auf den Recyclingkarton, welcher die (Weiß-)Pigmente Kreide (CaCO_3), Kaolin (Aluminiumsilikat) und Quarz (SiO_2) enthält, werden zudem die Gehalte der ubiquitären Massenelemente Aluminium, Calcium und Silizium erhöht (letztere nicht analysiert). Die detaillierten Messwerte der Elemente sind in Anlage 4f aufgeführt.

5.2.3 Zusammenfassung Erkenntnisse aus Prozessproben

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

Kartons besitzen ein typisches Flächengewicht von 150 bis 600 g/m² und überschneiden sich daher mit Papier (< 225 g/m²) und Pappe (≥ 225 g/m²).

Faltschachtelkartons für Lebensmittelverpackungen lassen sich grundsätzlich unterscheiden in Frischfaser- und Recyclingkartons. Folgende Nomenklatur ist gebräuchlich:

G = gestrichen (18-20 g/m²); U = ungestrichen

C = Chromokarton: Vorderseite holzfrei weiß, Einlage hell, Rückseite weiß/hell, aus Frischfasern

D = Duplexkarton: Vorderseite holzfrei weiß, Einlage grau, Rückseite grau, aus Recyclingfasern

T = Triplexkarton: Vorderseite holzfrei weiß, Einlage grau, Rückseite hell, aus Recyclingfasern

1-3 = Qualitätsgruppen

Für Faltschachteln aus Recyclingkarton werden häufig GD2 Kartons eingesetzt (siehe Abbildung 26), d.h. gestrichene Duplexkartons aus Sekundärfasern, bei denen die Einlage und die Rückseite grau und die Decke holzfrei oder leicht holzhaltig weiß ist. Das spezifische Volumen liegt in Abgrenzung zu GD1 und GD3 Kartons zwischen 1,30 und 1,45 cm³/g [6]. Weitere Spezifikationen von Karton sind Flächengewicht, Dicke, Biegesteifigkeit, Weißegrad und Glanz. Ein typischer GD2 Karton mit einem Flächengewicht von 400 g/m² (lutro = lufttrocken) bzw. 368 g/m² (otro = ofentrocken), d.h. Rest-Feuchte ca. 8 %, ist in Abbildung 26 dargestellt.

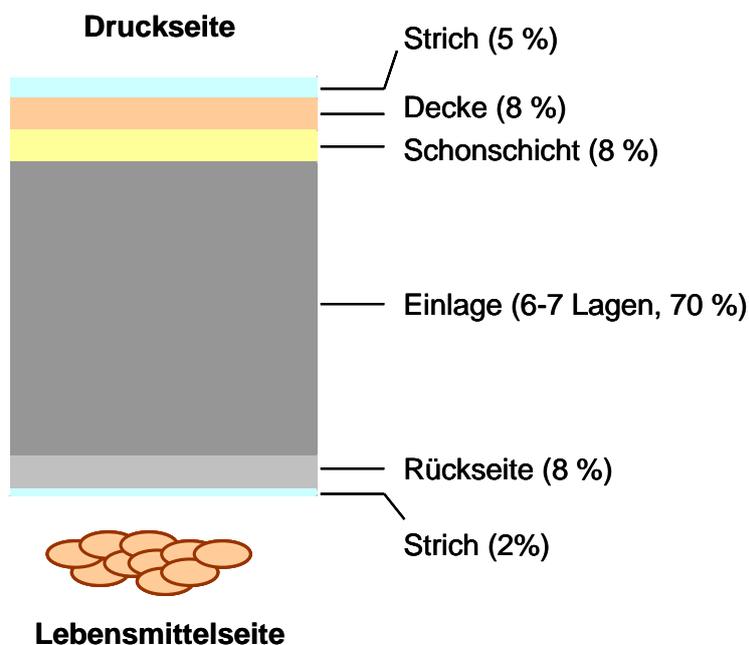


Abbildung 26 Aufbau eines GD2 Kartons, 400 g/m², zur Herstellung von Faltschachteln für Lebensmittelverpackungen, %-Angaben bezogen auf ofentrocken (otro).

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

Umfassende Analytik

Chemische Analytik ist heute erfolgreich in der Suche nach bekannten Substanzen oder Substanzklassen. Dazu verwendet sie auf die Substanztypen ausgerichtete Extraktionsverfahren, Reinigungsschritte, möglicherweise Derivatisierung, dafür geeignete Chromatographie und Detektion. Bei jedem dieser Schritte wird jedoch Probenmaterial abgetrennt, das nicht dem Analysenziel entspricht, geht anderweitig verloren oder wird im Detektor nicht sichtbar. Die chemische Analytik ist deswegen nicht in der Lage, ein komplexes Material umfassend zu analysieren, d.h. einen Überblick über alle vorhandenen Substanzen zu liefern.

Hier wurde ein Versuch unternommen, ein möglichst breites Bild der Komplexität der Stoffe im Recyclingkarton zu erzeugen, also eine möglichst umfassende Analyse zu schaffen. Dabei soll auch sichtbar gemacht werden, welcher Anteil der migrierfähigen Stoffe bereits im Frischfaserkarton vorhanden ist und welche anderen aus anderen Quellen durch das Recycling in den Karton gelangt ist.

Das Bild der Komplexität wird hier zuerst qualitativ erzeugt in Form von Gaschromatogrammen. Es soll aufzeigen, wie viele Stoffe in einer Menge vorliegen, die für eine Migration von mindestens 10 µg/kg ins Lebensmittel ausreicht. Da die Auflösung der Gaschromatographie nicht ausreicht, wird die Mischung zuerst mittels HPLC fraktioniert. Für das Gesamtbild müssen also mehrere (sieben) Chromatogramme aufaddiert werden.

In einem zweiten Schritt wurden die gleichen Fraktionen mittels umfassender zweidimensionaler GC (GC x GC) mit MS-Detektion analysiert, um möglichst viele Komponenten zu identifizieren.

Konzept der analytischen Methodik

Es ist aus mehreren Gründen nicht möglich, ein Stück Karton oder einen rohen Extrakt davon direkt in ein Analysensystem einzuschleusen. Hier wurde eine auf Karton zugeschnittene, semiquantitative Methodik aufgebaut, welche möglichst wenig interessierendes Material abschneidet. Da eine solche Methode nicht existierte, mussten alle Schritte optimiert und aufeinander abgestimmt werden. Die wichtigsten Elemente sind folgende:

Der einzige in der Chromatographie zur Verfügung stehende Detektor, der alle organischen Stoffe mit ähnlicher Response anzeigt, ist der Flammen-Ionisations-Detektor (FID). Er zeigt alle Verbindungen mit Kohlenstoffatomen an, wobei die Empfindlichkeit nur für wenige Substanzen um mehr als einen Faktor 2 von jener eines reinen Kohlenwasserstoffs abweicht. Damit ist es möglich, im Chromatogramm eine

Peakfläche, annäherungsweise auch eine Peakhöhe festzulegen, welche einer zu definierenden Schwelle der Relevanz entspricht.

Die Schwelle der Relevanz ist bereits in der Projektbeschreibung festgelegt: potentielle Migration von 10 µg/kg ins Lebensmittel. Daraus wurde eine kritische Konzentration im Karton abgeleitet: Bei einem Übergang von etwa 70 % des im Karton vorhandenen Materials und einem Massenverhältnis von Karton zu Lebensmittel von 1:5 bis 1:10 (der Durchschnitt liegt leicht über 1:10) kann durch Migration einer Substanz mit einer Konzentration von 100 µg/kg im Karton die kritische Konzentration von 10 µg/kg im Lebensmittel erreicht werden. Also sind alle genügend flüchtigen Substanzen relevant, welche im Karton die Konzentration von 100 µg/kg überschreiten.

Flammenionisations- Detektion (FID) ist an die Gaschromatographie (GC) gebunden, welche einige für die Anwendung günstige Eigenschaften aufweist:

- Die Trennleistung ist hoch; mit GCxGC ist sie höher als mit jeder anderen chromatographischen Methode.
- Die Kopplung an die Massenspektrometrie liefert informationsreiche EI- Spektren, wofür große Bibliotheken bestehen. In diesen Bibliotheken erfasste Spektren ermöglichen auch ohne eine Referenzsubstanz eine ziemlich sichere Identifizierung von Stoffen.
- GC ist auf die Analytik von Stoffen eingeschränkt, die verdampfbar sind. Da aber der Übergang in trockene Lebensmittel ebenfalls weitgehend über die Gasphase verläuft, ist dies nicht nur kein Nachteil, sondern erlaubt auch eine Voraussage, welche Signale von Stoffen stammen, welche für eine Migration genügend flüchtig sein könnten.
- Die GC ist allerdings ungeeignet für die Chromatographie polarer Substanzen, weil diese durch Absorption in der Trennsäule verloren gehen. Durch Derivatisierung der polaren funktionellen Gruppen kann diese Einschränkung oft umgangen werden, aber es gibt keine Derivatisierung, welche alle für die GC problematischen funktionellen Gruppen gleichzeitig abdeckt.

Für Kohlenwasserstoffe zeigte sich, dass die Migration in trockene, bei Raumtemperatur gelagerte Lebensmittel ungefähr bis zum n-Alkan C₂₄ namhaft ist. Für die hier vorgestellte Methode wurde davon ausgegangen, dass GC auf einer apolaren stationären Phase die Flüchtigkeit auch anderer Substanzen ähnlich darstellt. Allerdings sind Ausnahmen in beide Richtungen bekannt: einige vor n-C₂₄ eluierte Substanzen migrieren nicht, andere migrieren, obwohl sie nach n-C₂₄ eluiert werden. Deswegen reichen die abgebildeten Gaschromatogramme deutlich über n-C₂₄ hinaus.

Die MOSH und die MOAH decken in der GC praktisch den ganzen Bereich der interessierenden Stoffe mit großen Mengen von un aufgelöstem Material zu. Dies bedingt eine Vortrennung, welche MOSH und MOAH möglichst selektiv von allen anderen interessierenden Stoffen abtrennt. Dafür wird hoch auflösende Flüssigkeitschromatographie (HPLC) in Normalphase verwendet, ähnlich wie sie bereits für die MOSH- und MOAH-Analytik eingesetzt wird.

Die HPLC-Vortrennung wird auch dazu verwendet, die dann noch verbleibende komplexe Mischung orthogonal zur GC zu fraktionieren. Damit wird die Peakkapazität erhöht, d.h. mehr Substanzen können als isolierte Signale erkannt werden. Diese Vortrennung muss selber hoch auflösend sein, damit mög-

lichst wenige Überlappungen entstehen, d.h. Schnitte innerhalb der Elution einer Substanz aus der HPLC, wodurch Substanzen in zwei angrenzenden Fraktionen auftauchen.

Eine umfassende Analyse setzt eine ebenso umfassende Extraktion aus dem Karton voraus, d.h. mit einem ziemlich polaren Lösungsmittel. Daraus ergab sich ein schwierig zu lösendes Problem: Die Vortrennung in der HPLC, insbesondere die Trennung von MOSH, MOAH und anderen apolaren Substanzen, setzt reines Hexan als Eluent voraus, worin aber ein großer Teil der polarerer Stoffe nicht genügend löslich sind (sie fallen mit hochmolekularen Anteilen aus). Die Lösung bestand darin, den Extrakt am Schluss der Aufarbeitung in einem derart polaren Lösungsmittels (Pyridin) aufzunehmen, dass dieses im oberen Teil der HPLC-Trennsäule zurückgehalten wird. Damit ist im unteren Teil der Trennsäule nur Hexan als mobile Phase wirksam. Dies bedingt aber, erstens, dass die Menge des eingespritzten Pyridins auf die Kapazität der HPLC-Trennsäule abgestimmt wird, d.h. das Pyridin nur einen beschränkten Anteil (weniger als die Hälfte) der Trennsäule desaktiviert. Zweitens muss der Analysenzyklus dafür ausgelegt werden, dass das Pyridin nach jedem Durchlauf wieder entfernt wird.

Karton enthält aus dem Holz große Mengen an Carbonsäuren, insbesondere Harzsäuren vom Typ der Abietin- und Pimarsäuren, welche die Gaschromatographie überladen und die Chromatogramme mit stark tailenden Signalen überladen. Sie lassen sich in der HPLC nicht heraustrennen ohne dass damit auch viele interessierende Stoffe verloren gehen. Nach verschiedenen Versuchen mit wenig ansprechenden Resultaten wurde die Methode darauf ausgerichtet, die Carbonsäuren mittels Chromatographie an basischem Aluminiumoxid selektiv zu entfernen. Weil Abietin- und Pimarsäuren aus dem Holz stammen, sind wenigstens aus jetziger Sicht von geringem Interesse. Mit ihrer Abtrennung werden aber auch andere Säuren entfernt. Da es sich vor allem um Fettsäuren mit geringer toxikologischer Relevanz handelt, wurde dieser Verlust als tragbar erachtet. Zudem ist die Abtrennung der Carbonsäuren mit dem Verlust hoch polarer anderer Substanzen verbunden, da nur mit begrenzt starken Eluenten gefahren werden kann, wenn die Carbonsäuren auf dem Aluminiumoxid verbleiben sollen.

Recyclingkarton enthält oft eine Menge an Triglyceriden (vor allem als Binder in Off-Set Druckfarben verwendet), welche leicht die Gaschromatographie überlädt. Damit wird die Nachweisgrenze von 100 µg/kg für jene HPLC-Fractionen unerreichbar, welche Triglyceride enthalten. Dieses Problem wurde durch ein neuartiges HPLC-GC-Interface über eine Kammer mit programmierter Temperatur (PTV-Injektor) gelöst: Die Temperatur dieser Kammer wurde so gesteuert, dass die Triglyceride die GC-Trennsäule nicht erreichten. Ein derartiger Filter ist möglich, weil nur Stoffe in trockene Lebensmittel migrieren können, die wesentlich flüchtiger sind als Triglyceride.

Um auch polare Substanzen mittels GC analysieren zu können, wurden die Extrakte derivatisiert. Gängige Methoden sind Silylierung und Acetylierung. Der Silylierung wurde der Vorzug gegeben, da die Nebenprodukte weniger stören und die EI-Spektrensammlungen viele silylierte Derivate enthalten. Weil damit die Klassifizierung nach Polarität verloren geht (aus hoch polaren Substanzen können weitgehend apolare Derivate entstehen), wurde die Analyse mit Silylierung parallel zur Analyse ohne Derivatisierung geführt.

Mehrere Stufen der Probenvorbereitung setzen eine weitgehende Entfernung der zuvor eingesetzten Lösungsmittel voraus. Da die interessierenden Substanzen ebenfalls flüchtig sind (der Migrationsme-

chanismus verläuft über Verdampfung), wird bei Abdampfung des Lösungsmittels leicht ein großer Teil der interessierenden Substanzen mitgerissen. Derartige Verluste ließen sich dadurch verhindern, dass den Lösungen jeweils höher siedende Lösungsmittel zugesetzt wurden, die als Keeper wirkten. Diese Zusatzlösungsmittel mussten allerdings so gewählt werden, dass sie für die nachfolgenden Analysenschritte geeignet waren, insbesondere für die Silylierung und die Einspritzung in die HPLC.

Methoden

Hier wird die Methodik in allgemeinen Zügen beschrieben und begründet. Die experimentellen Details sind in Kapitel 4 nachzulesen.

Der Karton wurde mit einem 1:1 (v/v) Gemisch von Hexan und Ethanol extrahiert. Ethanol ergab eine günstige Quellwirkung der Festanteile im Karton, und mit der Mischung wurde eine breite Löslichkeit erreicht. Dieser Extrakt wurde stark eingeeignet, wobei das Hexan bevorzugt abdampft und eine Lösung weitgehend in Ethanol zurücklässt.

Für die Abtrennung der Carbonsäuren wurde zuerst eine Flüssig/Flüssig-Verteilung mit einer basischen wasserhaltigen Phase und einem organischen Lösungsmittel mit genügender Lösungskraft für polare Verbindungen angestrebt. Diese Versuche schlugen fehl: Damit Carbonsäuren mit großen apolaren Anteilen (Harzsäuren, aber auch langkettige Fettsäuren) in die basische Phase übergehen, muss diese einen hohen Anteil an organischem Lösungsmittel (z.B. Alkohol) enthalten. Für die Phasentrennung bedingt dies eine organische Gegenphase mit einem hohen Anteil an apolarem Lösungsmittel (z.B. Hexan) damit der Alkohol der basischen Phase nicht in die organische Phase übergeht, was wiederum die Extraktion der Harzsäuren in die zurückgebliebene, weitgehend wässrige Phase verhindert hätte. Zudem erwies sich eine starke Base als erforderlich (z.B. Natriumhydroxid), welche neben den Carbonsäuren auch die Phenole entfernte.

Die Vortrennung auf basischem Aluminiumoxid ergab günstigere Resultate. Allerdings hat dieses Adsorbens nicht nur für Säuren, sondern generell für polare Verbindungen eine hohe Retentionskraft. Deswegen wurde diese Retention mit Wasser reduziert und ein Eluent mit einer Stärke eingesetzt, dass die Harzsäuren eben noch auf die Aluminiumoxid hängen blieben. Dafür erwies sich ein Eluent aus 10 % Wasser/Methanol als geeignet. Dies ergab sich aus einer Optimierung mit einer Testmischung. Die Abietin- und Pimarsäuren sowie die freien Fettsäuren C16 und C18 wurden vollständig zurückgehalten, während oligomere Ethylenglycole (PEG 200), Triacin (Triacetyl glycerin), Dipropylsebacat, Tributylcitrat, Diundecylphthalat sowie Bisphenol A vollständig eluiert wurden; Triethanolamin ging verloren, selbst wenn dem Eluenten etwas Base zugesetzt wurde.

Allerdings sind Wasser und Methanol weder für die HPLC-Vortrennung noch für die Silylierung tolerierbar, mussten also vollständig abgedampft werden. Damit keine flüchtigen Probenkomponenten verloren gingen, wurde dem Eluat das höher siedende Pyridin zugesetzt, das zugleich für die Silylierung eine geeignete Matrix ergab. Pyridin/Wasser bildet bei 115 °C ein azeotropes Gemisch mit 57 % Pyridin. Der aufbereitete Extrakt befand sich also in Pyridin. Dieser wurde entweder direkt in die HPLC eingespritzt oder zuerst silyliert.

Die erste Aufgabe der HPLC lag in der Entfernung des eingespritzten Pyridins. Mit Hexan als mobiler Phase ist die Retentionskraft von Kieselgel für Pyridin hoch, so dass die zur Erreichung der Nachweisgrenze nötige Einspritzung von 20 µl Pyridin nur ungefähr das oberste Drittel der Trennsäule desaktivierte. Die Probenkomponenten migrierten praktisch retentionslos über das mit Pyridin belegte Kieselgel hinweg, wurden aber weiter unten im aktiv gebliebenen Teil der Trennsäule chromatographiert.

Die HPLC setzte einen Gradienten zuerst mit Dichlormethan, dann mit Methyl-tert.-Butylether (MTBE) ein, wie unten in der Abbildung 27 gezeigt wird. In diesem Bereich wurden 7 Fraktionen on-line in die GC-FID überführt (siehe unten). Anschließend wurde die HPLC-Trennsäule mit MTBE und erhöhtem Fluss zurückgespült, das MTBE mit Dichlormethan entfernt und das Kieselgel schliesslich mit Hexan rekonditioniert.

Abbildung 27 zeigt oben ein im UV bei 230 nm aufgenommenes Chromatogramm der HPLC. Das erste scharfe Signal setzte mit Durchbruch des Dichlormethans ein und umfasste einen großen Teil der MOAH. Die darauf ansteigende Linie stammt vom schwach detektierten Gradienten des Dichlormethans. Das anschließend dominierende, breite Signal dürfte vom Pyridin stammen. Danach wurde der Eluentenfluss für die Rückspülung umgedreht. Dieses HPLC Chromatogramm ergibt zwar keine wesentlichen Informationen zur Zusammensetzung der Probe, erlaubt aber die Verfolgung des Gradienten und die Überprüfung der Stabilität der HPLC-Vortrennung (verschiedene Pumpsysteme ergeben unterschiedliche Gradienten

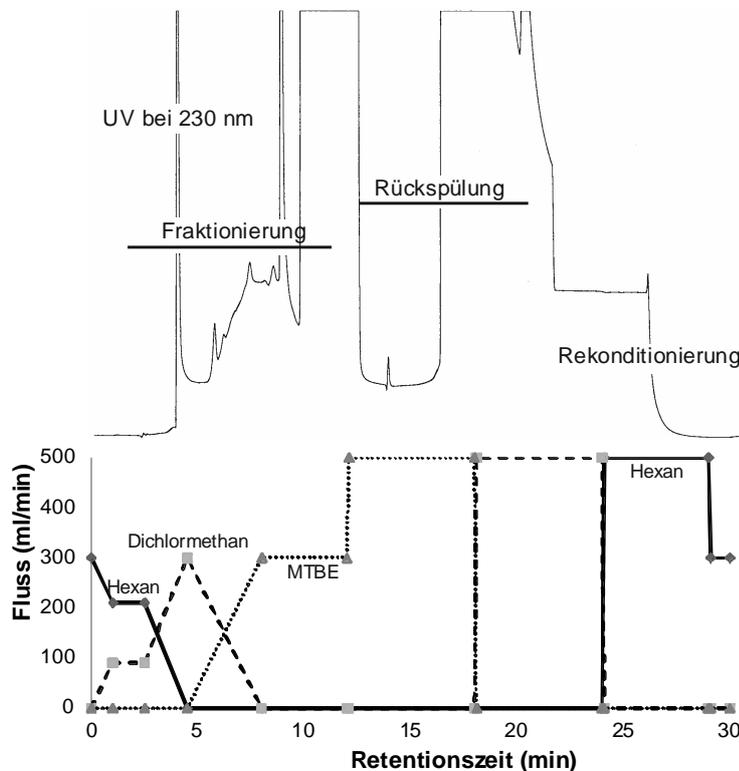


Abbildung 27 HPLC-Gradient (unten): ausgezogene Linie für Hexan, gestrichelt für Dichlormethan und Punkte für MTBE. Darüber mittels UV bei 230 nm aufgenommenes HPLC-Chromatogramm, mit dem für die GC-Analyse relevanten Abschnitt als „Fraktionierung“ markiert.

Der HPLC-GC-Transfer erfolgte im Prinzip mit der gleichen Methode wie sie für die MOSH/MOAH-Analyse eingesetzt wurde: Retention-Gap- Technik mit teilweise simultaner Lösungsmittelabdampfung. Damit wird Solvent trapping wirksam, welches Verluste flüchtiger Anteile durch Verdampfung zusammen mit dem Lösungsmittel und Abfluss durch den Dampfausgang vermeidet.

Im Gegensatz zur normalerweise eingesetzten MOSH/MOAH- Analyse wurden die HPLC- Fraktionen jedoch nicht direkt in die unbelegte Vorsäule eingeführt, sondern in einen mit etwas Glaswatte gepackten PTV- Injektor. Dieser wurde während des Transfers bei 150 °C gehalten, um das Lösungsmittel simultan mit der Einführung verdampfen zu lassen. Die Dämpfe rekondensierten in der unbelegten Vorsäule, wie dies für die Concurrent solvent recondensation (CSR) Technik für konventionelle splitlose Einspritzung beschrieben ist. Anschließend wurde die Kammer auf 280 °C aufgeheizt, um die interessierenden flüchtigeren Substanzen ins Trennsystem überzuführen, aber die Hochsieder, insbesondere die Triglyceride und die oligomeren Materialien z.B. aus Klebstoffen, zurück zu halten. Nach der splitlosen Periode wurde der Injektor auf 350°C aufgeheizt und ein hoher Splitfluss eingestellt, um die langsam verdampfenden, weniger flüchtigen Stoffe weitgehend über die Splitleitung zu entfernen

Darstellung der Screening-Ergebnisse

Als Beispiel zeigt Abbildung 28 das FID-Gaschromatogramm der Fraktion 3 (siehe unten) eines Recyclingkartons der Firma 2. Darunter ist das Chromatogramm eines von C11 bis C32 reichenden Gemisches von n-Alkanen abgebildet, um die Schwelle der Relevanz (100 µg/kg im Karton) festzulegen: jedes n-Alkan im unteren Chromatogramm entspricht einer Konzentration von 100 µg/kg im oben gezeigten Kartonextrakt. Also liegen fast alle im Kartonextrakt beobachteten Substanzen in einer Konzentration über der Schwelle der Relevanz vor. Dabei wird nicht berücksichtigt, dass manche Substanzen als Gemische von Isomeren auftreten, also möglicherweise additiv wirksam sind und deren Konzentrationen deswegen zusammengezählt werden müssten, womit auch kleinere Signale die Schwelle der Relevanz überschreiten könnten. Die abgebildete Schwelle gilt auch für die in den nachfolgenden Abbildungen gezeigten Gaschromatogramme

Eine etwas eingehendere Betrachtung des Kartonextrakts zeigt, dass im früh eluierten Teil der Fraktion 3 kaum Signale sichtbar sind: Substanzen dieses Flüchtigkeitsbereichs verdampfen beim Trocknen des Kartons oder bei dessen Aufbewahrung. Im Bereich ab etwa n-C12 enthält diese Fraktion allerdings außergewöhnlich wenige Substanzen (Vergleich mit den unten gezeigten Chromatogrammen). Etwas nach n-C20 erscheint ein überragendes Doppelsignal mit einer Fläche, welche einer Konzentration annähernd 100 Mal der Schwellenkonzentration entspricht. Der größte Teil des unaufgelösten Haufens mit weit über 100 Signalen liegt jenseits der Retentionszeit von n-C24, wovon die meisten Substanzen für Übertragung über die Gasphase bei Raumtemperatur unbedeutend sein dürften. Der letzte Teil des Chromatogramms, eluiert bei einer Ofentemperatur von über 300 °C, zeigt kaum mehr Signale, nicht weil Substanzen entsprechender Flüchtigkeit im Karton fehlen würden, sondern weil diese zusammen mit den Triglyceriden in der Kammer des PTV-Injektors zurückgehalten wurden.

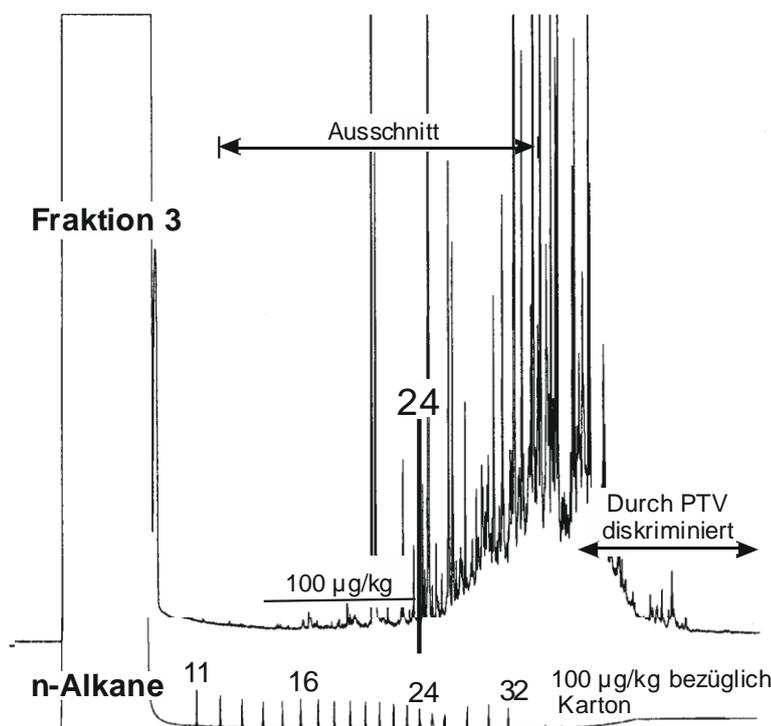


Abbildung 28 Chromatogramme zur Erklärung der nachfolgenden Darstellungen. Unten: Gemisch von n-Alkanen mit einer Konzentration pro Substanz, welche in den Kartonextrakten der als Schwelle der Relevanz angenommenen Konzentration von 100 µg/kg entspricht. Oben: Vollständiges GC-FID Chromatogramm der Fraktion 3 des Recyclingkartons von Firma 2 mit eingezeichneter 100 µg/kg Schwelle, einer vertikalen Linie bei der Retentionszeit von n-C24 (obere Grenze der namhaft bei Raumtemperatur migrierenden Kohlenwasserstoffe) sowie dem Ausschnitt des Chromatogramms, der in den nachfolgenden Chromatogrammen gezeigt wird.

Die in den nachfolgenden Abbildungen gezeigten Chromatogramme sind auf den relevanten Ausschnitt eingekürzt, wie er durch den Doppelpfeil definiert ist.

Die Zusammensetzung der Fraktionen ist in der GC x GC-MS-Analyse so weit wie möglich aufgeklärt worden (siehe unten). Eine pauschalisierte Zusammensetzung ist in der Tabelle 16 zu finden. Links sind die Verbindungstypen in den Fraktionen des direkt analysierten Extrakts. Weil die Mehrzahl der in der direkten Analyse detektierten Substanzen (die nicht silylierbaren) auch im silylierten Extrakt auftreten, sind dort nur die zusätzlichen aufgeführt.

Tabelle 16 Substanztypen in den unten gezeigten HPLC-GC-FID-Chromatogrammen. Links: direkte Analyse des Extrakts aus Recyclingkarton; rechts: zusätzliche Substanztypen nach Silylierung

Fraktion	Direkte Analyse	Silyliert (zusätzlich)
1	MOSH	
2	MOAH, Holzharzkomponenten	Langkettige Alkohole
3	Ether, Butyl- und Isooctylester	Alkohole, Phenole
4	Methyl-, Ethyl-, Isopropylester, Aldehyde, Ketone	Organ. Säuren, Alkohole
5	Phthalate, Diester, Phenole, Aldehyde, Ketone, verzweigte Alkohole	Glykole, Glycerin
6	Alkohole, Triester, Acrylate	

Ergebnisse Recyclingrohkarton Firma 2

In der Abbildung 29 sind die Chromatogramme vom unbedruckten Recyclingkarton der Firma 2 mit Produktionsdatum vom 10.1.2012 zusammengestellt. Links oben befindet sich das HPLC-Chromatogramm mit den eingezeichneten Schnitten für die in die GC transferierten Fraktionen. Die Fraktionen waren 90 s breit, mit Ausnahme der zweitletzten, welche wegen ihrer Komplexität geteilt wurde (Fraktionen 5 und 6, je 45 s breit). In allen Gaschromatogrammen ist die Retentionszeit von n-C₂₄ markiert. Die Chromatogrammausschnitte 1-7 der entsprechenden Fraktionen sind nebeneinander aufgereiht und stellen Verbindungen steigender Polarität dar.

Das MOSH-Chromatogramm (Fraktion 1) zeigt eine normale Verteilung gesättigter Mineralölkohlenwasserstoffe, wie sie in der Literatur vielfach beschrieben wurde [9, 22, 23]. Es sind keine weiteren Substanzen sichtbar.

Auch die MOAH-Fraktion (Fraktion 2) entspricht dem vielfach gezeigten Bild. Neben den Aromaten aus dem Mineralöl im unaufgelösten Haufen (ohne relevante aufsitzende Peaks) sind große Signale von DIPN und Holzölkohlenwasserstoffen sichtbar, welche mindestens als Summe die Schwelle der Relevanz teilweise über 100fach überragen.

Das Chromatogramm der Fraktion 3 wurde schon in Abbildung 28 gezeigt und enthielt (wie oben erwähnt) verhältnismäßig geringe Anteile <n-C₂₄. Die Fraktionen 4-6 zeigen hohe Komplexität mit vielen Signalen 10fach über dem Schwellenwert von 100 µg/kg.

Die Fraktion 7 war weitgehend leer, möglicherweise weil die potentiell dort auftretenden polaren Substanzen entweder zu adsorptiv waren für die GC oder bei der Vortrennung zur Entfernung der Säuren auf dem Aluminiumoxid hängen geblieben sind. An dieser Stelle erreichte die angewandte Methode also ihre Grenze

Abbildung 30 zeigt die entsprechenden Chromatogramme von einem unbedruckten Frischfaserkarton. Darin sind Substanzen aus dem Faserstoff sowie kleinmolekulare Anteile von Chemikalien für die Kartonherstellung zu erwarten. Mit wenigen Ausnahmen sind die im Frischfaserkarton beobachteten Signale in den Chromatogrammen des Recyclingkartons untergegangen, was bedeutet, dass der weitaus größte Teil der in Abbildung 29 sichtbaren Signale Substanzen abbilden, welche über das Recycling von Druckfarben, Klebstoffen und anderen Chemikalien in den Karton gelangt waren.

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie

„Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

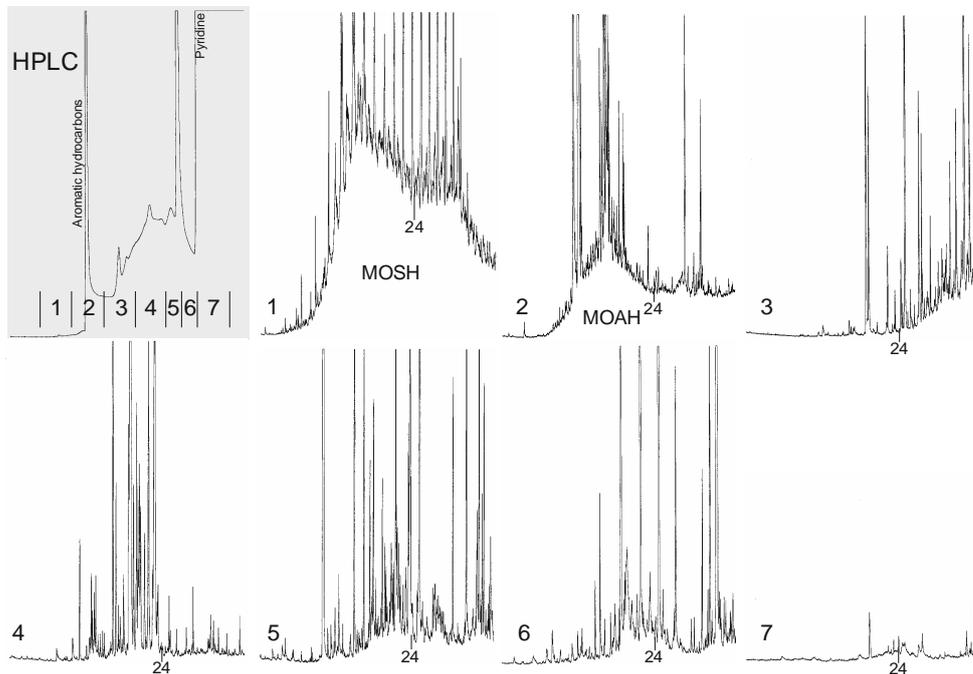


Abbildung 29 Direkte Analyse des Recyclingkartons von Firma 2: Oben links das HPLC-Chromatogramm mit den eingezeichneten Fraktionen, dann die GC-FID-Chromatogramme der 7 HPLC-Fractionen. Schwelle der Relevanz (100 µg/kg): siehe Abbildung 28.

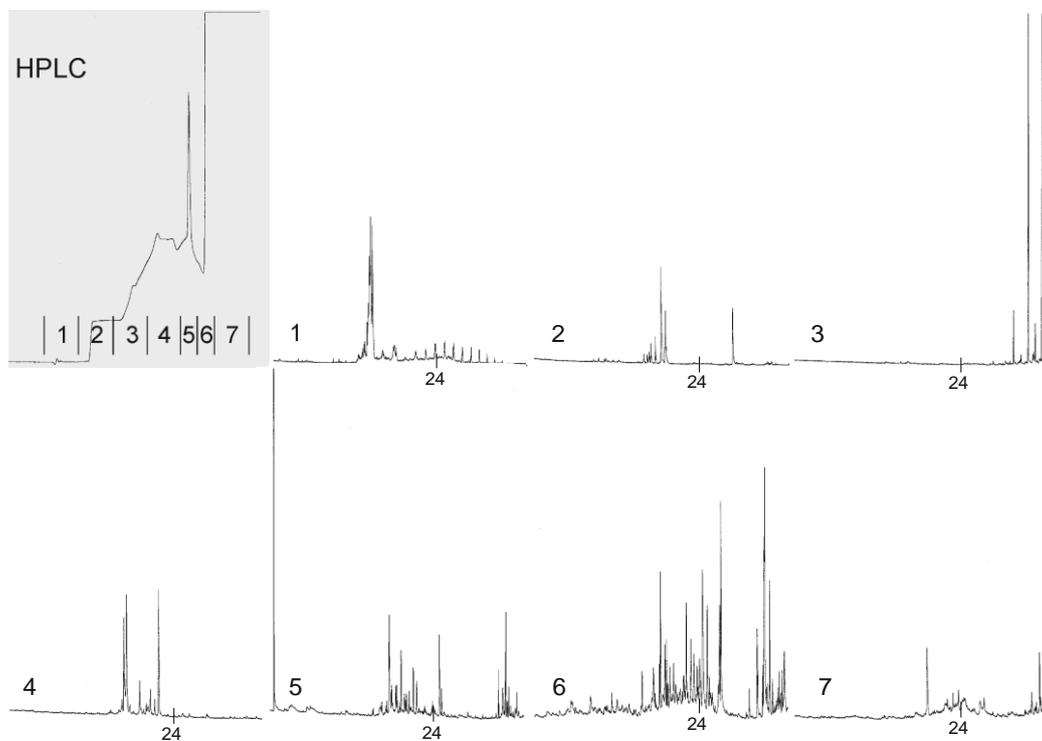


Abbildung 30 Direkte Analyse eines Frischfaserkartons, dargestellt analog und mit gleichen Bedingungen (z.B. Abschwächung) wie Abbildung 29.

Abbildung 31 zeigt die zu Abbildung 29 analogen Resultate, aber nach Silylierung des Kartonextrakts. Silylierung erzeugt zusätzliche Signale für adsorptive Substanzen, die sonst nicht von der GC eluiert werden. Sie verschiebt aber auch Signale silylierbarer Komponenten, die schon unsilyliert sichtbar waren, innerhalb der Gaschromatogramme und tendenziell in früher eluierte HPLC-Fractionen, d.h. nicht jedes neu auftauchende Signal bildet eine zuvor nicht detektierte Substanz ab. Für die Mehrzahl der aus dem Karton extrahierten Substanzen hatte Silylierung allerdings keinen Effekt. So blieb die MOSH-Fraktion unverändert.

In der MOAH-Fraktion erschienen zusätzliche Signale, z.B. jene der silylierten linearen Alkohole (drei dominante Peaks kurz vor sowie nach n-C₂₄), welche in der Abbildung 29 in der Fraktion 6 die dominanten Signale bildeten. Auch Fraktion 3 enthält mehr Signale unter n-C₂₄ als in Abbildung 29. Umgekehrt sind in der Fraktion 6 viel weniger Signale zu sehen, d.h. in Abbildung 31 enthielt die Fraktion 6 vor allem silylierbare Substanzen, wie Alkohole und Phenole. Fraktion 7 enthielt keine Komponente <C₂₄ von über 100 µg/kg im Karton, vermutlich weil dort erscheinende Substanzen bei der Probenvorbereitung verloren gingen.

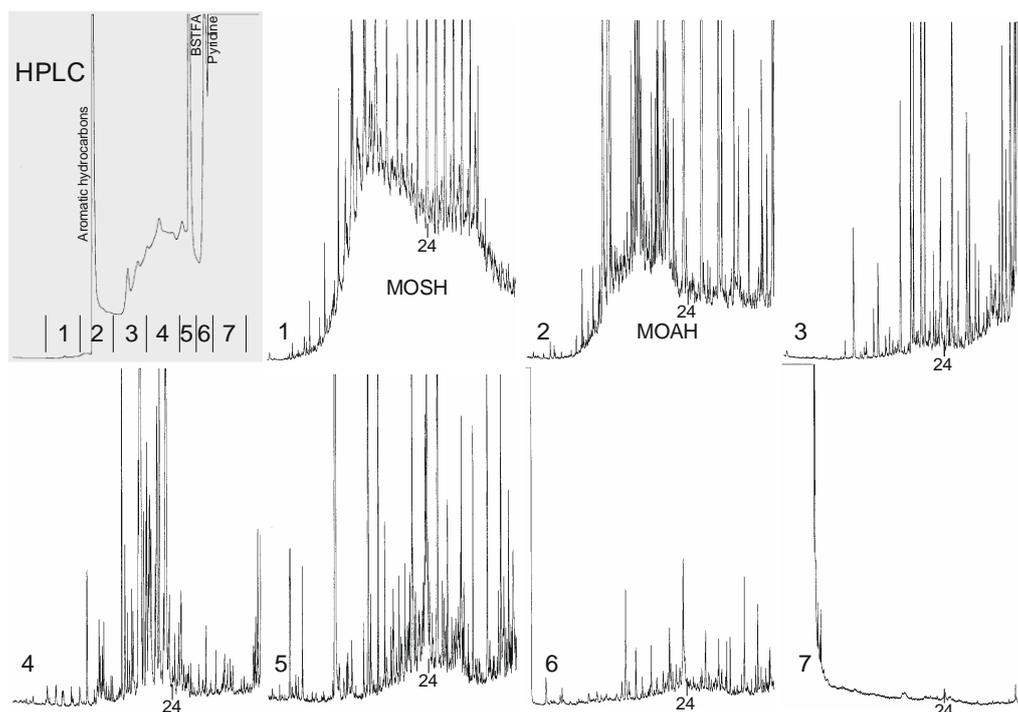


Abbildung 31 Analyse des Recyclingkartons analog zu Abbildung 29, aber nach Silylierung des Extrakts

Abbildung 32 stammt vom Frischfaserkarton, der in Abbildung 30 gezeigt wurde, ebenfalls nach Silylierung. Deutlicher als in Abbildung 31 werden zusätzliche Signale sichtbar, also von Substanzen, die ohne Silylierung nicht GC-gängig waren. Dies ändert aber nichts an der vorherigen Feststellung, dass die meisten Signale in den Extrakten aus Recyclingkarton von Fremdstoffen aus dem Recycling stammen

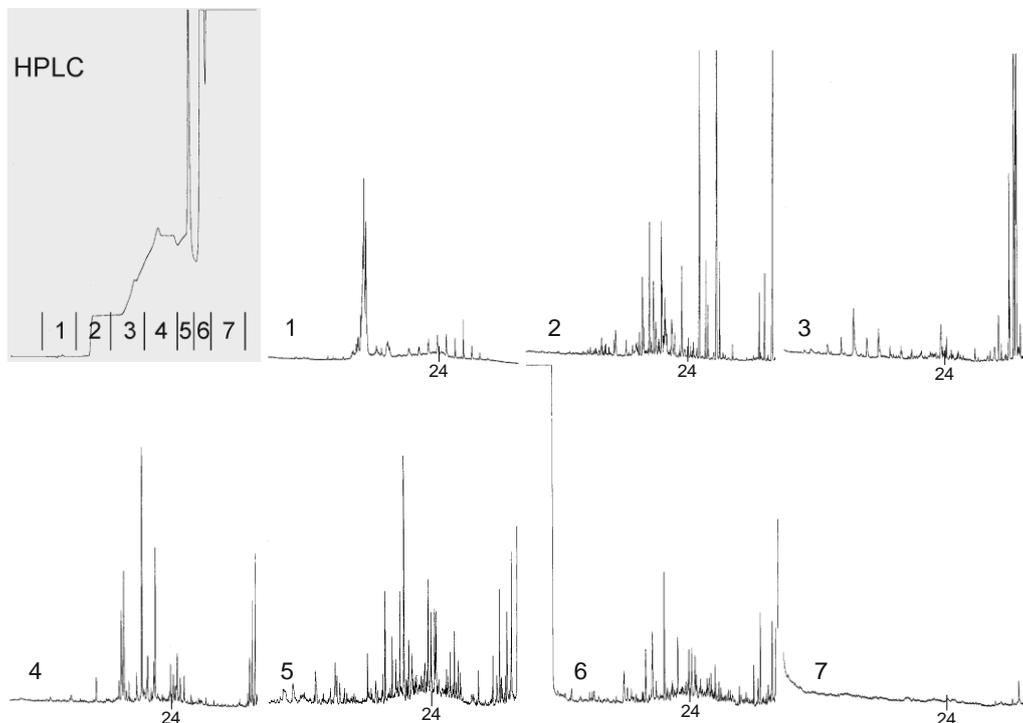


Abbildung 32 Analyse eines Frischfaserkartons nach Silylierung.

Vergleich verschiedener Recyclingkartons

Die oben beschriebene Methode wurde auf vier frisch gezogene, unbedruckte Recyclingkartons verschiedener Hersteller angewendet. In Abbildung 33 sind die interessantesten Fraktionen 3-6 der nicht silylierten Extrakte zu sehen. Die oberste Reihe, vom Karton der Firma 2, wurde bereits in Abbildung 29 gezeigt. In Abbildung 34 werden die Chromatogramme der silylierten Extrakte der gleichen Kartonproben gezeigt, wobei wegen der Verschiebungen durch die Derivatisierung die Fraktionen 2-5 als die interessanteren gewählt wurden

Aus der Struktur der Signale ist abzuleiten, dass viele Substanzen in allen vier Kartons vorkommen, wenn auch in unterschiedlichen Mengen. Einige Signale treten allerdings nur in einem oder zwei Kartons in relevanten Mengen auf, müssen also von Substanzen stammen, welche punktuell in größeren Mengen ins Recyclinggut eingetragen werden. Diese Variabilität bedeutet, dass auch eine lückenlose Identifizierung der Substanzen in einem Karton keine allgemeine Aussage zu Recyclingkarton zuließe, also eine lückenlose Absicherung die Analyse vieler Kartons oder sogar jedes Kartons voraussetzen würde.

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie
„Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

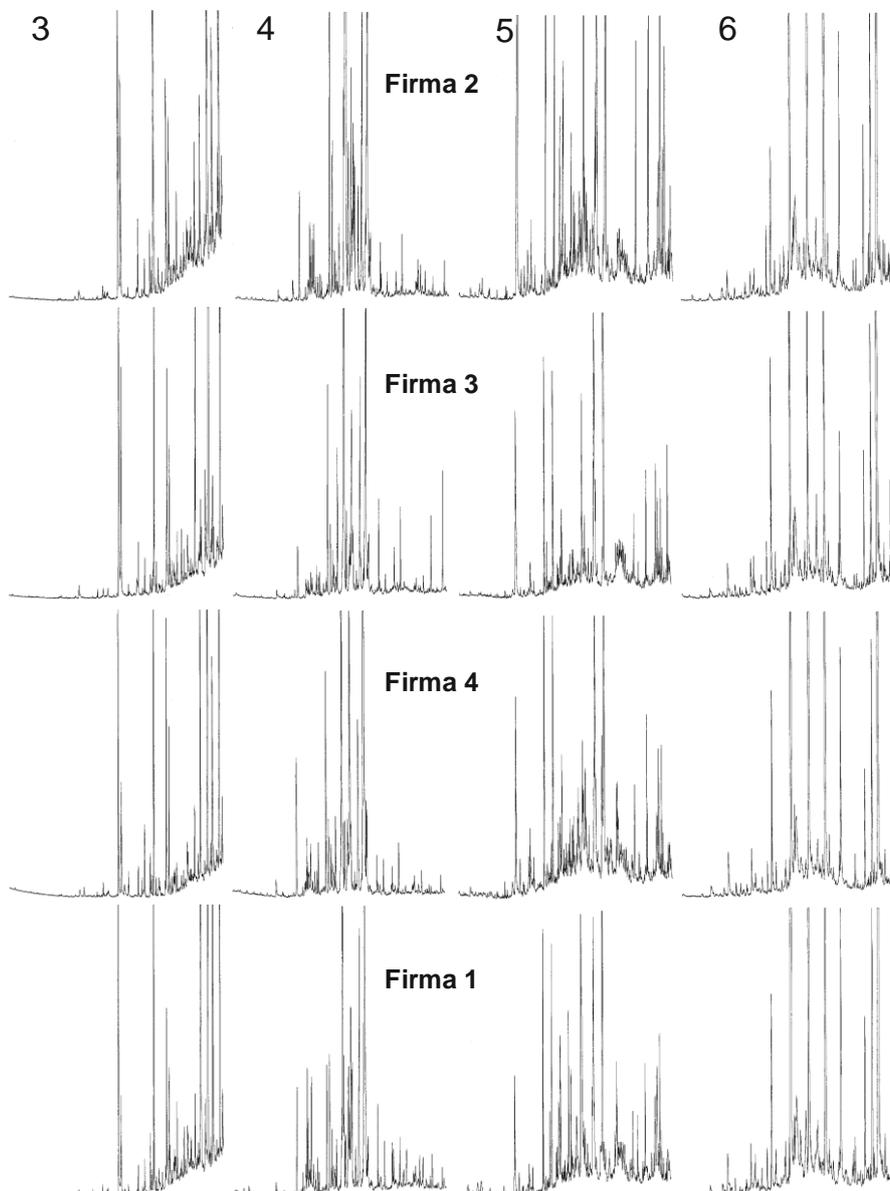


Abbildung 33 Vergleich der Fraktionen 3-6 für vier unbedruckte Recyclingkartons.

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie
„Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

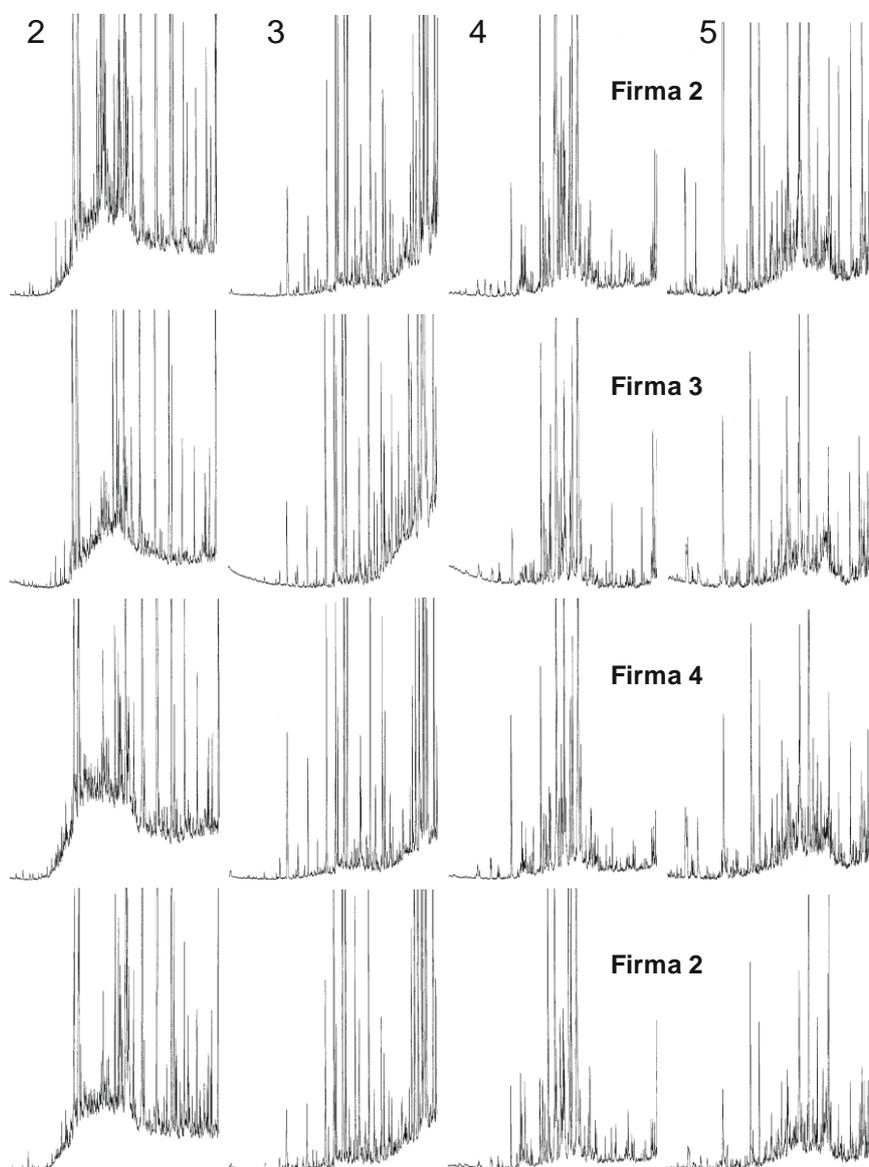


Abbildung 34 Vergleich der Fraktionen 2-5 der vier unbedruckten Recyclingkartons nach Silylierung

Obergrenze der Migration

Die angewandte Darstellung der Migration eignet sich auch dafür, einen Eindruck über die maximale Migration und deren Häufigkeit zu vermitteln.

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. Oben wurde diese auf

100 µg/kg Karton gesetzt. Wenn als Beispiel gefunden würde, dass keine relevante Migratkomponente im Karton 10 mg/kg überschreitet, wäre eine Barrierenwirkung entsprechend einem Faktor 100 ausreichend.

Die Abbildung 35 zeigt die gleichen Chromatogramme wie Abbildung 33, also die interessantesten vier Fraktionen der Recyclingkartons von vier Herstellerbetrieben. Nun ist aber die Abschwächung so hoch gewählt, dass 10 mg/kg im Karton überblickbar sind: Die ungefähre Peakhöhe einer Substanz von 10 mg/kg im Karton ist für alle Reihen von Chromatogrammen links durch einen waagrechten Strich definiert und unten beschriftet

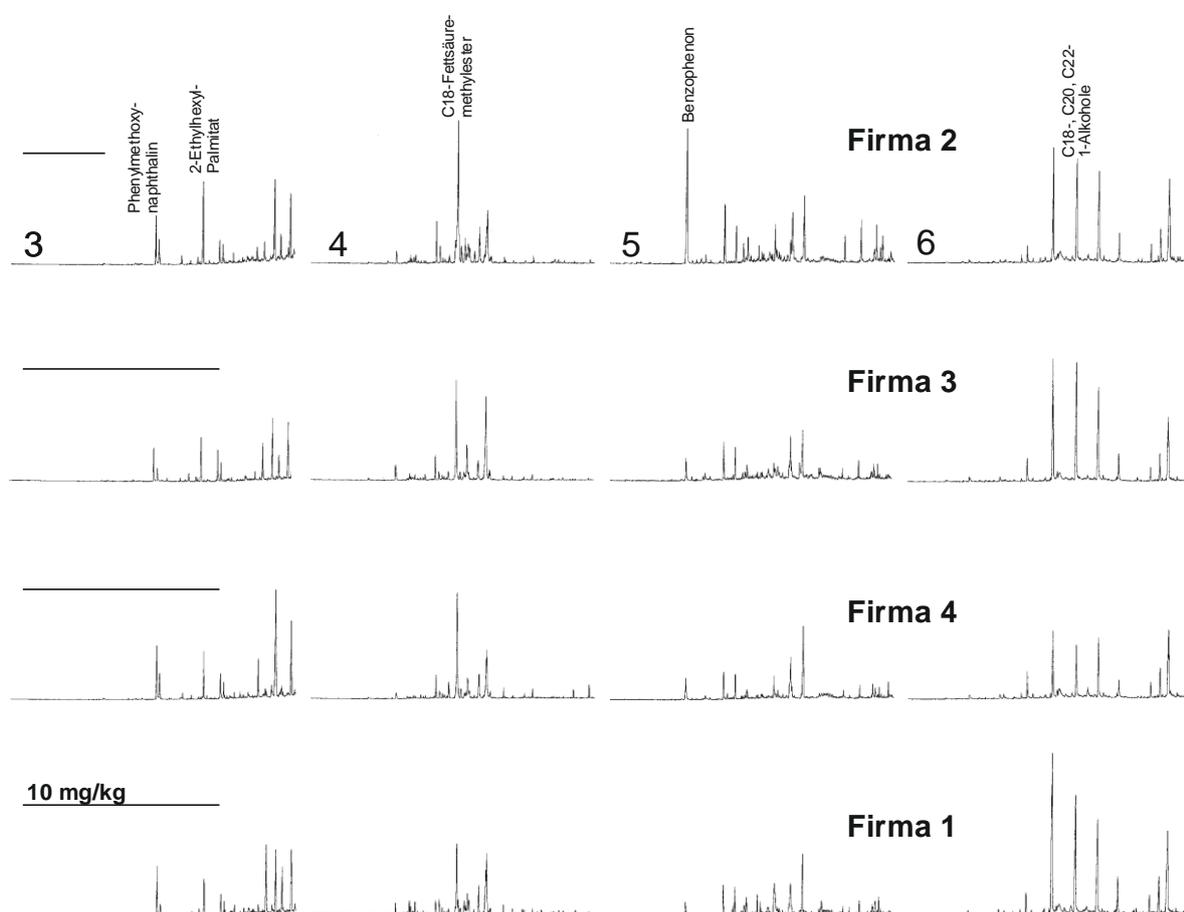


Abbildung 35 Chromatogramme wie in Abbildung 33, aber derart abgeschwächt, dass ein Signal von 10 mg/kg im Karton die links durch horizontale Striche angegebene Höhe erreicht

Für den Recyclingkarton der Firma 2 ergibt sich, dass in der Fraktion 3 das 2-Ethylhexylpalmitat ziemlich nahe an die 10 mg/kg-Grenze herankommt, das Phenylmethoxynaphthalin aber nur ca. 5 mg/kg erreicht. In der Fraktion 4 überschreitet ein Signal die kritische Höhe und ist zudem verbreitert. Die GC x GC-MS Identifikation (siehe unten) zeigt, dass es sich dabei vor allem um die Methylester von Öl- und Linolsäure handelt. In der Fraktion 5 überschreitet Benzophenon die Grenze geringfügig. In der Fraktion 6 dominiere-

ren drei 1-Alkohole. Die einzelnen Alkohole unterschreiten die 10 mg/kg. Die Extrakte der drei anderen Recyclingkartons ergaben ähnliche Resultate.

Die Fraktionen 1 und 2 wurden nicht abgebildet. 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.

Zweidimensionale GC (GC x GC): Methodik

Trotz Fraktionierung mittels HPLC enthalten die oben gezeigten Chromatogramme viele Signale mit überlappenden Komponenten (Co-Elutionen). Die Komplexität der Migrate wird also noch unterschätzt. Die Trennleistung der GC kann durch die Anwendung der umfassend zweidimensionalen Technik (GC x GC) gesteigert werden: Das Eluat aus der ersten Trennsäule wird durch einen Modulator während einiger Sekunden festgehalten und darauf als scharfe Bande in eine zweite Trennung mit anderer Selektivität geschickt. Die zweite Trennung muss schnell sein (einige Sekunden) und erfolgt deswegen auf einer kurzen/engen Trennsäule – im vorliegenden Fall im Rhythmus von 5 s. Die Chromatogramme aus der zweiten Dimension werden zu Plots mit Signalen zusammengestellt, die sich aus der Bildfläche erheben und als Flecken dargestellt werden, wobei die Signalgröße durch den Grad der Dunkelheit sichtbar gemacht wird. Diese junge Technik ist erst in wenigen Labors verfügbar und keine Routinetechnik für große Probenserien.

Für die GC x GC-Analyse wurden die gleichen HPLC Fraktionen des Recyclingkartons von Firma 2 verwendet wie oben, wiederum für die direkt oder nach Silylierung eingespritzten Extrakte. Die HPLC Fraktionen wurden am HPLC-GC-Interface manuell aufgefangen und 2-3 fach aufkonzentriert. Davon wurden 10 µl über einen PTV-Injektor mittels CSR-Technik (wie für die on-line Übertragung) in die GC x GC-MS eingespritzt. Für die erste Trenndimension bestand das Chromatographiesystem aus einer 1 m x 0,53 mm i.d. unbelegten Vorsäule und einer 20 m x 0,25 mm i.d. Trennsäule belegt mit einem apolaren Dimethylpolysiloxan (PS-255). Das Eluat dieser Trennsäule wurde mit einem Cryomodulator gepulst auf eine 1,5 m x 0,10 mm i.d. Trennsäule übertragen, welche mit polarem SOP-50 (einem symmetrischen 50 % Diphenyl- Dimethyl- Polysiloxan) beschichtet war. Die Detektion erfolgte mittels TOF-MS mit Elektronenstoß-Ionisierung (EI) im Modus des Total Ion Chromatograms (TIC). Die Identifikationen erfolgten im Bereich von n-C12 bis etwas über n-C26 hinaus, der auch in den Plots abgebildet ist (das Fenster wurde enger gewählt als in den oben gezeigten HPLC-GC-FID-Chromatogrammen).

Die Abbildung 36 zeigt als Beispiel die Fraktion 2 (MOAH-Fraktion) nach Silylierung. Jeder Fleck auf dem Plot stellt eine Substanz dar (wobei noch immer Überlappungen sichtbar sind). Die graue Fläche stammt von einer sehr großen Zahl völlig aufgelöster MOAH, entsprechend dem Peakhaufen im eindimensionalen Gas-Chromatogramm. Vertikale Striche stammen von Signalen, die in der zweiten Di-

mension tailten. Die Abschwächung der gezeigten Plots wurde so eingestellt, dass Komponenten mit einer Konzentration im Karton von 0,1 mg/kg gerade noch sichtbar sind. Ein Beispiel einer solchen Substanz ist hervorgehoben.

Die langsame Trennung in der x-Achse verlief auf apolarer Phase, also als Annäherung nach Flüchtigkeit oder Molekularmasse, wie in den oben gezeigten HPLC-GC-FID-Chromatogrammen. Die in der y-Achse dargestellte schnelle Nachtrennung erfolgte nach Polarität und stellt die Verbesserung durch die zweidimensionale Technik dar: Vertikal übereinander positionierte Flecken waren in der eindimensionalen Chromatographie nicht getrennt. Unten links sind also flüchtige, apolare Substanzen, oben rechts polare Substanzen hoher Molekularmasse.

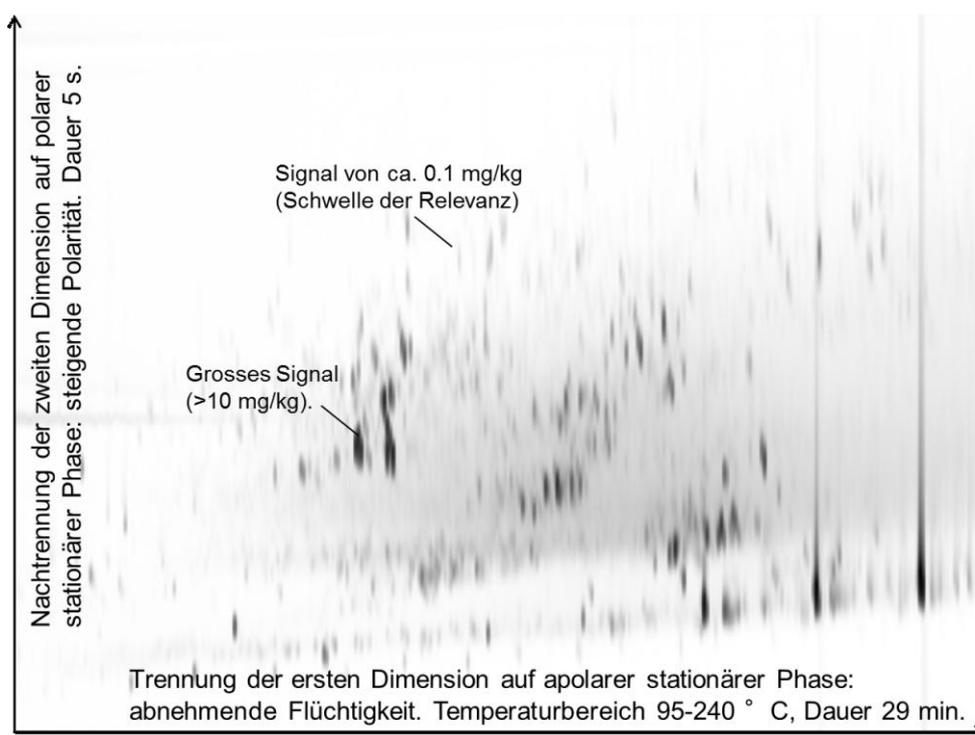


Abbildung 36 GC x GC-MS-Plot zur Erklärung der Darstellung

Die GC x GC-Plots wurden alphabetisch bezeichnet, mit „a“ für die Fraktion 2 des direkt analysierten Extrakts und „A“ für die gleiche Fraktion des silylierten Extrakts. Die Fraktion 1 enthielt neben den MOSH keine interessierenden Substanzen und wird deswegen hier nicht gezeigt.

In jedem GC x GC-Plot wurden jene Signale fortlaufend nummeriert, welche die Schwelle der Relevanz (100 µg/kg) vermutlich überschritten (abgeleitet aus dem Vergleich mit den oben gezeigten FID-Gaschromatogrammen). In einigen Fällen sind Signalgruppen eng verwandter Strukturen eingekreist. In den Plots der silylierten Extrakte wurden nur die Signale beschriftet, welche zusätzlich auftraten, d.h. die silylierten Verbindungen. Wenn eine Substanz durch die HPLC-Fraktionierung zerschnitten und in zwei

Fractionen verteilt wurde, wurde sie in der zweiten Fraktion mit der Nummer der ersten Fraktion und dem Buchstaben jener Fraktion angeschrieben.

Die beschrifteten Signale sind unter dem GC x GC-MS-Plot mit Informationen aus der MS-Analyse aufgelistet. Die Massenspektren sind im Anlage 5 wiedergegeben. Dort sind unter dem Spektrum des gefundenen Signals meistens Spektren aus der Bibliothek abgebildet.

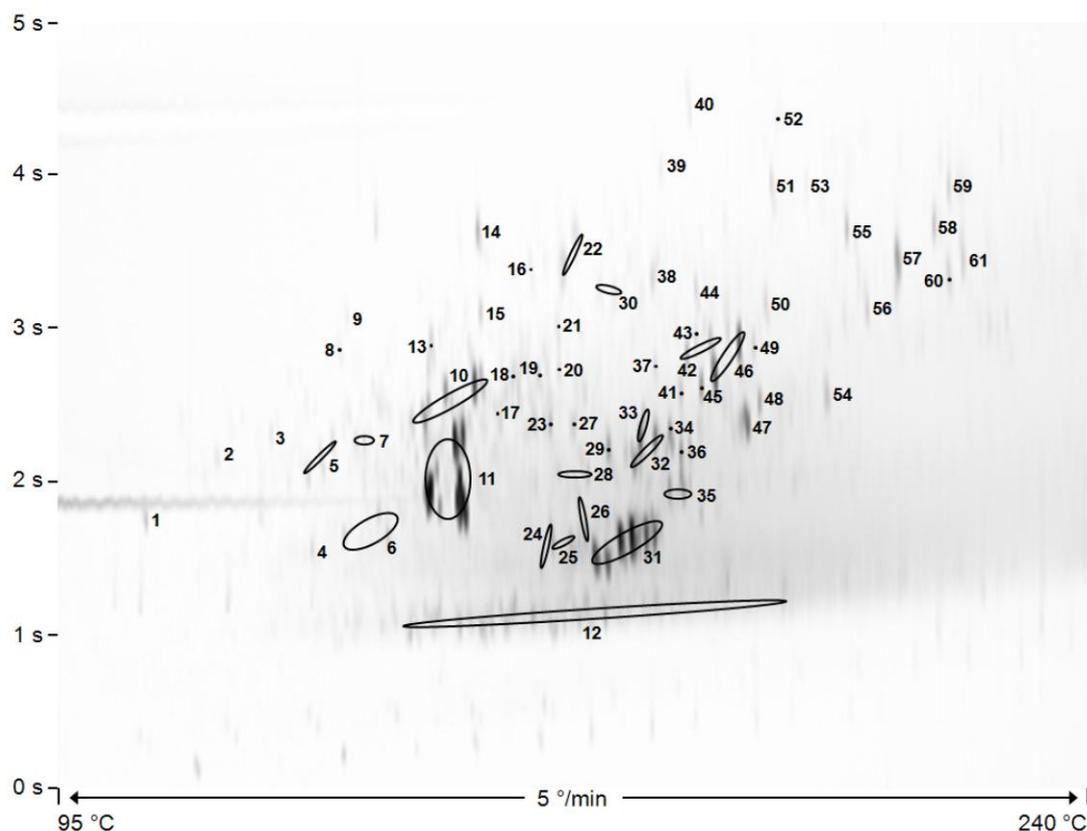
Mit Unsicherheit in der Identifikation wurde folgendermaßen umgegangen:

Bei als sicher eingestuften Identifikationen wurde im Titel der Substanzname angegeben. Die Sicherheit wurde abgeleitet aus:

- Überzeugender Übereinstimmung der Spektren
- Plausibilität der GC-Retentionen in der ersten und zweiten Trenndimension für die vorgeschlagene Verbindung
- Plausibilität, dass die vorgeschlagene Substanz in Recyclingkarton vorkommen kann
- Bei unsicheren, aber wahrscheinlichen Identifikationen wurde die Substanz im Titel mit Fragezeichen angegeben. Das Spektrum der vermuteten Verbindung ist unten abgebildet. Die Unsicherheit kann daher rühren, dass Spektren verschiedener Geräte variieren oder durch Coelution und Bluten der stationären Phase im Spektrum zusätzliche Fragmente auftreten.
- Selbst bei als sicher eingestuften Identifikationen ist oft die Position der Substituenten unsicher, weil sich diese Position nicht immer wesentlich auf das Massenspektrum auswirkt. In diesen Fällen wurde die entsprechende Spezifikation im Titel weggelassen.
- Für viele Spektren wurde keine überzeugende Übereinstimmung gefunden oder das Retentionsverhalten in der GC ließ Zweifel an der Identifikation. Oft waren aber Vergleichsspektren mit nützlichen Ähnlichkeiten vorhanden, die Hinweise auf die Grundstruktur liefern können. In einigen Fällen wurde eine andere Substitution oder Derivatisierung vermutet, in anderen verwiesen die Vergleichsspektren auf Elemente aus der vorliegenden Struktur. In solchen Fällen wurde im Titel nur ein Fragezeichen gesetzt, manchmal mit einer Bemerkung in Klammern.
- Für manche Signale konnte keinerlei Strukturinformation aus den Vergleichsspektren abgeleitet werden. Für diese Substanzen wurde im Titel nur ein Fragezeichen vermerkt und kein Vergleichsspektrum angefügt.

Die unter den GC x GC-MS-Plots angefügte Substanzliste entspricht den Titeln aus Anlage 5.

Ergebnisse aus GC x GC-MS

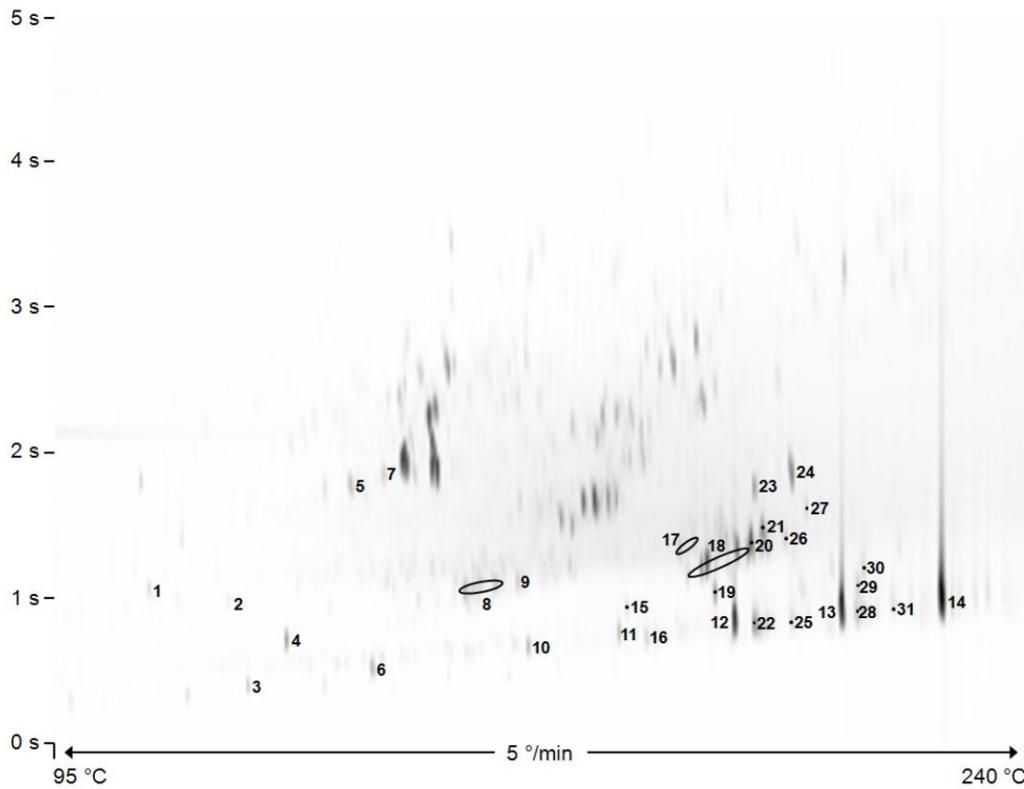


- | | | | |
|-----|---|-----|--|
| a1 | 4-Phenylcyclohexene | a32 | 4b,5,6,7,8,8a,9,10-Octahydro-4b,8-dimethyl-2-isopropylphenanthrene |
| a2 | Dimethylnaphthalene | a33 | ? |
| a3 | Methylbiphenyl | a34 | 10,18-Bisnorabieta-8,11,13-triene |
| a4 | ? | a35 | ? |
| a5 | Trimethylnaphthalene (3 Isomere) | a36 | 7-Isopropyl-1,1,4a-trimethyl-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-phenanthrene? |
| a6 | ? | a37 | ? |
| a7 | Dimethylbiphenyl | a38 | Dimethylphenanthrene |
| a8 | Fluorene | a39 | Fluoranthene |
| a9 | Methylbiphenyl | a40 | Pyrene |
| a10 | Trimethyldiphenylmethan (TMDPM) | a41 | ? |
| a11 | Diisopropyl-naphthalene (DIPN) | a42 | 1,1-Diphenyl-cyclohexane? |
| a12 | Alkyl benzenes (z.B. C12 benzene) | a43 | ? |
| a13 | Methylfluorene | a44 | ? |
| a14 | Phenanthrene, anthracene | a45 | 10,18-Bisnorabieta-5,7,9(10),11,13-pentaene |
| a15 | 1,2,3,4-Tetrahydro-1-phenyl-naphthalene | a46 | ? (zwei Isomere) |
| a16 | Methyl-dibenzothiophene | a47 | 1-Methyl-10,18-bisnorabieta-8,11,13-triene |
| a17 | 9-Propyl-1,2,3,4-tetrahydroanthracene? | a48 | ? |
| a18 | Dimethylfluorene | a49 | ? |
| a19 | 9-Methyl-S-octahydroanthracene? | a50 | C ₄ -Phenanthrene |
| a20 | ? | a51 | Benzylbiphenyl (BBPh) |
| a22 | Methylantracene | a52 | Methylpyrene |
| a23 | ? | a53 | ? |
| a24 | ? | a54 | ? |
| a25 | 1-Methyl-10,18-bis-norabieta-8,11,13-triene? | a55 | ? |
| a26 | ? | a56 | ? |
| a27 | 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydro-9,10-dimethyl anthracene? | a57 | Polystyrene trimer |
| a28 | Diisopropylbiphenyl (2 Isomere) | a58 | ? |
| a29 | ? | a59 | ? |
| a30 | Dimethyl-dibenzothiophene (2 Isomere) | a60 | ? |
| a31 | ? | a61 | ? |

Abbildung 37 a: Fraktion 2 (MOAH-Fraktion)

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie

„Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

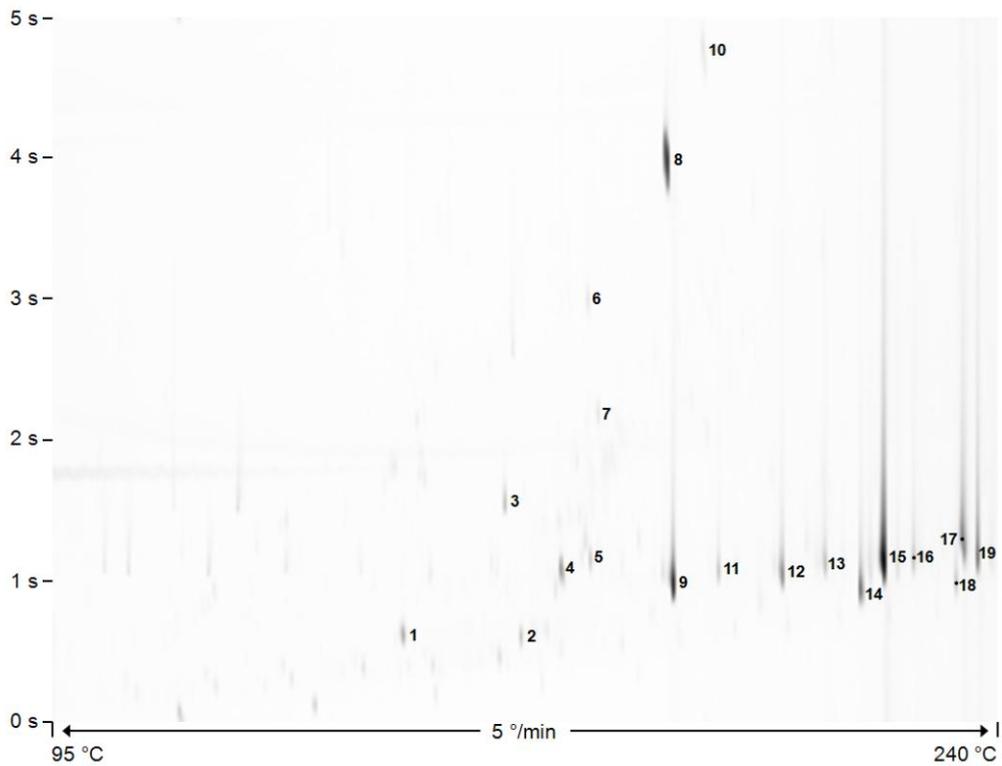


- | | |
|--|--|
| A1 4-Chloro-3-methylphenol TMS | A17 ? |
| A2 ? | A18 ? |
| A3 Trimethylol propane TMS | A19 3,7,11,15-Tetramethyl-, (E,E)-1,6,10,14-hexadecatetraen-3-ol TMS? |
| A4 Butanediol TMS? | A20 3-Hydroxy androst-5-en-7-one? |
| A5 ? | A21 Pimara-7,15-dien-3-ol, TMS? |
| A6 ? | A22 Eicosanol TMS Isomer? (siehe A13) |
| A7 Diphenylmethanol TMS | A23 ? |
| A8 ? | A24 Dehydroabietyl alcohol TMS? |
| A9 ? | A25 Eicosanol TMS Isomer? (siehe A13) |
| A10 ? | A26 ? |
| A11 n-Hexadecanol TMS | A27 ? |
| A12 n-Octadecanol TMS | A28 Docosanol TMS Isomer? (siehe A14) |
| A13 n-Eicosanol TMS | A29 ? |
| A14 n-Docosanol TMS | A30 ? |
| A15 ? | A31 Docosanol TMS Isomer? (siehe A14) |
| A16 Octadecanol TMS Isomer? (siehe A12) | |

Abbildung 38 A Fraktion 2, silyliert

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie

„Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

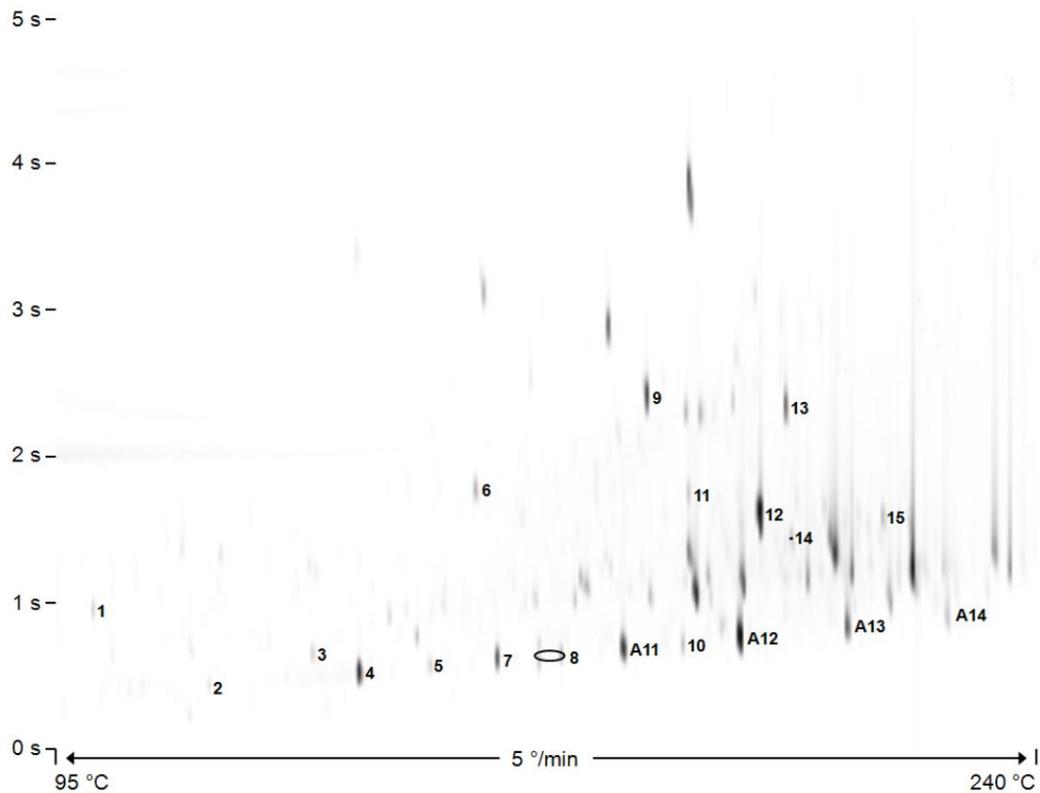


- | | |
|---|-----------------------------------|
| b1 Dioctylether | b11 Butyl hexadecanoate |
| b2 Neophytadiene? | b12 Isooctyl myristate? |
| b3 5,9,13-Trimethyl-4,8,12-tetradecatrienal | b13 Butyl octadecanoate |
| b4 (E,E)-7,11,15-Trimethyl-3-methylene-hexadeca-1,6,10,14-tetraene | b14 di-Dodecyl ether |
| b5 (E,E,E)-3,7,11,15-Tetramethylhexadeca-1,3,6,10,14-pentaene | b15 2-Ethylhexyl palmitate |
| b6 ? | b16 Dodecyl laurate |
| b7 ? | b17 Ester of oleic acid? |
| b8 Phenylmethoxy naphthalene | b18 C12-C14 ether? |
| b9 Isooctyl laurate | b19 2-Ethylhexyl stearate |
| b10 Phenyl naphthylamine | |

Abbildung 39 b Fraktion 3

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie

„Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

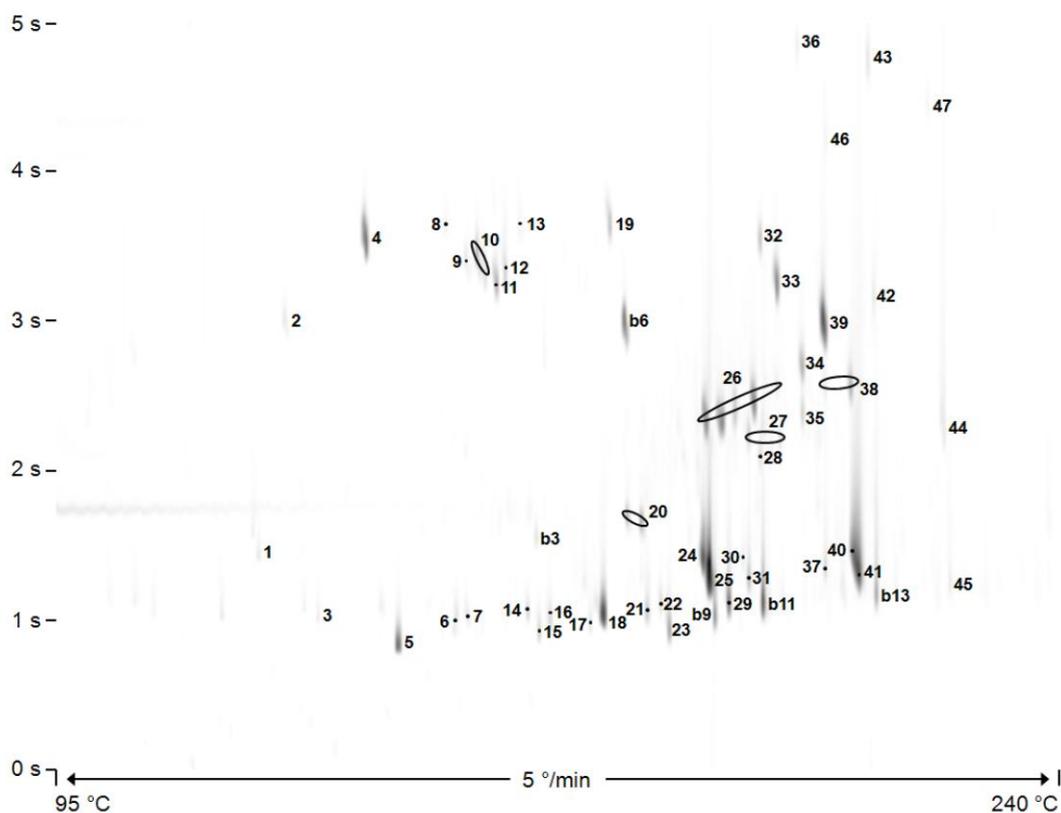


- | | |
|-------------------------------|--|
| B1 Dimethylphenol TMS? | B9 ? |
| B2 Decanol TMS | B10 Heptadecanol TMS |
| B3 ? | B11 ? |
| B4 Dodecanol TMS | B12 Bisphenol-A TMS |
| B5 Tridecanol TMS | B13 ? (ähnlich wie B9) |
| B6 ? | B14 ? (Referenzsubstanz silyliert) |
| B7 Tetradecanol TMS | B15 17-Methylandrosta-5,7,9(11)-trien-17-ol TMS? (TMS anstelle des Acetats) |
| B8 Pentadecanol TMS | |

Abbildung 40 B Fraktion 3, silyliert

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie

„Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

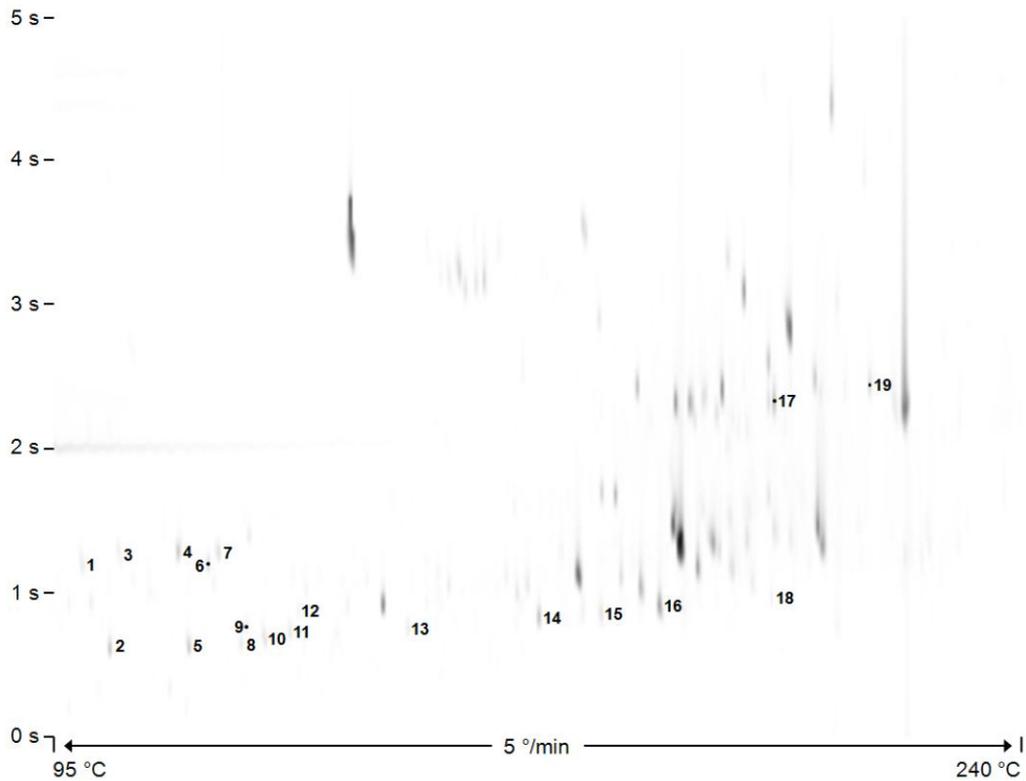


- | | |
|---|---|
| c1 2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-2,5-cyclohexadiene-1,4-dione | c25 Methyl oleate |
| c2 Phenylphenol | c26 Pimara-7,15-dien-3-one? |
| c3 Methyl laurate | c27 Isomer von methyl sandaracopimarate? (siehe C35) |
| c4 Benzophenone | c28 ? |
| c5 Isopropyl laurate | c29 Methyl stearate |
| c6 2-Ethylhexyl octanoate | c30 Ethyl linoleate |
| c7 Methyl tetradecanoate | c31 Ethyl oleate |
| c8 ? | c32 ? (ähnlich c19) |
| c9 Benzyl benzoate | c33 Dehydroabietal |
| c10 ? | c34 ? |
| c11 Diphenoxyethane | c35 Methyl sandaracopimarate |
| c12 ? | c36 2,2-Bis(p-methoxyphenyl)-1,1-dichloroethylene? |
| c13 Benzyl acetophenone | c37 Methyl eicosenoate |
| c14 Hexadecanal | c38 Methyl abietate |
| c15 Isopropyl myristate | c39 Methyl dehydroabietate |
| c16 Isoamyl laurate | c40 Butyl linoleate |
| c17 2-Ethylhexyl decanoate | c41 Butyl oleate |
| c18 Methyl palmitate | c42 ? (Methyl dehydroabietate minus H2? siehe c39) |
| c19 ? | c43 4-Phenyl benzophenone |
| c20 Manoyl oxide | c44 Di-(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) |
| c21 Ethyl palmitate | c45 Methyl behenate |
| c22 Octadecanal | c46 Isopropylthioxanthone (ITX) |
| c23 Isopropyl palmitate | c47 ? (ähnlich c36) |
| c24 Methyl linoleate | |

Abbildung 41 c Fraktion 4

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie

„Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

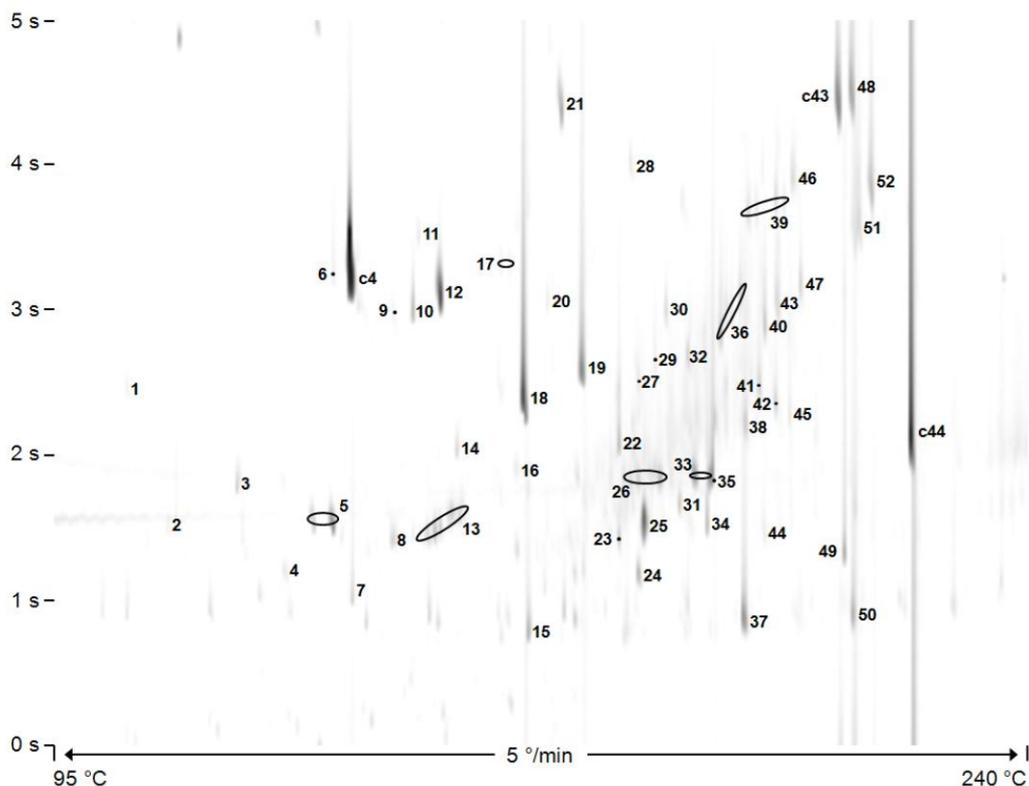


C1	Benzoic acid TMS	C11	?
C2	Octanoic acid TMS	C12	Hydroxybenzyl alcohol TMS
C3	Phenoxyphenol TMS	C13	Dodecanoic acid TMS
C4	Phenoxyethanol TMS	C14	Tetradecanoic acid TMS
C5	Nonanoic acid TMS	C15	Pentadecanoic acid TMS
C6	Chlorobenzoic acid TMS	C16	Hexadecanoic acid
C7	?	C17	?
C8	Decanoic acid TMS	C18	Oleic acid TMS
C9	Hydroxyphenylacetic acid TMS?	C19	Dehydroabietic acid TMS?
C10	Decanoic acid TMS		

Abbildung 42 C: Fraktion 4, silyliert

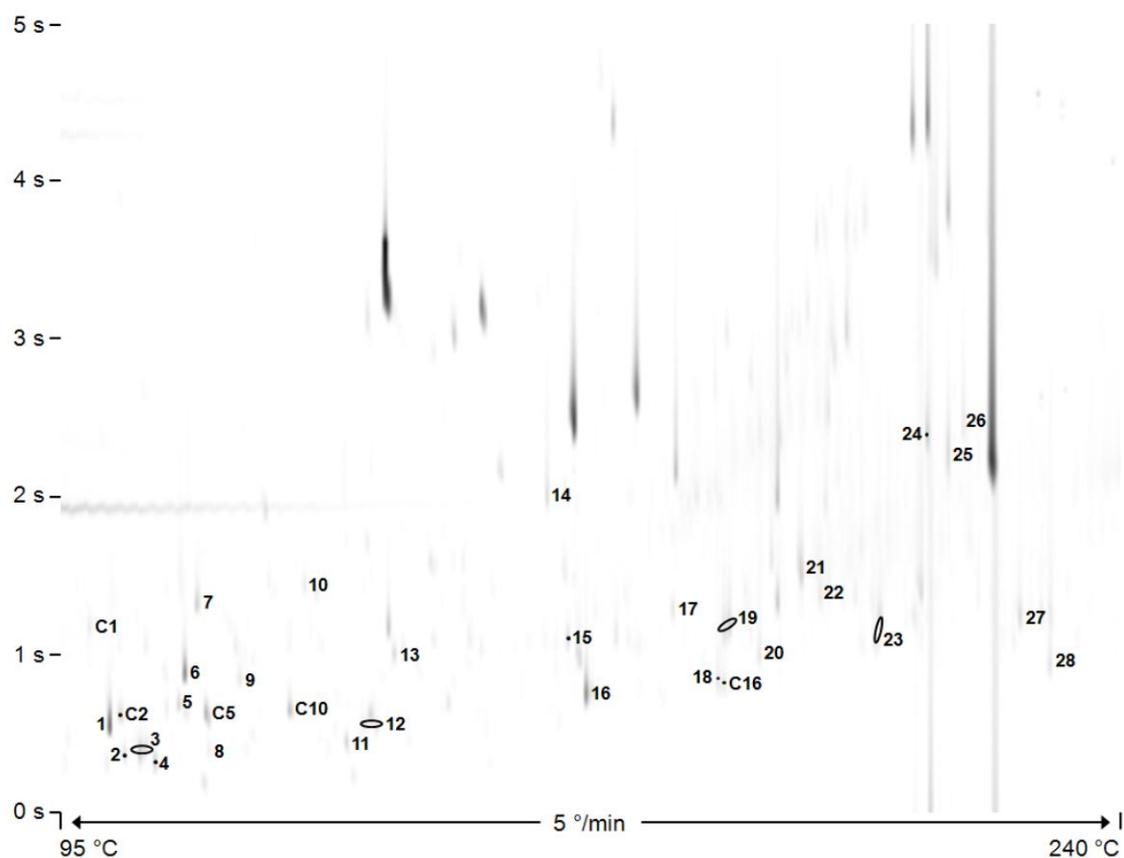
Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie

„Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“



- | | |
|--|--|
| d1 Dichloro aniline | d27 ? |
| d2 Tert-butyl cresol | d28 4'-Methoxy-2-hydroxystilbene? |
| d3 Pentyl phenyl ketone | d29 Dehydrojuvabione? |
| d4 Butylated hydroxytoluene | d30 ? |
| d5 Isophorone diisocyanate (im Injektor erzeugt?) | d31 ? |
| d6 Diethyl phthalate (DEP) | d32 ? |
| d7 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate (TIXB) | d33 ? |
| d8 Isocurcumenol? | d34 Di-(2-Ethylhexyl)maleate |
| d9 1-Hydroxycyclohexyl phenylketone | d35 Tributyl aconitate |
| d10 Ethyl-p-dimethylaminobenzoate | d36 ? |
| d11 Fluorenone | d37 2-Octyldodecanol |
| d12 4-methyl benzophenone | d38 ? |
| d13 Nonylphenol (Isomeregemisch) | d39 ? |
| d14 3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyde | d40 ? |
| d15 Hexahydrofarnesyl acetone | d41 2-Ethylhexyl-4-dimethylamino benzoate |
| d16 Hexahydrohexamethyl cyclopentabenzopyran | d42 ? (ähnlich d38) |
| d17 Anthrone oder 4-Phenanthrenol | d44 ? |
| d18 Diisobutyl phthalate (DIBP) | d45 2-Ethylhexyl-4-methoxycinnamate |
| d19 Dibutyl phthalate (DBP) | d46 Benzyl butyl phthalate (BBP) |
| d20 Trimethylbenzophenone? | d47 Dehydro 4-epiabietyl? |
| d21 Anthraquinone | d48 Diethyleneglycol dibenzoate |
| d22 Juvabione | d49 Di-(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) |
| d23 Manoyl oxide | d50 Docosanol verzweigt? |
| d24 (6E,10E)-3,7,11,15-Tetramethyl-1,6,10,14-hexadecatetraen-3-ol | d51 Dipropylenglycol dibenzoate |
| d25 Manool? | d52 2,4-Diethyl-9H-thioxanthen-9-one (DETX) |
| d26 ? | |

Abbildung 43 d Fraktion 5

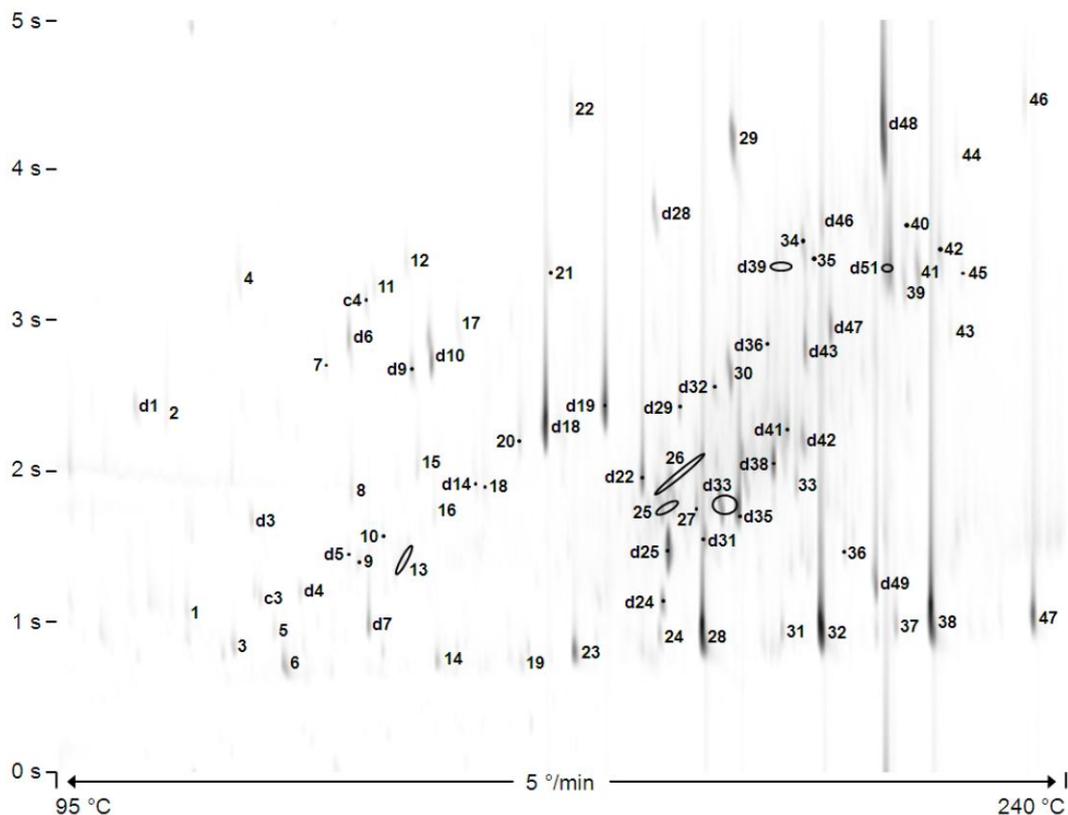


D1	Diethylene glycol TMS	D15	3-Vanilpropanol TMS
D2	Pentanediol TMS	D16	?
D3	?	D17	?
D4	Glycerol TMS	D18	? (ähnlich D16)
D5	?	D19	?
D6	Diethylene glycol butyl ether TMS	D20	?
D7	?	D21	?
D8	Hexanediol TMS	D22	?
D9	? (Derivat von Cyclohexanol?)	D23	?
D10	Methyl hydroxybenzoate TMS	D24	?
D11	?	D25	? (ähnlich C19)
D12	?	D26	?
D13	?	D27	?
D14	Diethylene glycol monobenzoate TMS?	D28	Monopalmitin TMS

Abbildung 44 D Fraktion 5, silyliert

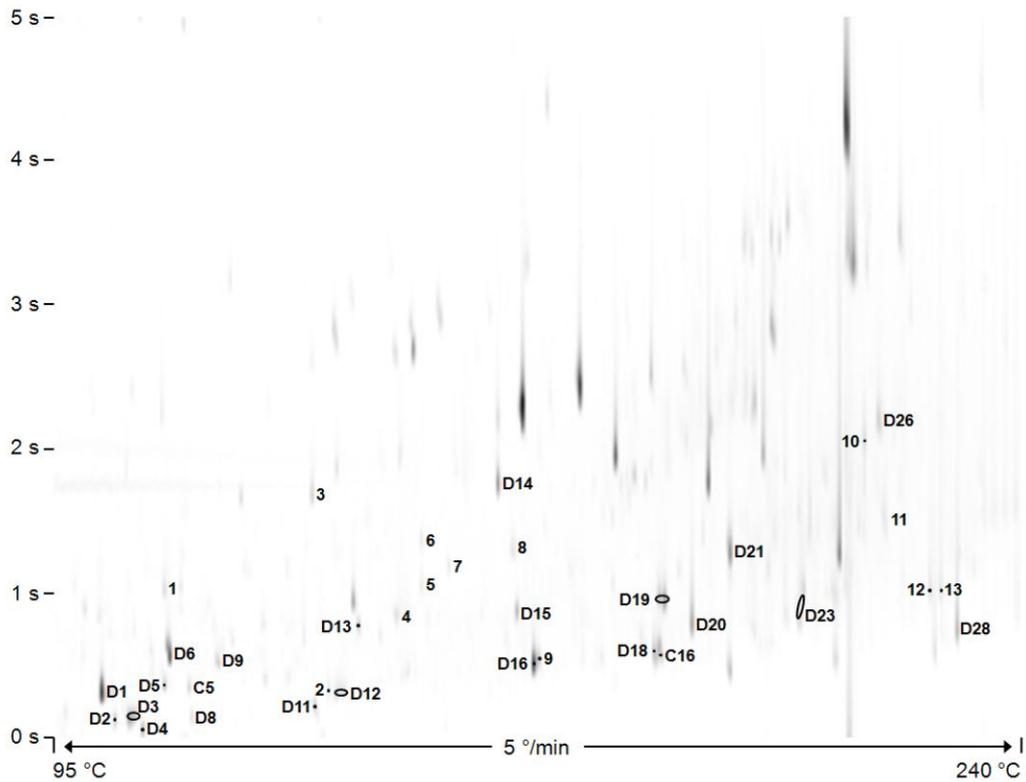
Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie

„Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“



- | | |
|---|---|
| e1 3-Hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl 2-methylpropanoate | e25 1,7,7-Trimethyl-3-phenethylidene bicyclo[2.2.1]heptan-2-one? |
| e2 Triacetin | e26 ? |
| e3 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyn-4,7-diol | e27 ? |
| e4 Dimethyl phthalate (DMP) | e28 Octadecanol |
| e5 ? | e29 Bisphenol A |
| e6 Dodecanol | e30 ? |
| e7 ? | e31 Eicosanal |
| e8 Hexamethylene diacrylate | e32 Eicosanol |
| e9 Longiborneol oder alpha-Cedrol? | e33 Tributyl acetylcitrate, Citroflex A |
| e10 ? | e34 ? (ähnlich d28) |
| e11 Diphenylmethanol | e35 ? |
| e12 Ethyl 5,6-dimethylnicotinate? | e36 4,8,12,16-Tetramethylheptadecan-4-olide |
| e13 δ-Cadinol | e37 Docosanal |
| e14 Tetradecanol | e38 Docosanol |
| e15 Dodecalactone | e39 ? |
| e16 Butyl 9-oxononanoate | e40 Dicyclohexyl phthalate (DCHP) |
| e17 ? | e41 ? |
| e18 2-(2-[2-(Acryloyloxy)propoxy]-1-methylethoxy)-1-methylethyl acrylate | e42 7-Oxodehydroabietic acid, methyl ester |
| e19 2-Hexyl-1-decanol | e43 ? |
| e20 1,1,1-Trimethylolpropane triacrylate? | e44 ? |
| e21 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-acetophenon | e45 ? |
| e22 Methyl-2-benzoylbenzoate | e46 ? (Triethylene glycol dibenzoate?) |
| e23 Hexadecanol | e47 Tetracosanol |
| e24 Octadecanal | |

Abbildung 45 e Fraktion 6



- E1** ?
- E2** ?
- E3** Dimethyl azelate
- E4** Bis(2-trimethylsiloxyethylthio)disulfide?
- E5** ?
- E7** Tyramine TMS?
- E8** ?
- E9** Tetradecanoic acid TMS
- E10** ?
- E11** ?
- E12** ?
- E13** ?

Abbildung 46 E Fraktion 6, silyliert

Anzahl der Substanzen

In den oben abgebildeten GC x GC-MS-Plots der direkt analysierten Substanzen lagen die Konzentrationen von vermutlich 226 Substanzen über der als Schwelle gesetzten 100 µg/kg Karton (Tabelle 18). In den silylierten Extrakten befanden sich 106 zusätzliche Verbindungen, wobei ein namhafter Anteil in unsilylierter Form auch in der direkten Analyse sichtbar war. Im analysierten Recyclingkarton der Firma 2 wurden also zwischen 250 und 300 Substanzen in Konzentrationen über der Schwelle detektiert

Tabelle 17 Anzahl der Substanzen mit einer Konzentration von über 100 µg/kg im Karton: direkt analysierter Extrakt; zusätzliche Signale im silylierten Extrakt

Fraktion	Analyse	
	direkt	silyliert (zusätzlich)
2	61	31
3	19	15
4	47	19
5	52	28
6	47	13
Summe	226	106

Für eine allgemeine Aussage zu Recyclingkarton müssten weitere Proben analysiert werden. Es ist anzunehmen, dass damit weitere Substanzen die Schwelle der Relevanz überschritten oder weitgehend neu dazu kämen. Zusätzlich muss daran erinnert werden, dass Carbonsäuren weitgehend abgetrennt wurden und dabei auch polare Amine sowie generell stark polare Substanzen verloren gingen.

Allerdings müssen auch zwei Einschränkungen in Betracht gezogen werden:

1. Es wurde nicht für alle Substanzen untersucht, ob sie wirklich in relevanten Mengen über die Gasphase in trockene Lebensmittel übergehen. Beispielsweise konnte ein solcher Übergang für Bisphenol A (e29) nicht nachgewiesen werden.
2. Ein Teil der gelisteten Verbindungen kommt auch in Holzextrakten vor, was zwar nicht ausschließt, dass sie toxikologisch relevant sein können, aber sie werden regulatorisch anders eingestuft. Allerdings müsste unterschieden werden, welche Substanzen in ursprünglicher Form aus dem Holz stammen und welche anderen absichtlich chemisch modifiziert wurden oder sich bei den angewandten Prozessen unbeabsichtigt umwandeln.

Unter Berücksichtigung dieser Unsicherheiten wird davon ausgegangen, dass für eine generelle Beurteilung von Recyclingkarton über 200 Substanzen relevant wären

5.3.2 Mineralöl MOSH, MOAH und DIPN

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.

Für den Kontakt mit trockenen Lebensmitteln ohne Barriere kann für die migrierenden MOSH $>n-C_{16}$ ein maximaler Gehalt abgeschätzt werden, der den Grenzwert aus dem JECFA-ADI [7, 24] von 0,6 mg/kg verlässlich einhält: Unter eher ungünstigen Umständen beträgt das Massenverhältnis von Karton zu verpacktem Lebensmittel 1:5 (kleine Verpackungen, Lebensmittel mit großen Zwischenräumen, wie z.B. Flakes). Wenn 70 % des Anteils $n-C_{16}$ bis $n-C_{24}$ ins Lebensmittel übergehen, findet also eine Verdünnung um einen Faktor 7,1 statt. Das bedeutet, dass ein Karton mit 4,3 mg/kg MOSH in diesem Massenbereich über längere Lagerdauer eine Migration von 0,6 mg/kg im Lebensmittel verursachen dürfte. In einem günstigen Fall, z.B. große Packung mit einem Lebensmittel hoher Dichte, wie Reis, darf der Karton bis zu 21 mg/kg MOSH des kritischen Molekularmassengehalts aufweisen.

Tabelle 18 listet die Gehalte an Mineralölkomponenten in unterschiedlichen Kartons. Oben sind die Recyclingkartons mit entsprechend hohen Werten. In Untersuchungen aus den Jahren 2009/2010 wurde ein Mittelwert für MOSH $<n-C_{24}$ in unbedrucktem Recyclingkarton von 340 mg/kg gemessen [23]. Der Karton "Lagerversuch" wurde für die im Abschnitt 5.4 beschriebenen Migrationsversuche verwendet.

AP-6 und AP-11 sind Frischfaserkartons, allerdings trotzdem etwas mineralöhlaltig. Wie die Abschätzung möglicher Übergänge zeigte, dürfte damit im Lebensmittel die Grenze von 0,6 mg/kg MOSH bereits öfters überschritten werden. Außerhalb dieses Projektes sind viele Frischfaserkartons untersucht worden. Manche enthielten weniger als 1 mg/kg MOSH, andere aber bis zu 100 mg/kg, offensichtlich aus Komponenten in Hilfsstoffen zur Kartonherstellung. Holz enthielt keine messbare Konzentration an Mineralöl. Es ist also möglich, Frischfaserkarton mit <1 mg/kg MOSH herzustellen.

Tabelle 18 Gehalte an MOSH, MOAH und DIPN in unbedruckten Kartons.

Probe	Beschreibung	Gehalte (mg/kg)					
		MOSH			MOAH		DIPN
		C10-16	C16-24	C24-C35	<C24	C24-35	
AP-2	GD3-Karton	39	465	323	96	42	27
AP-4	GD2-Karton	37	487	479	97	77	15
AP-5	GD2-Karton	37	381	322	75	39	56
Lagerversuch	GD2-Karton	30	340	240	95	145	16
AP-14	GD2 390 g/m ²	11	194	260	37	27	24
AP-9	GD2 Karton 400g/m ²	4	74	148	19	18	7
AP-6	Frischfaser-Karton	<2	12	10	<5	<5	<1
AP-11	Frischfaser-Karton	<2	12	9	<5	<5	<1
AP-10	GT1, Spezialqualität 300g/m ² , mineralölarmlarm	18	69	68	14	9	5
AP-12	Spezialqualität 300g/m ² , mineralölarmlarm	7	44	85	12	7	4
AP-13	Spezialqualität 450g/m ² , mineralölarmlarm	6	107	286	20	21	8

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 $<n-C_{24}$ von etwa 50 mg/kg (AP-12) weit davon entfernt, im Lebensmittel die Grenze von 0,6 mg/kg ohne Barriere einhalten zu können.

Eine Serie von Recyclingkartons diente der Abklärung, ob sich Recyclingkartons verschiedener Werke systematisch unterscheiden (z.B. wegen Unterschieden in der Rohstoffversorgung) und ob sich über die Zeit vom Frühsommer 2010 bis Ende 2011 eine Veränderung einstellte (z.B. weil weniger Zeitungspapier eingesetzt wurde). Die Resultate sind in Tabelle 19 aufgeführt.

Tabelle 19 Gehalte an MOSH, MOAH und DIPN in vergleichbaren Recyclingkartons aus 4 Fabriken mit einem Produktionsdatum über einen Zeitraum von ca. 1,5 Jahren.

Probe	Beschreibung	Konzentrationen (mg/kg)					DIPN
		MOSH			MOAH		
		C10-16	C16-24	C24-C35	<C24	C24-35	
Firma 1: GD2 Rohkarton von der Rolle							
AP-Firma-1-10	Produktionsdatum 26.05.2010	37	404	245	124	59	19
AP-Firma-1-13	Produktionsdatum 28.01.2011	34	477	275	123	51	20
AP-Firma-1-14	Produktionsdatum 21.05.2011	47	556	292	135	51	26
AP-Firma-1-15	Produktionsdatum 23.08.2011	26	349	244	104	53	16
AP-Firma-1-16	Produktionsdatum 07.01.2012	27	230	239	86	49	11
Firma 3: Rohkarton für Tray, 230g/m²							
AP-Firma-3-13	Produktionsdatum 01.07.2010	17	239	266	73	66	22
AP-Firma-3-19	Produktionsdatum 14.12.2010	5	193	292	52	41	31
AP-Firma-3-20	Produktionsdatum 16.05.2011	2	254	340	62	46	24
AP-Firma-3-21	Produktionsdatum 26.08.2011	6	220	225	60	41	33
AP-Firma-3-22	Produktionsdatum 06.12.2011	3	173	263	60	50	16
Firma 2: GD2 Rohkarton von der Rolle							
AP-Firma-2-9	Produktionsdatum 31.05.2010	24	243	227	80	47	22
AP-Firma-2-10	Produktionsdatum 20.12.2010	24	299	313	79	41	23
AP-Firma-2-11	Produktionsdatum 12.05.2011	15	239	188	59	29	11
AP-Firma-2-12	Produktionsdatum 31.08.2011	14	263	340	66	68	13
AP-Firma-2-13	Produktionsdatum 10.01.2012	18	250	276	89	57	23
Firma 4: Karton von der Rolle, 400g/m²							
AP-Firma-4-18	Produktionsdatum 08.07.2010	39	408	283	137	66	27
AP-Firma-4-20	Produktionsdatum Nov. 2010	37	388	251	104	49	12
AP-Firma-4-21	Produktionsdatum Mai 2011	27	364	298	82	43	12
AP-Firma-4-22	Produktionsdatum 8.8.2011	32	408	306	108	57	15
AP-Firma-4-23	Produktionsdatum 30.11.2011	40	376	286	121	64	14

Wie Abbildung 47 zeigt, schwankten die Gehalte der besonders relevanten MOSH $n-C_{16}$ bis $n-C_{24}$ 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. Die beobachteten Unterschiede in den Mineralölgehalten sind vermutlich in der Summe begründet in der Varianz im Aufbau der Kartons, unterschiedlicher Gram-

matur, Einsatz verschiedener Altpapierqualitäten und leichte Unterschiede in der Prozessführung. Durch diese vielen Parameter ist eine weitere Eingrenzung der Ursachen nicht möglich.

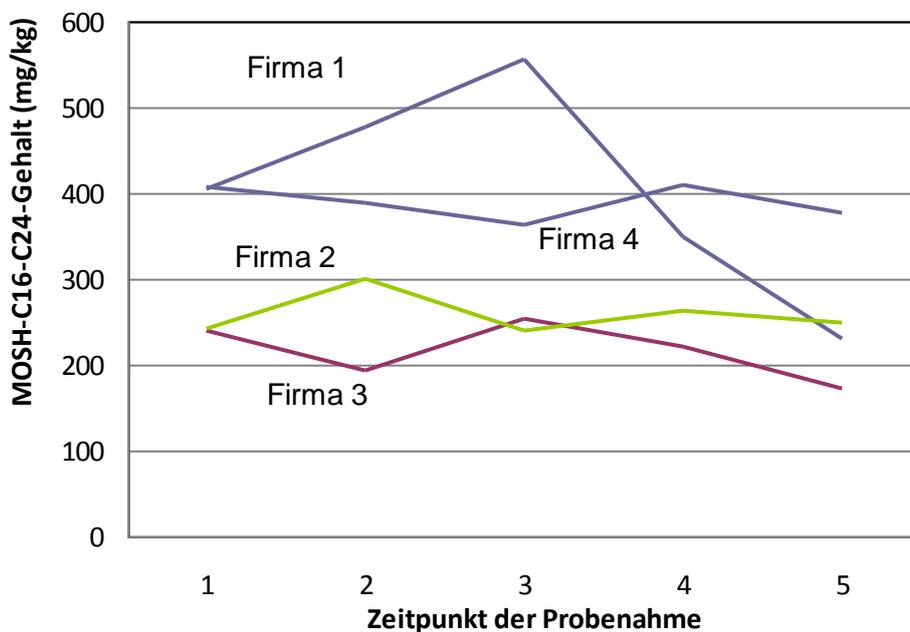


Abbildung 47 Gehalte an MOSH n-C16 bis n-C24 von vergleichbaren Recyclingkartons von 4 Fabriken über einen Zeitraum von ca. 1,5 Jahren.

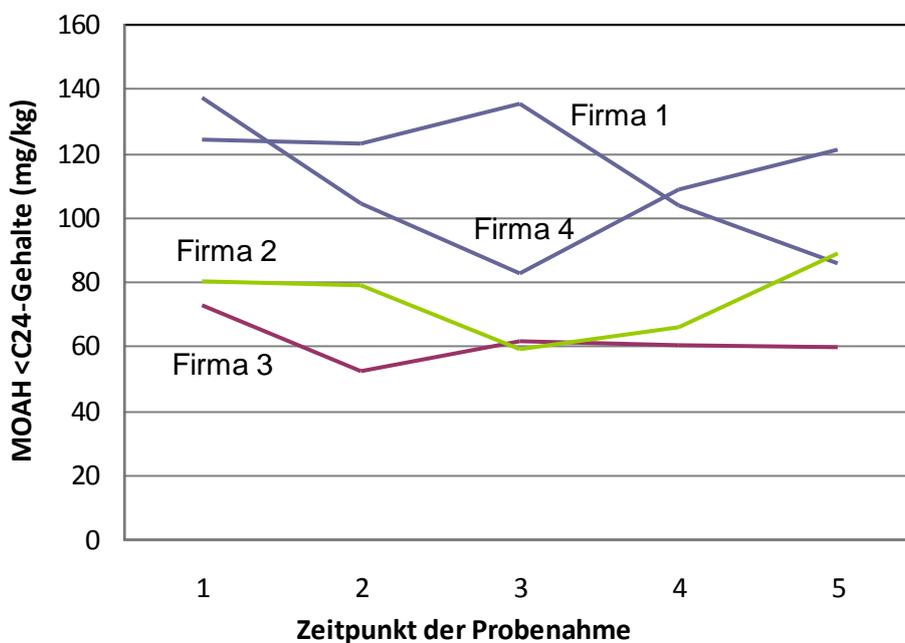


Abbildung 48 Gehalte an MOAH <n-C24 von vergleichbaren Recyclingkartons von 4 Fabriken über einen Zeitraum von ca. 1,5 Jahren

Die Abbildung 48 zeigt die analogen Daten zu den MOAH $<C_{24}$. Auch für diese war weder ein signifikanter Unterschied, noch ein Zeitverlauf zu beobachten.

Der Mittelwert aller MOSH-Gehalte von $n-C_{16}$ bis $n-C_{24}$ betrug 317 mg/kg, jener der MOAH $<C_{24}$ 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 $>n-C_{16}$ 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.

5.3.3 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Die Rohkartons von unterschiedlichen Kartonherstellern wurden auf 16 polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe untersucht. In Abbildung 49 ist der Gesamtgehalt der EPA-PAK dargestellt. In den aus Frischfaser hergestellten Kartons (AP-6 und AP-11) wurden keine EPA-PAK nachgewiesen (NWG: 0,013 mg/kg, BG: 0,04 mg/kg Karton). Die Gesamtgehalte an EPA-PAK im Karton (Mittelwert: 0,3 mg/kg Karton) entsprechen in etwa den durch die Rohstoffe in den Recyclingprozess eingebrachten EPA-PAK-Mengen (im Mittel 0,6 mg/kg, siehe Abschnitt 5.1.5 PAK in Rohstoffen). Die nicht für den Lebensmittelkontakt eingesetzten Recyclingkartons, die bei den Rohstoffproben untersucht wurden, weisen ähnliche EPA-PAK-Gehalte (0,2 mg/kg Karton) auf. Da vor allem Zeitungen, aber auch Zeitschriften und Werbeflyer zum Haupteintrag an EPA-PAK in den Recyclingprozess beitragen, sind Schwankungen im zeitlichen Verlauf innerhalb der Fabriken durch die variierende Zusammensetzung von Altpapierrohstoffen dieser Kategorien zu erklären

In den Kartons konnten von den 16 untersuchten EPA-PAK lediglich Fluoren, Phenanthren, Anthracen und Pyren nachgewiesen und quantifiziert werden, die alle zur Gruppe der ‚leichten PAK‘ gehören (Verbindungen mit 3 oder 4 Ringen). Phenanthren war in allen Kartonproben nachweisbar (siehe Abbildung 50). In den 4 zeitabhängig beprobten Fabriken konnte zudem noch Pyren in allen Proben quantifiziert werden. Phenanthren ist etwa doppelt bis dreifach so hoch enthalten wie Pyren. Anthracen und Fluoren wurden nur vereinzelt und nicht fabrikspezifisch in den Probenkartons bestimmt.

Anthracen und Pyren wurden vom SCF (2002, [25]) als nicht genotoxisch bewertet, während für Fluoren und Phenanthren widersprüchliche oder nur unzureichende Untersuchungen vorliegen. Als genotoxisch bewertete PAK konnten in den Kartons nicht nachgewiesen werden. Für Phenanthren wird ein Toxizitätsäquivalentfaktor bezogen auf das sicher genotoxische Benzo[a]pyren von 0 bis 0,1 vorgeschlagen (Landesamt für Umwelt Baden-Württemberg, 2012 [26]).

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie

„Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

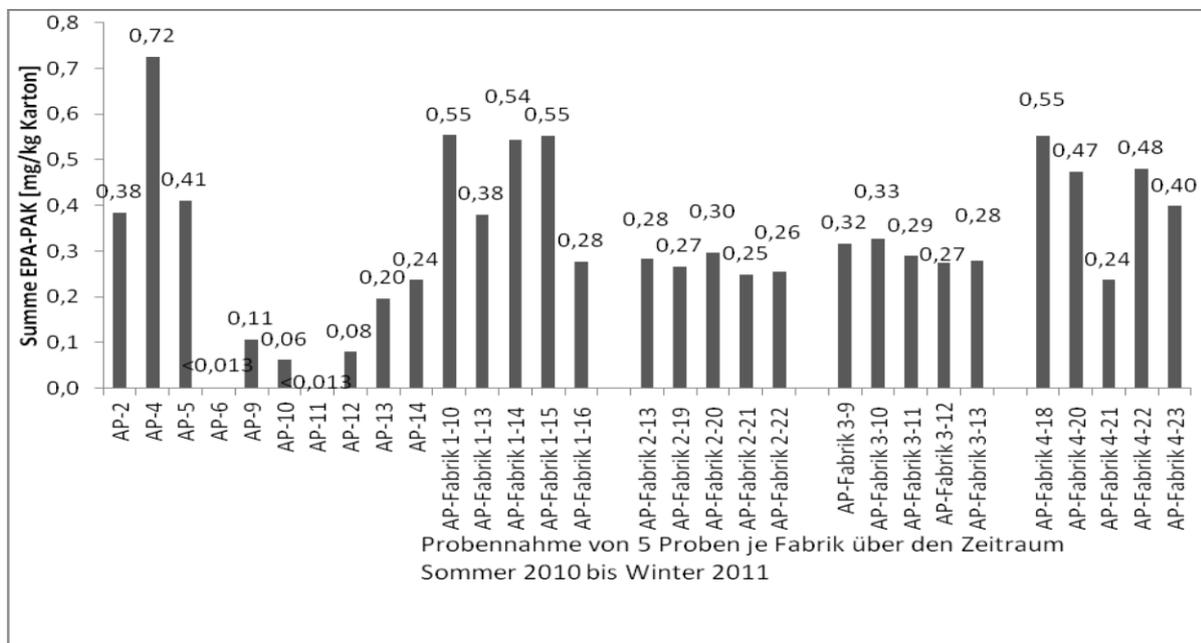


Abbildung 49 Gesamtgehalt der EPA-PAK in Rohkartons für Lebensmittelverpackungen unterschiedlicher Hersteller und Probenahmezeitpunkte.

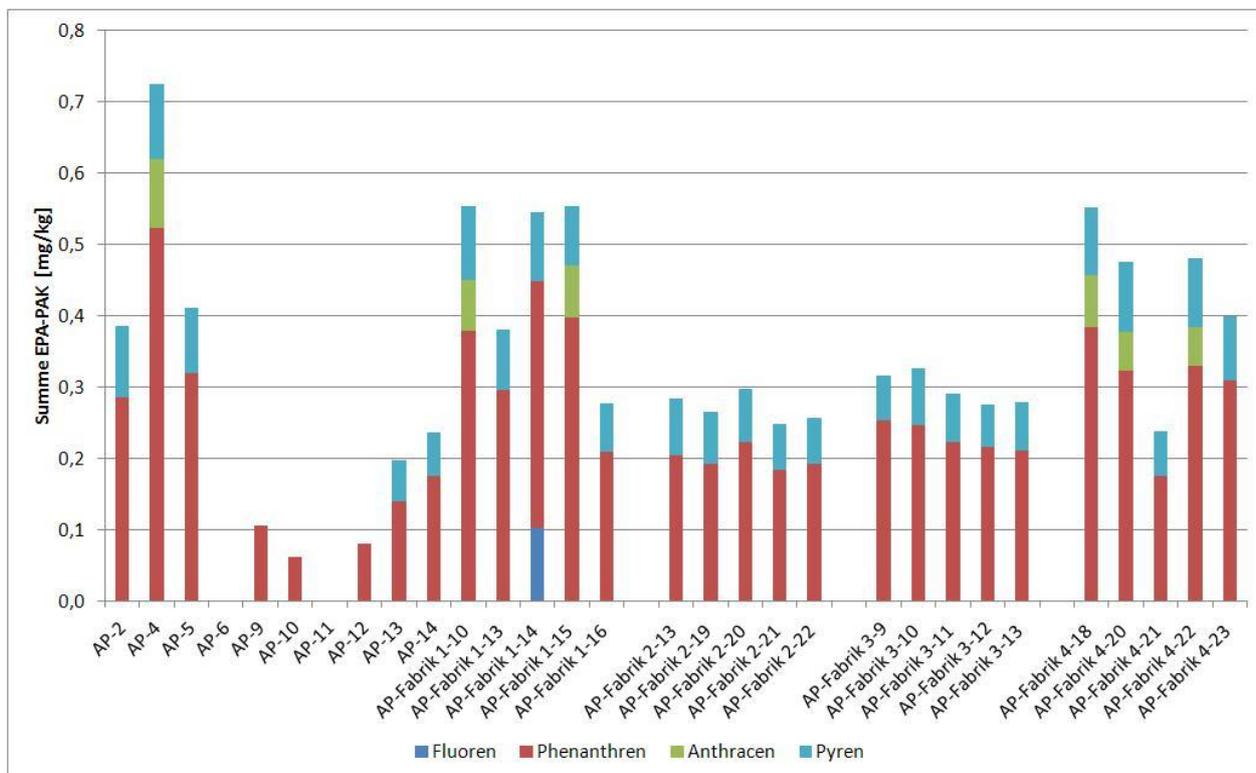


Abbildung 50 Anteil der einzelnen EPA-PAK am Gesamtgehalt in den untersuchten Rohkartonproben.

Wie in Abschnitt 5.4.3 näher erläutert, können die EPA-PAKs bis ungefähr zu einem Siedepunkt von 404°C (Pyren) via Gasphase auf Lebensmittel übergehen. Dabei konnte ein Übergang bei direktverpackten Lebensmitteln von 25 % beobachtet werden. Migrieren EPA-PAK aus den untersuchten Kartons ins Lebensmittel, so sind die im Lebensmittel zu erwartenden Gehalte gering (bei 0,4 mg/kg, 25% Übergang, Verhältnis LM:Karton 10:1 à 10µg/kg), so dass eine gesundheitliche Gefährdung des Verbrauchers durch diese PAK unwahrscheinlich ist.

5.3.4 Photoinitiatoren und Acrylate

Die Untersuchung der Kartonproben auf Druckfarbenbestandteile, vornehmlich Photoinitiatoren sowie Acrylate, zeigte deutliche Unterschiede zwischen den Frischfaser- und Recyclingkartons. Frischfaserkartons wiesen keine nachweisbaren Gehalte an Druckfarbenbestandteilen (z.B. AP-6, AP-11) oder nur geringe Mengen von zumeist 4-Methylbenzophenon bzw. Benzophenon auf. Dies spiegelt sich gleichermaßen in den untersuchten Rohstoffproben wider - Zellstoff (AP-0) zeigte sich frei von Druckfarbenbestandteilen, Holzschliffproben waren gering mit 4-Methylbenzophenon belastet. Zur Ursache des Vorhandenseins von 4-Methylbenzophenon im Holzschliff liegen keine Erkenntnisse vor. Weitere Rohstoffe, wie Latex oder Polyamiddispersionen, erwiesen sich ebenfalls als unbelastet.

Recyclingkartons waren in allen Fällen mit Rückständen von UV-Druckfarben belastet. In Proben aller geprüften Hersteller wurden die Substanzen 4-Methylbenzophenon, Benzophenon, Methyl-2-benzoylbenzoat gefunden, häufig zudem Ethyl-4-dimethylaminobenzoat, 2,2'-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Benzoylbiphenyl, Isopropylthioxanthon. Acrylatrückstände spielten hingegen keine Rolle. Die höchsten Gehalte wurden für Benzophenon gefunden, toxikologisch relevante Gehalte traten allerdings selbst unter Annahme eines vollständigen Übergangs für diese Substanz nicht auf (max. ca. 60 µg/dm², meist nicht über 10 µg/dm²). Toxikologisch nicht bewertete Photoinitiatoren (z.B. 1-Hydroxycyclohexylphenylketon) wurden ebenfalls nur in wenigen Ausnahmefällen in Gehalten nachgewiesen, die bei vollständigem Übergang zu Migrationen oberhalb 10 ppb führen würden.

Regionale Schwankungen waren insbesondere in qualitativer Hinsicht zu verzeichnen. So lagen die Anzahl nachgewiesener Substanzen bei 2 Recyclingfabriken ähnlich, eine viel durch eine deutlich geringere Stoffvielfalt und eine weitere durch etwas höhere Belastungen mit verschiedenen Druckfarbenkontaminanten auf. Es ist naheliegend, dass dies durch Besonderheiten in Bezug auf die verarbeiteten Rohstoffe zu erklären ist, weniger durch Unterschiede im Prozess (vgl. Kapitel 5.2.2 zu den Pulpen-Untersuchungen).

Im zeitlichen Verlauf über 5 Probenahmezeitpunkte waren lediglich geringe Schwankungen in den Gehalten an Photoinitiatoren erkennbar, einzige Ausnahme bildet der relativ zu den übrigen Proben sehr hohe Benzophenongehalt einer einzelnen Probe.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass sich Kontaminationen mit Photoinitiatoren auf einem niedrigen Level bewegen. Stoffübergänge, die zu Überschreitungen von toxikologisch abgeleiteten Grenzwerten für diese Substanzen führen, sind in der Regel von Recyclingkarton nicht zu erwarten. Eine theoretische

sche Möglichkeit für derartige Überschreitungen wurde zudem im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen nur für bisher gänzlich unbewertete Substanzen erkannt.

5.3.5 Weichmacher

Die Weichmachergehalte in den Rohkartons aus Recyclingmaterial spiegeln das Bild aus den Rohstoffproben wider. Abbildung 51 zeigt eine Gegenüberstellung der Median-Gehalte in Rohstoffproben und Recycling-Rohkartons. Die Größenordnungen der bestimmten Weichmachermengen in den Kartons liegen zwischen 0,2 und 14 mg/kg und stimmen mit der durchschnittlichen Menge in den verschiedenen Rohstoffproben überein. Dieses stimmt mit der Beobachtung überein, dass während des Recyclingprozesses (siehe Ausführungen unter 5.2.2) keine signifikante Entfernung dieser Substanzen festzustellen ist. Leichte Anreicherungen in den Recyclingkartons finden sich bei DiBP, DBP und DEHP sowie ATBC und DEHA. Leichte Abnahmen im Karton sind bei BBP und DINP ersichtlich. DEGB wurde in den Rohstoffen nicht bestimmt, da es zu diesem Zeitpunkt noch nicht als möglicher Kontaminant erkannt wurde. Der Vergleich mit den Gehalten in den Pulpen zeigte jedoch, dass sich die Menge an DEGB während des Recyclingprozesses nicht signifikant erhöht oder verringert. Phosphat-Weichmacher sind in den Kartons nicht festzustellen. Diese polaren Substanzen werden im Verlaufe des wässrigen Recyclingprozesses offenbar aus dem Kreislauf ausgetragen.

Die binnen 1,5 Jahren im Abstand mehrerer Monate erhobenen Kartons gleicher Art zeigen keine signifikanten Trends hinsichtlich Zu- oder Abnahme der enthaltenen Weichmacher. Proben gleicher Art schwanken in relativ engen Bereichen. Auch regionale Unterschiede sind im Gehalt der Weichmacher nicht auszumachen: die Substanz-Gehalte aller Recyclingkartons liegen in vergleichbaren Größenordnungen.

In den Kartons aus Frischfaser lagen die Gehalte fast aller Weichmacher bei $< 0,2$ mg/kg und damit um eine Größenordnung deutlich unter denen der Recyclingkartons. Signifikante Gehalte fanden sich hingegen bei DEHA (0,8 mg/kg) und ATBC (8,6 mg/kg), wobei letztere sogar den mittleren Gehalt in den Recyclingkartons um etwa das Doppelte übertraf.

Vergleich Weichmachergehalte Rohstoffe vs. Rohkartons

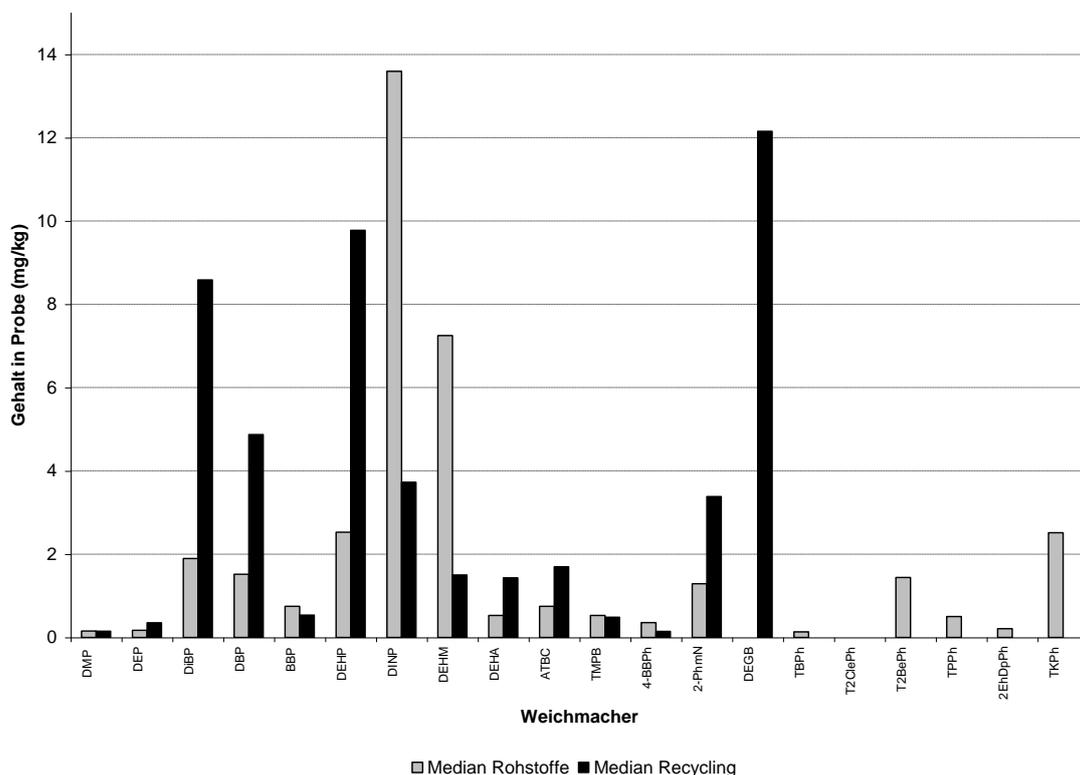


Abbildung 51 Vergleich der Median-Werte für einzelne Weichmacher in Rohstoffproben und Recycling-Rohkartons.

5.3.6 Bis(2-ethylhexyl)maleat (DEHM)

Der mittlere Gehalt an Bis(2-ethylhexyl)maleat (DEHM) in den unbedruckten Recyclingkartons liegt etwas niedriger als das Mittel der Rohstoffproben (2 mg/kg vs. 14 mg/kg). Die Gehalte an dieser Substanz werden während des Recyclingprozesses somit nicht signifikant verändert.

Kartons gleicher Art zeigten über den Probennahmezeitraum keine signifikanten Trends hinsichtlich Zu- oder Abnahme von DEHM. Proben gleicher Art schwanken in relativ engen Bereichen. Lediglich eine Papierfabrik lag mit einem mittleren Gehalt von 4,3 mg/kg leicht über den Werten der Kartons aus den übrigen Fabriken (1,5 mg/kg). Für eine Ursachenforschung ist diese Abweichung jedoch nicht ausreichend signifikant. In unbedruckten Frischfaserkartons war kein DEHM nachweisbar. Diese Werte bestätigen die Ergebnisse aus früheren Untersuchungen (Mittelwert 1,6 mg/kg unbedruckter Recyclingkarton)[17].

5.3.7 Bestandteile aus Thermopapieren: 2-PhmN, 4-BBPh

Der Gehalt an 2-Phenylmethoxynaphthalin war nur vereinzelt in ausgewählten Rohstoffproben (Thermopapiere von Druckern, Kassenbons) mit z.T. über 10.000 mg/kg sehr hoch. Im Recyclingprozess fanden sich die höchsten Gehalte in der Einlage, d.h. der minderwertigsten Altpapierqualität, mit welchem Thermopapiere am wahrscheinlichsten in den Prozess eingetragen werden. Da diese Papiere jedoch nur einen geringen Massenanteil an den verwendeten Rohstoffen besitzen, erklärt sich der resultierende niedrige mittlere Gehalt von 3 mg/kg in Recyclingrohkartons.

4-Benzylbiphenyl (4-BBPh) wurde nur in einem Einzelfall in gemischtem Altpapier (0,4 mg/kg) in den Rohstoffproben nachgewiesen. Jedoch lag bei den meisten Recyclingkartons der Gehalt bei 0,15 mg/kg, was auf eine Grundbelastung des Recycling-Kreislaufs mit 4-BBPh hindeutet.

Die Gehalte an 2-PhmN bzw. 4-BBPh bewegten sich bei den im Abstand mehrerer Monate erhobenen Kartons gleicher Art sehr stabil zwischen 3-4 mg/kg bzw. 0,2-0,4 mg/kg. Es zeigten sich keinerlei regionale oder zeitliche Trends. In Frischfaserkartons wurde weder 2-PhmN noch 4-BBPh nachgewiesen.

5.3.8 Bisphenol A

Die unbedruckten Rohkartons wurden mittels HPLC auf Bisphenol A untersucht. In den Frischfaserkartons (AP-6 und AP-11) war kein BPA nachweisbar (NWG: 0,27 mg/kg). Es ist kein Unterschied in den BPA-Gehalten der einzelnen besonders untersuchten vier Fabriken zu erkennen (Abbildung 52, Ausnahme Probe AP-Fabrik 2-21). Die Gehalte liegen im Mittel bei 10 mg/kg Karton. Es ist weiterhin kein Trend zur Abnahme des Gehaltes über den Untersuchungszeitraum von Sommer 2010 bis Winter 2011 in den Fabriken zu beobachten. Die BPA-Gehalte der Lebensmittelkartons liegen in einem vergleichbaren Rahmen mit denen der im Rohstoffscreening untersuchten Kartons, die nicht für den Lebensmittelkontakt bestimmt sind.

An ausgewählten Lebensmittelproben (siehe Abschnitt 5.4.9) konnte gezeigt werden, dass ein Gasphasenübergang von Bisphenol A auf in Karton verpackte trockene Lebensmittel nicht stattfindet (NWG: 1 µg/kg Lebensmittel). Da der TDI für Bisphenol A bei 3 mg/60 kg Person/d liegt [27], ist unterhalb der erreichten Nachweisgrenze von 1 µg/kg Lebensmittel von keiner gesundheitlichen Gefährdung auszugehen.

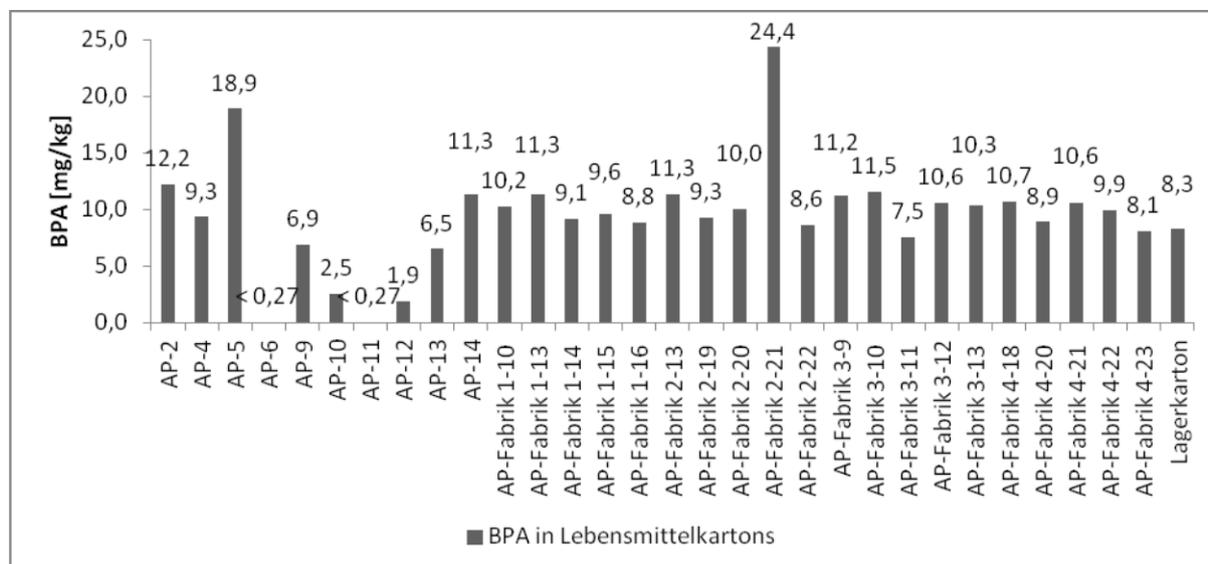


Abbildung 52 Übersicht über die Bisphenol A-Gehalte in den Kartonproben.

5.3.9 Optische Aufheller

Optische Aufheller werden durch den Recyclingprozess in die Kartonlagen eingetragen, je nach Hersteller werden dem Strich auf der Außenseite des Kartons zudem optische Aufheller zugesetzt. Dies kann visuell durch Betrachtung unter UV-Licht ermittelt werden.

Die Gehalte an optischen Aufhellern in Recyclingkartons für Lebensmittel bewegen sich analog der Proben „Kartons“ der Recyclingrohstoffe im bereits gezeigten Bereich von 250 bis 600 mg/kg Probe, bei einem mittleren Gehalt von etwa 440 mg/kg (Abbildung 53). Die Proben aus der Kartonfabrik 2 enthalten allesamt höhere Mengen optischer Aufheller, speziell des Disulfonsäurestilbentyps. Diese sind durch den Strichauftrag begründet, der auf Grund des geringeren Flächengewichtes der Rohkartons (230 g/m² vs. 400 g/m²) dieser Fabrik anteilig höher ausfällt, als bei vergleichbaren Produkten mit einem größeren Flächengewicht. Die Gehalte der optischen Aufheller in diesen Kartons entsprechen in etwa denen, die bei den Rohstoffproben untersucht wurden und nicht ausdrücklich für den Lebensmittelkontakt vorgesehen waren. Der Anteil nicht identifizierter Aufheller liegt bei ca. 10 bis 15 % berechnet als FB 220-Äquivalent.

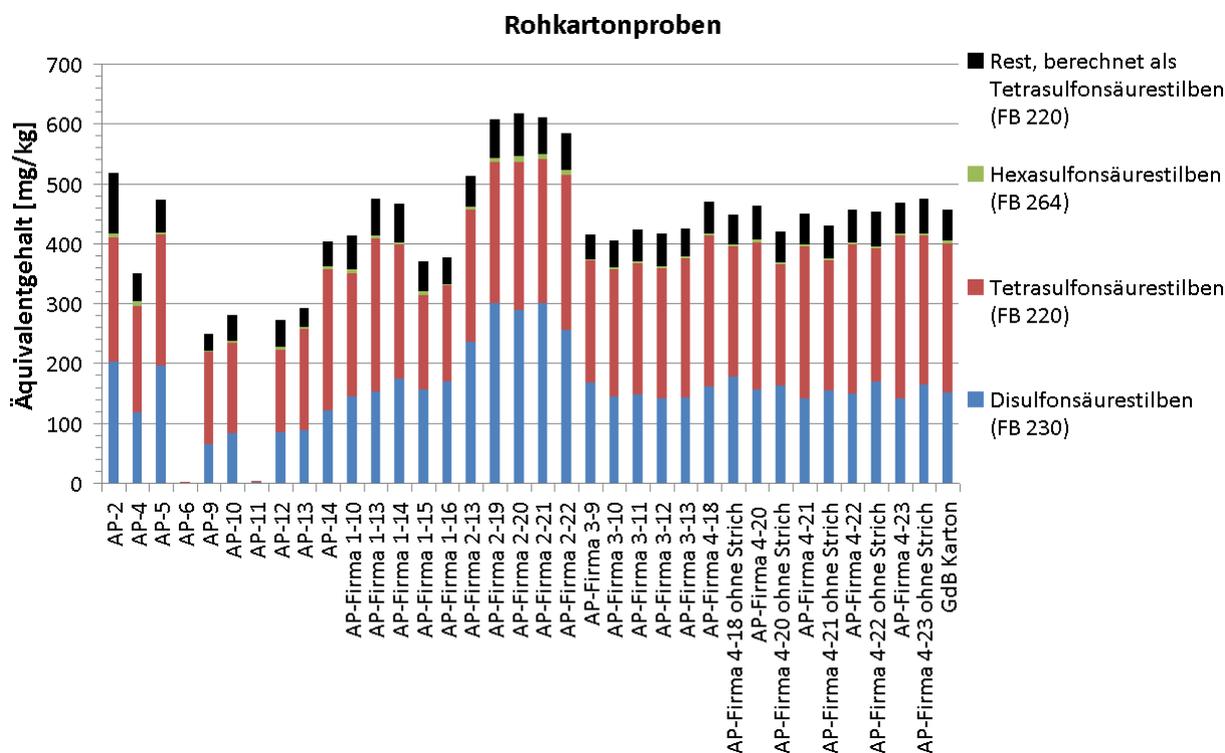


Abbildung 53 Gehalte optische Aufheller in Rohkartonproben verschiedener Hersteller.

In den angegebenen Mittelwert wurden die Proben AP-6 und AP-11 nicht mit einbezogen, da diese Frischfaserproben nach visueller Prüfung unter der UV-Lampe als mit nicht optisch aufgehelltem Strich versetzt identifiziert wurden. Die bestimmten Aufhellergehalte in Höhe von 2,3 mg/kg (AP-6) und 3,4 mg/kg (AP-11) scheinen Kontaminationen ohne technologische (visuelle) Wirksamkeit zu sein.

In der BfR Empfehlung XXXVI wird eine maximale Einsatzmenge von 0,3 % (3000 mg/kg) optischer Aufheller in Papieren und Kartons im Lebensmittelkontakt festgelegt. In Recyclingkartons werden demzufolge etwa 10 – 20 % dieser maximalen Einsatzmenge gefunden.

Die Kartons der Fabrik 4 sind außen mit einem Strich versehen, der optische Aufheller enthält (visuelle Prüfung unter einem UV-Betrachtungsgerät). Der Karton wurde insgesamt und nach Entfernung des Strichs untersucht, wobei bei einem Gesamtgehalt von ca. 400 mg/kg nur eine geringe Differenz im Gehalt der optischen Aufheller von ca. 20 mg/kg festgestellt wurde. Demzufolge ist bei Kartons der zusätzliche Eintrag von optischen Aufhellern über den aufgetragenen Strich eher gering.

Trotz des relativ hohen Gehaltes an optischen Aufhellern in den Kartons ist deren Fluoreszenz unter UV-Licht eher gering und auf einzelne leuchtende Fasern beschränkt. Dies kann darin begründet sein, dass sich nur ein geringer Anteil der aufgehellten Fasern an der Kartonoberfläche befindet. Darüber hinaus können Kartoninhaltsstoffe (Lignine), die bei UV350nm Licht absorbieren können, die optischen Aufheller quenchen und damit unwirksam machen.

Die Muster der optischen Aufheller in Recyclingkartons aus verschiedenen Fabriken in verschiedenen Regionen Deutschlands sind relativ gleich (Abbildung 54).

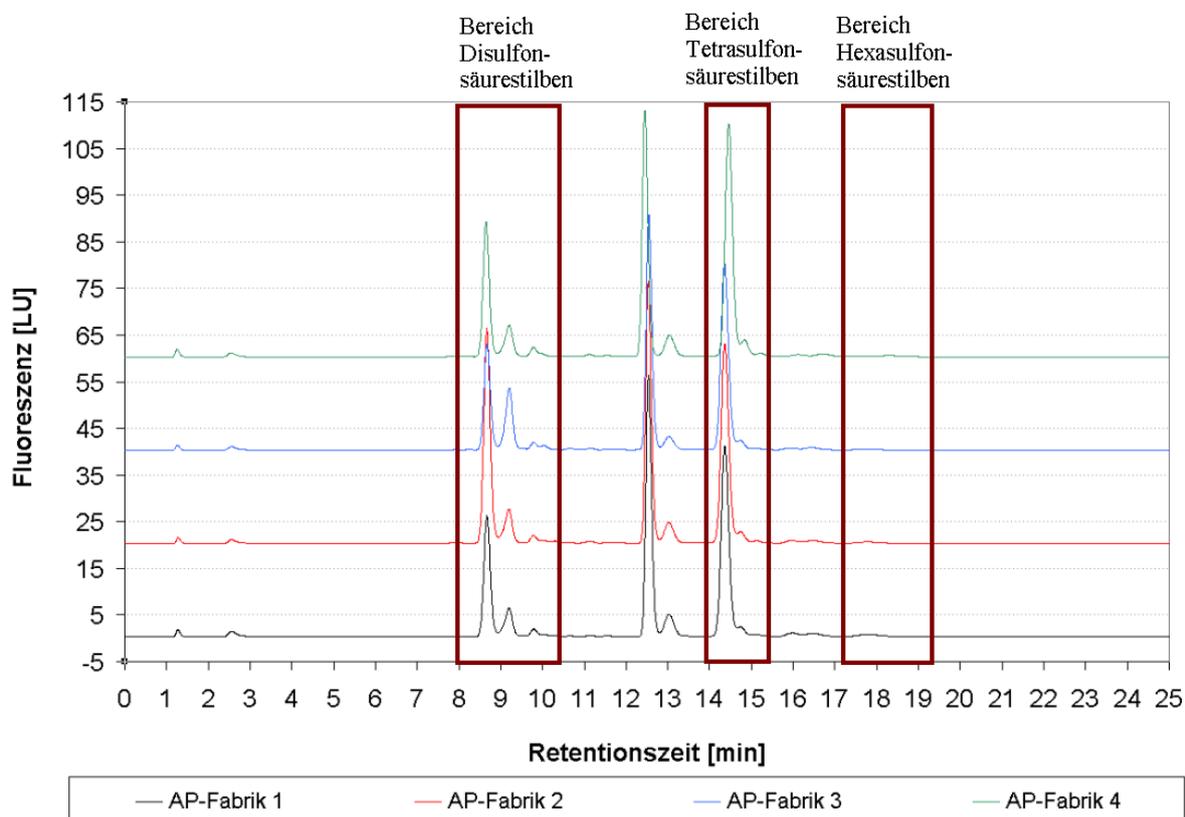


Abbildung 54 HILIC-HPLC-FI Chromatogramme von Extrakten aus Kartons, die in 4 unterschiedlichen Fabriken gefertigt wurden, IS bei 12,5 min.

Betrachtet man die Kartonproben einer Fabrik über einen gewissen Zeitraum, so ist festzustellen, dass die Gehalte und Muster an optischen Aufhellern kaum variieren (Abbildung 55). Die angelieferten Rohstoffe müssen also über die Zeit eine verhältnismäßig gleichbleibende Menge und Zusammensetzung an optischen Aufhellern besitzen. Somit kann ein spezifisches Muster und Menge über einen längeren Zeitraum an optischen Aufhellern für eine bestimmte Fabrik beobachtet werden. Das bereits im Abschnitt 5.1.7 diskutierte Muster für Recyclingkartons, konnte auch in diesen Untersuchungen bestätigt werden.

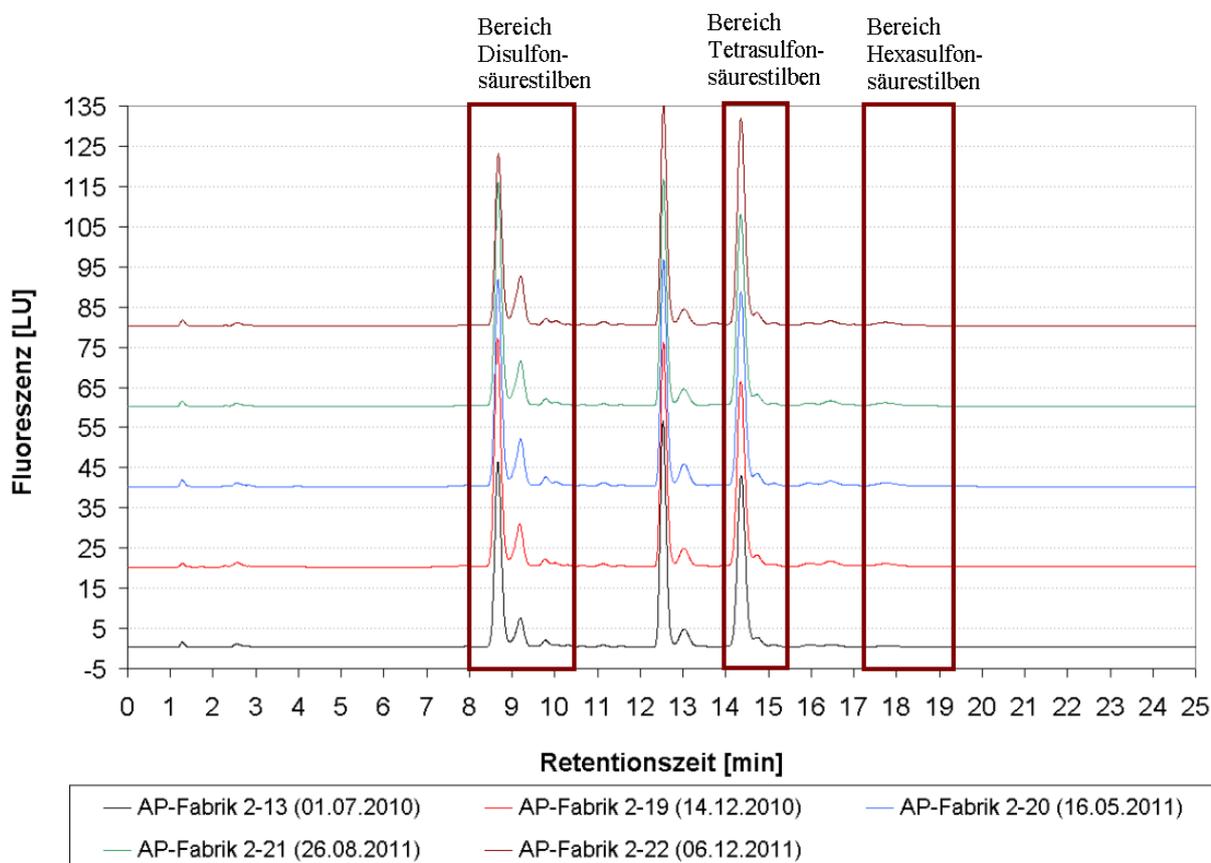


Abbildung 55 HILIC-HPLC-FI Chromatogramme von Extrakten aus Kartons, die in Fabrik 2 über einen Zeitraum von 18 Monaten gefertigt wurden.

In Laborversuchen, die Parameter des Recyclingprozesses nachgestellt haben (pH 9, 40-50°C), konnte gezeigt werden, dass Hexasulfonsäurestilbene bis zu 86% unter diesen Bedingungen aus der Faser entfernbar sind. Für Disulfonsäurestilbene war dies nur bis zu 3 % und für Tetrasulfonsäurestilbene zu 27 % möglich, was aufgrund der unterschiedlichen Affinitäten zur Faser in der Theorie beschrieben wird (113.-115. Sitzung der Vorläufigen Kunststoffkommission des BfR; Berichte vom 9./10. April 2003, 12./13. November 2003 und 28./29. April 2004, <http://www.bfr.bund.de>). Damit werden überwiegend Hexasulfonsäurestilbene während des Recyclings aus dem Prozess ausgetragen, was sich in den niedrigen Gehalten widerspiegelt. Disulfonsäurestilbene und in geringerem Ausmaß Tetrasulfonsäurestilbene verbleiben auf den Fasern und werden beim Recycling nicht bzw. kaum entfernt.

Bei der Lagerung trockener Lebensmittel in Recyclingkartons ist ein Übergang von optischen Aufhellern aufgrund ihrer zwitterionischen Struktur und ihrem hohen Molekulargewicht über die Gasphase nicht zu erwarten. Dies gilt zumindest für die Di-, Tetra- und Hexasulfonsäurestilbene, die den Hauptanteil der optischen Aufheller in den Recyclingproben ausmachen. Die Identität der nicht identifizierten Aufheller sollte in diesem Zusammenhang aufgeklärt werden.

Einige Recyclingprodukte wie Küchenpapiere werden jedoch in intensiv benetzendem Kontakt mit Lebensmitteln eingesetzt, bei denen durchaus ein Übergang von optischen Aufhellern vorstellbar wäre. Auf dem Markt sind Küchenpapiere aus Recyclingfasern mit und ohne Zusatz von optischen Aufhellern.

In Versuchen, die ergänzend zu diesem Projekt durchgeführt wurden, konnte gezeigt werden, dass ein sichtbarer Übergang (UV-Betrachtungsgerät) von optischen Aufhellern aus Küchenpapier auf Eier und Mozzarella nachweisbar war.

Bei definierten Kontaktbedingungen (Kontaktzeit: 10 min, 120 min, Raumtemperatur, Belastung mit 100 g/dm²) konnte in den Eiern ein Übergang optischer Aufheller von 0,4 bis 5,0 µg/dm² bestimmt werden (je nach Kontaktzeit und Papiertyp), bei vorher angefeuchteten Papier ein Übergang von 0,7 – 6,3 µg/dm². Dies entspricht einem Übergang von maximal 1 % der im Papier enthaltenen Menge optischer Aufheller.

Aufgrund dieser Ergebnisse sollte sichergestellt werden, dass optische Aufheller keine genotoxischen Eigenschaften aufweisen.

5.3.10 Anorganische Bestandteile (Elemente)

Die Kartons wurden mittels ICP-MS bzw. Flammen-AAS analysiert und der Gehalt folgender Elemente bestimmt: B, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Hg, Tl, Pb, Bi und U. Die bereits bei den Rohstoffproben auffälligen relativ hohen Gehalte an Barium und Blei waren auch in den Recyclingkartons relativ hoch: Ba Mittelwert 42 mg/kg, Maximum 100 mg/kg; Pb Mittelwert 11 mg/kg, Maximum 26 mg/kg. Die Gehalte an Quecksilber und Cadmium sind vernachlässigbar. Eine signifikante Anreicherung im Vergleich zu den Rohstoffen ist bei Sn bzw. Sb zu verzeichnen (Rohstoffe 0,9 mg/kg bzw. 0,04 mg/kg vs. Recyclingkartons 2,5 mg/kg bzw. 0,47 mg/kg). Eine signifikante Abreicherung im Vergleich zu den Rohstoffen lässt sich bei Zn feststellen (Mittelwert Rohstoffe 809 mg/kg vs. 24 mg/kg in Kartons). Die detaillierten Messwerte aller Elemente sind in Anlage 6f aufgeführt.

Kartons gleicher Art zeigten über den Probennahmezeitraum von 1,5 Jahren keine signifikanten Trends hinsichtlich Zu- oder Abnahme von Elementen. Die Gehalte aller Proben schwanken für die jeweiligen Elemente in relativ engen Bereichen.

Im gemäß DIN EN 645 [11] hergestellten Kaltwasserextrakt repräsentativ aus verschiedenen Papierfabriken ausgewählter Recycling-Kartons (AP-Firma-1-10, AP-Firma-2-9, AP-Firma-3-13, AP-Firma-4-18) lagen die Gehalte von Cd (< 0,2 mg/kg Papier), Pb (< 0,2 mg/kg Papier) und Hg (< 0,02 mg/kg Papier) unterhalb der Nachweisgrenze und unter den in der 36. BfR- Empfehlung genannten Gehalten (Cd 0,5 mg/kg, Pb 3 mg/kg, Hg 0,3 mg/kg Papier). Daher ist eine gesundheitliche Gefährdung auch bei Kontakt mit feuchten Lebensmitteln aufgrund der enthaltenen Schwermetalle nicht zu erwarten.

Die Gehalte in Frischfaserkarton lagen vor allem bei folgenden Elementen signifikant unter denen der Recyclingkartons: Al (650 vs. 5240 mg/kg), Cu (< 5 mg/kg vs. 33 mg/kg), Mo (< 0,05 vs. 0,8 mg/kg), Ba (6 vs. 42 mg/kg), Pb (0,3 vs. 11 mg/kg). Viele Elemente werden als Bestandteile von Druckfarben, ins-

besondere als Pigmente, in den Altpapierrecyclingprozess eingebracht. Ein geringerer Gehalt in Frischfaserkartons ist daher erwartungsgemäß.

5.3.11 Frischfaserkartons

Die exemplarisch untersuchten Rohkartons aus Frischfaser bewegten bei allen untersuchten Analyten auf einem Niveau nahe an oder unterhalb der Nachweisgrenzen. Eine Ausnahme stellt das in Frischfaserkartons in größeren Mengen als in Recyclingkarton beobachtete Acetyltributylcitrat (ATBC) dar, dessen Herkunft ungeklärt ist (Messwerte siehe Anlage 6a-g).

5.3.12 Zusammenfassung Rohkartons

Mit den heute zur Verfügung stehenden Techniken ist keine wirklich umfassende Analyse eines Recyclingkartons möglich: Die Probenvorbereitung und die Analyse führen immer dazu, dass gewisse Anteile nicht erfasst werden. Mit der angewandten Screening-Methode betraf dies vor allem die polaren Substanzen und die Säuren.

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.
- Realistischerweise ist eine lückenlose Identifikation der für die Migration potentiell relevanten Substanzen unerreichbar: Die Anzahl ist zu groß und die Auftrennung selbst bei HPLC-Vortrennung und zweidimensionaler GC-Analyse unvollständig. Zudem befinden sich unter den Substanzen viele, die nicht in Spektrenbibliotheken vorhanden sind, also bestenfalls mit beträchtlichem Aufwand identifiziert werden könnten.

Bei gezielter Target-Analytik wurden folgende mittlere Gehalte in den unbedruckten Recyclingkartons festgestellt: MOSH C₁₆-C₂₄ 317 mg/kg, MOAH <C₂₄ 90 mg/kg, Summe EPA-PAK 0,3 mg/kg, Diisopropylphthalat 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.

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

In Zusammenarbeit mit einem großen industriellen Lebensmittelhersteller wurden Proben für die Kinetikexperimente und die Experimente für die Migrationsdichtheit von Innenfolien verpackt.

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 eingeschweißt 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.

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie
„Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

Abbildung 56: Mikrotomschnitte zur Verdeutlichung des Schichtaufbaus der Folien

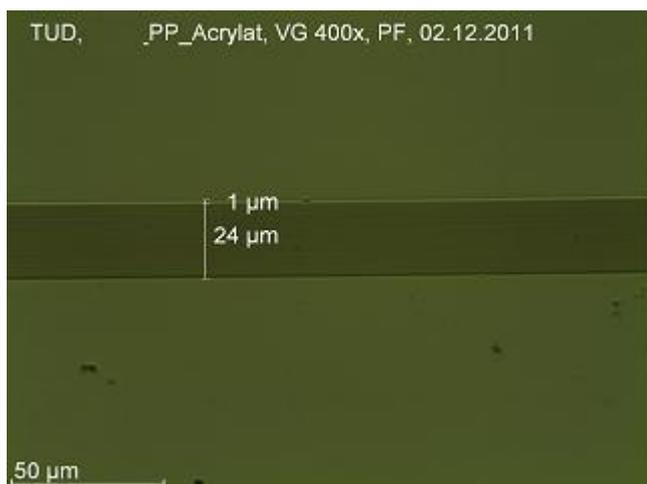
Polyethylen



Polypropylen



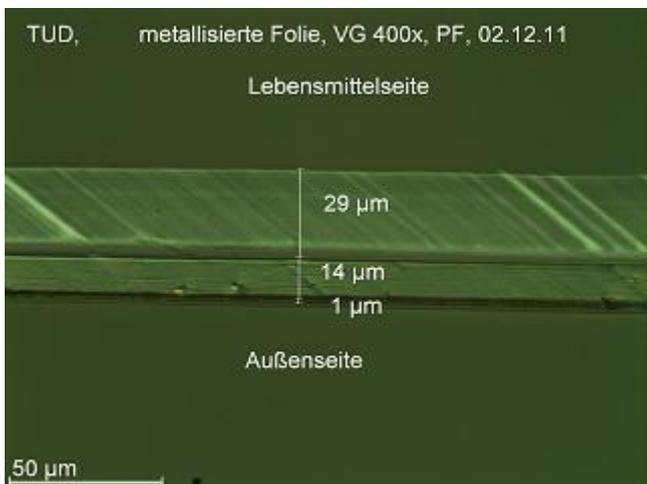
Polypropylen acrylatbeschichtet



Polyethylenterephthalat / Polyethylen



Polyethylenterephthalat / Polyethylen metallisiert



Die Faltschachtel hat das Format 22 cm x 6,8 cm x 3,3 cm und somit eine innere Oberfläche von 4,9 dm². Es ergibt sich ein Oberflächen/Volumen-Verhältnis von 10 und in Abhängigkeit vom eingefüllten Lebensmittel (Schokoladenkekse: 125 g, Maisgrieß, Reis: je 150 g, Paniermehl, Haferflocken, Nudeln: je 100 g) und der Art der Verpackung (Direktkontakt oder Tray mit Kunststoffolie) ein Verhältnis Oberfläche zu Menge des Lebensmittels von 33 - 49 dm²/kg.

Als Modell-Lebensmittel wurden folgende Lebensmittel verpackt: Schokoladenkekse, Maisgrieß, Eier Teigwaren, Reis, Paniermehl und Haferflocken (siehe Tabelle 20). Aufgrund dieser Auswahl wurde eine Varianz bezüglich Oberflächenbeschaffenheit und Fettgehalt des Lebensmittels im Versuchsaufbau berücksichtigt. Die Lebensmittel wurden von einer speziellen Mühle bzw. im Falle der Schokoladenkekse direkt ab Produktion frisch bezogen. Von diesen wurde der „Nullwert“, d.h. die Konzentration der relevanten Stoffe vor Beginn des Kontaktes mit den Packstoffen bestimmt. So konnten ggf. schon vorher stattgefunden Kontaminationen ermittelt werden, die nicht auf das Verpackungsmaterial zurückzuführen sind.

Tabelle 20 Verpackungskombinationen Lagerversuche

Verpackungs-Kombinationen	Lebensmittel					
	Schokoladen-Keks	Maisgriess	Teigwaren	Reis	Paniermehl	Haferflocken
alle verpackt in unbedruckter Recyclingkarton-Faltschachtel						
ohne Kunststoff-Tray / ohne Folie (direkt in Karton)	X	X	X	X	X	X
in Kunststoff-Tray + metallisierte, bedruckte PET/PE Folie, 46 µm	X	X	X	X	X	X
in Kunststoff-Tray + PP biaxial gereckt/thermofixierte Folie, 30 µm	X	X	X	X	X	X
in Kunststoff-Tray + PP-Acrylat Folie, 25 µm	X	X	X	X	X	X
in Kunststoff-Tray + PE ungereckt Folie, 49 µm	X	X	X	X	X	X
in Kunststoff-Tray + PET/PE Folie, 63 µm	X	X	X	X	X	X
Anzahl Kombinationen	36					

Die einzelnen Proben wurden sofort nach Abfüllung, ggf. Foliensiegelung und Verklebung der Verpackung vor Ort in besonders dicke (30 µm) Aluminiumfolie eingeschlagen und bei Raumtemperatur im CVUA Stuttgart gelagert. Diese Versuchsanordnung entspricht dem ungünstigsten Falle ("worst case") einer Lagerung des Produktes in der Mitte eines Stapels, womit eine Verdampfung nach außen praktisch

unterbunden ist. Die Analyse der Lebensmittel auf mögliche Kontaminanten erfolgte nach 2, 4 und 9 Monaten, so dass die Kinetik einer ggf. stattgefundenen Migration und das Durchbruchverhalten der verschiedenen Folien evaluiert werden konnte.

Um die Eintragswege umfassend bewerten und nachvollziehen zu können, werden zudem die verwendeten Verpackungsmaterialien (unbedruckte Faltschachtel, Kunststoff-Tray, verschiedene Folien) soweit für die jeweiligen Analyse-Parameter relevant, auch einzeln analysiert.

Ein Vergleich der Migrationsdaten mit der standardisierten Testmethode mit dem Simulanz Tenax sollte die Aussagekraft von Simulationen aufzeigen. Die seit Mai 2011 geltende Gesetzgebung für Lebensmittelkontaktmaterialien aus Kunststoff (Verordnung 10/2011, „PIM“ [28]) schreibt zukünftig die Testbedingungen zur Bestimmung der spezifischen Migration vor. Für Langzeitlagerung bei Raumtemperatur werden als Testbedingungen maximal 10 Tage bei 60°C vorgegeben. Die Bedingungen sind aus der Arrhenius-Gleichung abzuleiten, welche im Vergleich zu Raumtemperatur (25 °C) bei 60 °C eine Beschleunigung um einen Faktor 30 voraussagt. Ein Simulationstest während 10 Tagen bei 60 °C sollte also eine Migration während 300 Tagen (10 Monaten) bei Raumtemperatur abbilden. Gemäß DIN-Konvention [29] wurden pro dm² Kontaktfläche 4 g Tenax eingesetzt. Die Migration wird pro Kontaktfläche berechnet.

Die detaillierten Messwerte zu allen analysierten Parametern finden sich in Anlage 7a-e zu diesem Bericht.

5.4.1 Migration von Mineralöl (MOSH, MOAH) und Diisopropylnaphthalinen (DIPN)

Tabelle 21 listet die verwendeten sechs Lebensmittel, deren Füllgewichte und Gehalte an Mineralölkohlenwasserstoffen vor der Verpackung auf. Für die nachfolgenden Ergebnisse zur Migration wurden diese Gehalte abgezogen. Es wurde wiederum unterschieden zwischen "mineral oil saturated hydrocarbons" (MOSH) und "mineral oil aromatic hydrocarbons" (MOAH). Die Konzentrationen der Diisopropylnaphthaline (DIPN), die aus Durchschlagpapieren ins Recyclingpapier gelangen, bewegten sich in allen Lebensmitteln unter der Nachweisgrenze von 0,03 mg/kg.

Die Nudeln enthielten ein MOAH-freies Mineralöl, vermutlich aus dem verwendeten Weizengrieß. Erfahrungsgemäß ist die Extraktion über Nacht mit Hexan bei 50 °C zwar vollständig für die von außen zugeführten (migrierten) Mineralölkohlenwasserstoffe, aber nicht für die in den Teig eingearbeiteten. Die intensivere Extraktion nach Quellung der Nudeln in heißem Wasser ergab erwartungsgemäß einen deutlich höheren Gehalt von 11,3 mg/kg MOSH.

Tabelle 21 Liste der verwendeten Lebensmittel, deren Gewicht in der Packung sowie die Gehalte an MOSH und MOAH vor der Verpackung

	Gewicht (g)	Konzentrationen (mg/kg) vor Verpackung	
		MOSH	MOAH
1 Schokoladen-Kekse	125	1,1	< 0,2
2 Maisgries	150	0,4	< 0,1
3 Nudeln	100	5,0	< 0,1
4 Reis	150	2,2	0,6
5 Paniermehl	100	1,0	< 0,1
6 Haferflocken	100	0,8	< 0,1

Die Faltschachtel aus Recyclingkarton wog 17.5 g (Tabelle 22). Dieser unbedruckte Karton enthielt 370 mg/kg MOSH und 95 mg/kg MOAH einer Flüchtigkeit, für die namhafte Migration erwartet werden kann (<n-C₂₄).

Tabelle 22 Liste der verwendeten Verpackungsmaterialien, deren Gewicht sowie die Gehalte an MOSH, MOAH, DIPN und POSH ("polyolefin oligomeric saturated hydrocarbons") vor der Verpackung, wobei die Anteile <n-C₂₄ für einen Gasphasentransfer als migrierfähig angesehen wurden.

	Gewicht <i>g</i>	MOSH		MOAH		DIPN <i>mg/kg</i>
		<n-C ₂₄ <i>mg/kg</i>	n-C ₂₄ - n-C ₃₅ <i>mg/kg</i>	<n-C ₂₄ <i>mg/kg</i>	n-C ₂₄ - n-C ₃₅ <i>mg/kg</i>	
		<i>mg/kg</i>	<i>mg/kg</i>	<i>mg/kg</i>	<i>mg/kg</i>	
Karton	17,5	370	233	95	55	16
POSH						
PP-Tray	3,4	420	520			
metal. PET/PE	3,0	150	265			
PP	1,5	205	605			
PP-Acrylat	1,4	295	775			
PE	2,6	245	420			
PET/PE	3,8	155	260			

Die eingesetzten Kunststoffe enthielten keine messbaren Mengen an Mineralöl, aber gesättigte Oligomere der Polyolefine (POSH), die im gleichen Retentionsfenster der HPLC eluiert wurden wie die MOSH, also nicht abgetrennt werden konnten. Das gaschromatographische Bild von MOSH und POSH ist verschieden und lässt eine Zuordnung zu POSH oder MOSH zu. Allerdings lassen sich die beiden Typen gesättigter Kohlenwasserstoffe nicht sauber quantitativ trennen.

Der Tray aus Polypropylen (PP) wog 3,4 g und enthielt 420 mg/kg POSH <n-C₂₄. Eine Packung mit Tray und Innenfolie enthielt also 6,5 mg migrierfähige MOSH aus dem Karton, 1,4 mg POSH aus dem Tray und 0,3-0,6 mg POSH aus den Folien.

Verpackung ohne Tray und Folie

In einer Probenreihe wurde das Lebensmittel direkt, d.h. ohne Tray und Innenfolie, in der Kartonschachtel verpackt. Tabelle 23 zeigt die Migration (mittlere Konzentration im Lebensmittel in mg/kg) nach 2, 4 und 9 Monaten Lagerung bei Raumtemperatur (eingewickelt in Aluminiumfolie). Die Daten für die MOSH sind zudem in Abbildung 57 dargestellt. Sie zeigen einen steilen Anstieg über die ersten 2 Monate auf etwa 20 mg/kg und erreichen nach 9 Monaten rund 35 mg/kg. Unter der Annahme einer linearen Migration über die ersten 2 Monate wurde für die MOSH die Schwelle von 1 mg/kg nach nur 3 Tagen überschritten - in Wirklichkeit aufgrund des exponentiellen Verlaufs vermutlich noch früher. Die Haferflocken erreichten nach 2 Monaten bereits 37 mg/kg MOSH, welche nach 9 Monaten weiter auf 52,3 mg/kg anstiegen. Der besonders schnelle Anstieg könnte durch die poröse Struktur begründet sein.

Für die MOAH wurden nach 2 Monaten eine Migration zwischen 2,8 und 7,8 mg/kg beobachtet, welche sich nach 9 Monaten auf 5,5-9,4 mg/kg erhöhte. Auch hier war die Migration in die Haferflocken besonders hoch.

Tabelle 23 Migration aus dem Recyclingkarton in die Lebensmittel für die Variante ohne Tray und Kunststoffolie: Konzentration im Lebensmittel (mg/kg) und prozentualer Anteil bezüglich des ursprünglichen <C_{24} -Gehalts der MOSH und MOAH sowie der DIPN im eingesetzten Karton nach 2, 4 und 9 Monaten Lagerung.

Lebensmittel	Lagerung (Monate)	Migration (mg/kg)			Migration (%)		
		MOSH	MOAH	DIPN	MOSH	MOAH	DIPN
1 Schoko-Kekse	2	21	4,5	0,8	41	33	37
	4	29	6,0	1,0	56	45	46
	9	36	7,8	1,1	69	58	49
2 Maisgriess	2	20	3,6	0,5	46	32	28
	4	26	4,6	0,7	60	41	39
	9	33	6,0	0,7	77	53	41
3 Nudeln	2	14	2,8	0,4	22	17	15
	4	25	5,1	0,8	39	30	29
	9	37	6,5	1,0	66	50	37
4 Reis	2	18	3,8	0,6	42	34	33
	4	28	5,4	0,8	65	48	44
	9	30	5,5	0,8	70	49	43
5 Paniermehl	2	23	4,3	0,7	35	26	26
	4	28	5,0	0,7	43	30	26
	9	32	5,9	0,7	49	35	26
6 Haferflocken	2	37	7,1	1,0	57	42	37
	4	46	9,0	1,3	71	53	48
	9	52	9,4	1,3	81	56	46

Die letzten drei Spalten der Tabelle 23 listen den prozentualen Anteil der aus dem Karton migrierten Kohlenwasserstoffe, für MOSH und MOAH bezogen auf den Gehalt <n-C_{24} im Karton. Nach 2 Monaten befanden sich rund 40 % der MOSH im Lebensmittel, nach 9 Monaten 50-80 % (was der Erwartung gemäß Lorenzini et al. (2010) [10] entspricht). Der Übergang war für die Nudeln am langsamsten, was frühere Beobachtungen bestätigt und damit erklärt wurde, dass die Diffusion ins Innere der Nudeln langsam verläuft (wie auch die Extraktion mehr Zeit beansprucht als für die übrigen Proben).

Die Migration der MOAH verlief für alle Proben langsamer als jene der MOSH, was darauf hinweist, dass die Wechselwirkung zum Karton stärker ist als für die MOSH und damit die Migration einen engeren Bereich der Flüchtigkeit umfasst.

Für DIPN wird über die ersten Monate eine Migration beobachtet, die jener der MOAH ähnlich ist, obwohl die DIPN zu den flüchtigeren Verbindungen der migrierten Aromaten gehören. Nach 9 Monaten bleibt sie aber klar zurück, wahrscheinlich weil ein namhafter Anteil noch immer verkapselt vorliegt (was auch die Extraktion aus dem Karton erschwert).

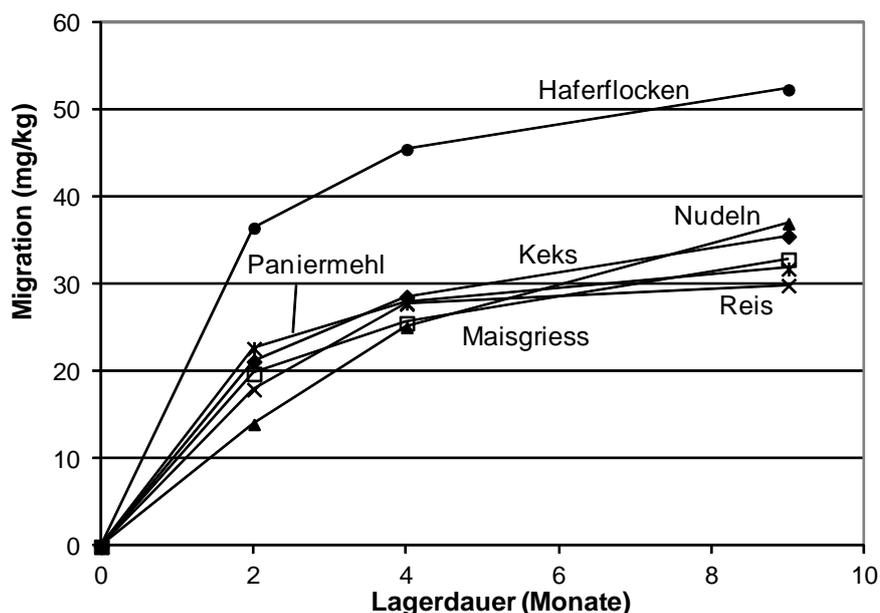


Abbildung 57 Migration der MOSH aus dem Recyclingkarton in die Lebensmittel für die Packungen ohne Tray und Kunststoffolie.

Die Zunahme der migrierten Substanzen im Lebensmittel sollte mit einer entsprechenden Abnahme im Karton gekoppelt sein. Oben in Tabelle 24 (Zeile 1) sind die Konzentrationen der MOSH und MOAH $<n-C_{24}$ sowie DIPN im noch nicht verwendeten Karton gelistet, darunter die Konzentrationen oben in der Schachtel (für die Nudeln auch im Boden) von drei Produkten nach einer Lagerung während 9 Monaten. Für die Nudelpackung zeigte sich eine stärkere Abnahme im Boden der Schachtel, was wegen der kürzeren Diffusionswege plausibel erscheint.

In den Zeilen 6-9 sind die prozentualen Abnahmen gezeigt. Entsprechend der Erwartung entsprechen sie der Migration ins Lebensmittel (Tabelle 24). Die Migration der MOAH lag wiederum etwas tiefer als jene der MOSH.

In den nachfolgenden Zeilen 10-14 der Tabelle 24 sind die absoluten Gehalte bezogen auf die 17.5 g schwere Schachtel berechnet, wobei die gemessenen Konzentrationen oben und unten in der Schachtel auf die ganze Schachtel umgerechnet wurden.

Ganz unten wird die Abnahme im Karton der Migration ins Lebensmittel gegenüber gestellt. Für die Kekse ergab sich eine Migration von 4,5 mg bei einer Abnahme im Karton von 4,1 mg, wobei die Übereinstimmung bei einer Analyse des Bodens wahrscheinlich noch besser ausgefallen wäre. Das gleiche gilt für das Paniermehl. Für die Nudeln ist die Übereinstimmung etwas schlechter und könnte mit einer Undichtigkeit in der Aluminiumhülle erklärt werden.

Tabelle 24 Daten zur Abnahme von MOSH, MOAH und DIPN im Karton und Aufnahme ins Lebensmittel für die Packung ohne Tray und Innenfolie.

Probe	Karton	MOSH <C24	MOAH <C24	DIPN				
Konzentrationen im Karton (mg/kg)								
1	neu	370	95	16,0				
2	Keks	oben	135	38	6,0			
3	Nudeln	oben	135	41	6,3			
4		unten	95	28	6,6			
5	Paniermehl	oben	230	65	10,6			
Abnahme bezüglich neuem Karton (%)								
6	Keks	oben	63	60	62			
7	Nudeln	oben	63	58	60			
8		unten	74	70	57			
9	Paniermehl	oben	38	31	32			
Absolute Gehalte in der Schachtel (mg)								
10	neu	6,4	1,7	0,27				
11	Keks	oben	2,4	0,7	0,10			
12	Nudeln	oben	2,4	0,7	0,11			
13		unten	1,7	0,5	0,12			
14	Paniermehl	oben	4,0	1,2	0,19	MOSH	MOAH	DIPN
Abnahme im Karton (mg)					Aufnahme in das Lebensmittel (mg)			
15	Keks	oben	4,1	1,0	0,17	4,5	0,98	0,14
16	Nudeln	oben	4,1	1,0	0,16	3,7	0,85	0,10
17		unten	4,8	1,2	0,16			
18	Paniermehl	oben	2,5	0,5	0,09	3,2	0,59	0,07

Verpackung mit Tray und Polyethylenfolie

Die gleichen Lebensmittel waren in einen Tray aus Polypropylen gefüllt, in eine Polyethylenfolie eingeschweißt und so im Recyclingkarton verpackt. Tabelle 25 zeigt die Migration in die Lebensmittel analog zur Tabelle 23. Nach 9 Monaten lagen die MOSH-Konzentrationen im Bereich von 7-14 mg/kg, also rund 3 Mal tiefer als in der direkt im Karton verpackten Probenserie. Diese Konzentrationen enthalten einen Anteil an POSH aus dem Tray und der Folie, der nicht quantifiziert werden konnte (MOSH und POSH können nicht getrennt werden). Aus den Messungen an Proben mit Barrieren (siehe unten) ist aber anzunehmen, dass der POSH-Anteil in dieser Probenreihe klein war.

Ähnlich wie bei den direkt im Karton verpackten Proben erreichte die Migration nach 2 Monaten bereits weit über die Hälfte des Wertes nach 9 Monaten, mit Ausnahme der Nudeln, für die stets eine besonders

langsame Absorption festgestellt wurde (Abbildung 58). Daraus ist zu schließen, dass der Tray und die Polyethylenfolie die Migration nicht wesentlich verlangsamten. Der Tray war offen und für Polyethylenfolien hat der Barriertest mit Mineralöl gezeigt, dass der Durchbruch nach kaum einem halben Tag erfolgt (Fiselier und Grob, 2012)[30], solche Folien also keine signifikante Barrierenwirkung haben. Der Vergleich der Figuren 1 und 2 zeigt, dass die Migration einen ähnlichen Verlauf nahm, allerdings auf dem genannten tieferen Niveau.

Tabelle 25 Migration aus dem Recyclingkarton in die in einen Tray eingefüllten und mit einer Polyethylenfolie eingehüllten Lebensmittel.

	Produkt	Lagerung (Monate)	Migration (mg/kg)			Migration (%)		
			MOSH	MOAH	DIPN	MOSH	MOAH	DIPN
1	Schoko-Keks	2	8,2	1,5	0,3	18	11	14
		4	12,0	2,5	0,4	25	19	18
		9	13,9	3,2	0,4	29	24	20
2	Maisgriess	2	5,9	1,1	0,2	15	10	11
		4	9,8	2,2	0,3	24	20	17
		9	9,8	2,1	0,3	24	19	17
3	Nudeln	2	2,8	0,5	0,1	7	3	4
		4	7,7	1,5	0,2	18	9	7
		9	10,1	1,7	0,4	24	10	13
4	Reis	2	5,2	1,5	0,2	17	13	11
		4	9,0	2,5	0,3	26	22	17
		9	9,4	2,5	0,4	27	22	21
5	Paniermehl	2	4,9	1,0	0,2	9	6	7
		4	4,8	1,3	0,2	9	8	7
		9	6,6	1,7	0,3	12	10	11
6	Haferflocken	2	10,9	2,2	0,3	18	13	11
		4	11,6	2,7	0,4	19	16	15
		9	12,4	2,9	0,5	20	17	19

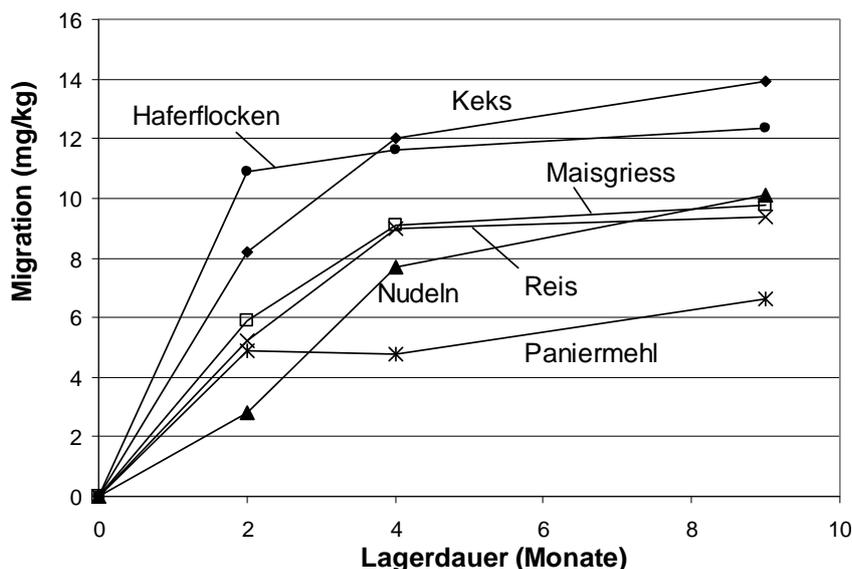


Abbildung 58 Migration der MOSH aus dem Recyclingkarton in die Lebensmittel im Tray umhüllt mit einer Polyethylenfolie.

Die Tabelle 26 zeigt, dass die Konzentrationen im Karton sogar etwas stärker abnahmen als in der Schachtel ohne Innenverpackung, also der Übergang vom Karton die tieferen Gehalte in den Lebensmitteln nicht erklärt. Die Aufnahme ins Lebensmittel war weit geringer als die Abgabe des Kartons. Da die Packungen in Aluminiumfolien eingeschlagen waren, muss dieses Mineralöl also von anderen Bestandteilen der Packung aufgenommen worden sein.

Tabelle 26 Daten zur Abnahme von MOSH und MOAH im Karton und Aufnahme ins Lebensmittel für die Packung mit Tray und Polyethylenfolie.

Probe	Karton	MOSH <C24	MOAH <C24		
Konzentrationen im Karton (mg/kg)					
	neu	368	96		
Kekse	oben	105	34		
Nudeln	oben	90	29		
Paniermehl	oben	109	35		
Abnahme bezüglich neuem Karton (%)					
Kekse	oben	71	65		
Nudeln	oben	76	70		
Paniermehl	oben	70	63		
Absolute Gehalte in der Schachtel (mg)					
	neu	6,4	1,7		
Kekse	oben	1,8	0,6		
Nudeln	oben	1,6	0,5		
Paniermehl	oben	1,9	0,6	MOSH/POSH	MOAH
Abnahme im Karton (mg)				Im Lebensmittel (mg)	
Kekse	oben	4,6	1,1	1,7	0,40
Nudeln	oben	4,9	1,2	1,0	0,17
Paniermehl	oben	4,5	1,1	1,0	0,17

Tabelle 27 zeigt, dass die tiefere Migration ins Lebensmittel durch die Absorption in den Kunststoff zu erklären ist. Sie stellt für die 9 Monate lang gelagerten Proben die Abgabe der MOSH aus dem Karton (Bereich bis n-C24) der Aufnahme ins Lebensmittel, den Tray und die Polyethylenfolie gegenüber (absolute Mengen). Wie Figur 2 zeigt, war der Gleichgewichtszustand nach 9 Monaten noch nicht erreicht, aber nicht mehr weit entfernt.

Im Tray und in der Folie befanden sich mehr MOSH als im Lebensmittel, obwohl der Tray und die Folie nur 4 % der Gesamtmasse der Packung ausmachten (6,0 g im Vergleich zu 17,5 g Schachtel und 100-125 g Lebensmittel). Die viel höheren Konzentrationen im Tray und in der Folie sind Folge der hohen Affinität zu Kohlenwasserstoffen im Vergleich zu den Lebensmitteln.

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie

„Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

Tabelle 27 Abgabe aus dem Karton und Aufnahme in die verschiedenen Bestandteile der Packung mit Tray und Polyethylenfolie: MOSH in absoluten Mengen (mg), für Karton MOSH <C24.

Produkt	Abgabe				Summe
	aus Karton	im Lebensmittel	im Tray	in Folie	Migrate
Kekse	4.6	1.7	1.8	0.6	4.2
Nudeln	4.9	1.0	1.8	2.0	4.8
Paniermehl	4.5	1.0	1.8	1.9	4.7

Tabelle 28 zeigt den gleichen Sachverhalt als prozentuale Verteilung der MOSH in der Packung: 25-31 % im Karton, 15-29 % im Lebensmittel, 27-30 % im Tray und 10-29 % in der Polyethylenfolie. Die Unterschiede im Lebensmittel dürften mit den Verteilungen zwischen dem Kunststoff und dem Lebensmittel sowie der Füllmenge zusammenhängen: Bei den stark fetthaltigen Keksen lag die Verteilung stärker auf der Seite des Lebensmittel.

Tabelle 28 Prozentuale Verteilung der MOSH (MOSH <C24 im Karton) über die Verpackung mit der Polyethylenfolie

Produkt	Karton	Lebensmittel	Tray	Folie
Kekse	35	33	21	12
Nudeln	26	17	25	33
Paniermehl	33	14	21	33

Die gelisteten Zahlen geben nur die Mengen, aber nicht die Zusammensetzung der MOSH wieder. Tatsächlich sind die im Karton verbliebenen MOSH relativ hochmolekular (nahe C₂₄), die MOSH im Kunststoff von tieferer mittlerer Masse und das Migrant ins Lebensmittel von der geringsten Molekularmasse.

Die Unterschiede zwischen den Lebensmitteln machten bezüglich Konzentration einen Faktor 2 aus. Bezüglich Menge (abgelesen am prozentualen Anteil aus dem Karton, Tabelle 25) lagen die Proben näher beisammen, mit Ausnahme einer auffallend geringen Migration ins Paniermehl.

Im Endeffekt hat also die Innenverpackung mit der Polyethylenfolie die Migration nicht substantiell verlangsamt, sondern als Absorbens (im Umweltbereich als "Senke" bezeichnet) fungiert und damit die Verunreinigung im Lebensmittel um etwa einen Faktor 3 verringert. Dabei ist allerdings zu beachten, dass das Mengenverhältnis von Kunststoff zu Füllgut günstiger war als in der Mehrzahl der Verpackungen auf dem Markt, d.h. die Wirkung der Senke hier besonders stark ausfiel.

Verpackung mit Tray und Polypropylenfolie

Polypropylen ist eine wesentlich bessere Barriere gegen die Migration von Kohlenwasserstoffen als Polyethylen: Im Barrientest ergaben sich Durchbruchzeiten im Bereich von 1-2 Monaten (stark abhängig von der Foliendicke; Fiselier und Grob, 2012), also rund 100 Mal tiefere Migrationen als durch Polyethylen. Polypropylen ist somit zwar keine Barriere für eine langfristige Lagerung, aber eine wirksame Bremse. Dieser Befund entspricht auch den Erwartungen aus gemessenen Diffusionsgeschwindigkeiten (Feigenbaum et al., 2005)[31].

Die gemessenen Migrationen gesättigter, nicht Lebensmittel-endogener Kohlenwasserstoffe in die Lebensmittel eingeschweißt in eine Polypropylenfolie lagen nach 9 Monaten rund 5-10 Mal tiefer als jene in die Packung mit der Polyethylenfolie (Tabelle 29). Ein nicht direkt quantifizierbarer, hier aber relevanter Anteil der gesättigten Kohlenwasserstoffe bestand aus POSH aus dem Tray und der Folie: MOSH und POSH können chromatographisch nicht getrennt werden, aber das Muster und Aussehen der Peakberge zeigen deutlich einen Beitrag der POSH aus Polypropylen an. Die MOSH-Gehalte lassen sich aus jenen der MOAH abschätzen: In den direkt im Karton verpackten Lebensmitteln lag das Verhältnis MOSH/MOAH bei ca. 3,5. Aus den gut messbaren MOAH-Gehalten in Tabelle 29 ließen sich daraus die MOSH-Gehalte abschätzen ("MOSH aus MOAH"), die etwas über der Hälfte der MOSH+POSH Konzentrationen entsprachen.

Die relativ hohe Migration in die Kekse deckt sich mit dem Resultat aus dem Experiment mit der Polyethylenfolie und ist wohl durch den Fettgehalt zu erklären. Gemessen als Konzentration lag die Migration in den Reis tiefer als jene in die Kekse, wegen des größeren Füllgewichts mengenmäßig aber höher (prozentualer Anteil, siehe Tabelle 29). Für die wiederum geringe Migration ins Paniermehl wurde keine plausible Erklärung gefunden: Sie erreichte nicht einmal die Hälfte jener in die Nudeln, wobei sich das langsame Eindringen in die Nudeln bei derart langsamer Migration nur wenig auswirkte.

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie
 „Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

Tabelle 29 Migration von Kohlenwasserstoffen in die in einen Tray eingefüllten und mit einer Polypropylenfolie eingehüllten Lebensmittel

	Produkt	Lagerung (Monate)	Migration (mg/kg)			Migration (%)
			MOSH/POSH	MOAH	MOSH aus MOAH	MOSH/POSH
1	Original-Kekse	2	0.40	<0.2		
		4	1.00	0.20	0.70	1.4
		9	2.32	0.35	1.23	2.4
2	Maisgriess	2	0.60	<0.1		
		4	1.00	0.20	0.70	1.6
		9	1.28	0.21	0.74	1.7
3	Nudeln	2	0.30	<0.1		
		4	0.90	<0.1		
		9	1.85	0.21	0.74	1.1
4	Reis	2	0.50	<0.1		
		4	0.70	0.16	0.56	1.3
		9	1.97	0.39	1.38	3.2
5	Paniermehl	2	0.50	<0.1		
		4	0.70	<0.2		
		9	0.87	0.22	0.77	1.2
6	Haferflocken	2	0.30	<0.1		
		4	0.40	<0.2		
		9	2.02	0.37	1.30	2.0

Abbildung 59 zeigt für die MOSH+POSH einen Anstieg ohne Anzeichen einer Abflachung (im Gegensatz zu Abbildung 57 und Abbildung 58), d.h. die Migration war stark verlangsamt und auch nach 9 Monaten noch in der Anfangsphase. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die POSH, die einen namhaften Anteil der Gehalte ausmachen, dem Lebensmittel räumlich näher waren als die MOSH aus dem Karton.

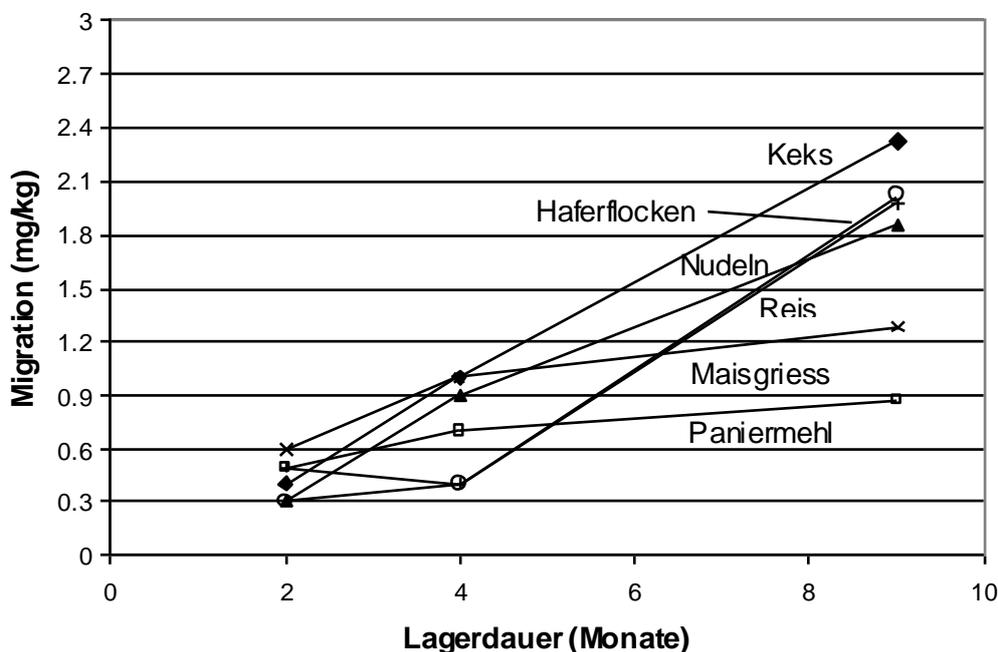


Abbildung 59 Migration von MOSH und POSH in die Lebensmittel mit einer Polypropylenfolie in der Verpackung.

Unter der Annahme, dass die POSH ungefähr die Hälfte der gemessenen gesättigten Kohlenwasserstoffe ausmachen, entsprach die Migration nach 9 Monaten etwa jener, die in den direkt im Karton verpackten Lebensmitteln nach kaum mehr als einem Tag erreicht war. Im Vergleich mit der Verpackung in der Polyethylenfolie lag die Migration nach 9 Monaten auf dem Niveau jener nach ungefähr 10 Tagen, d.h. die Polypropylenfolie bremste die Migration um einen Faktor von knapp 30. Nach Berücksichtigung, dass die Polypropylenfolie wesentlich dünner war, stimmt dieses Resultat gut mit der im Barrierentest gemessenen Verlangsamung überein.

Bei einer im Barrierentest gemessenen Durchbruchzeit von 1-2 Monaten wäre eine Anfangszeit ohne Migration zu erwarten gewesen (Lag phase). Die Kurven der Abbildung 59 bilden diese nicht ab, was aber wohl daher rührt, dass anfänglich fast nur POSH migrierten, die von innerhalb der Barriere (vor allem dem Tray) ins Füllgut gelangten.

Die Abgabe aus dem Karton in den Packungsinhalt lag tiefer als für das Polyethylen gemessen wurde (rund 50 % im Vergleich zu über 70 %; Tabelle 30), was durch die langsamere Aufnahme in die Innenverpackung begründet sein dürfte. Von dieser Abgabe gelangte maximal 3 % ins Lebensmittel (Tabelle 29). Die MOSH Konzentrationen in den Polypropylenfolien lagen nach 9 Monaten zwischen 1400 und 1600 mg/kg (nach Abzug der POSH aus Polypropylen), was bei einem Foliengewicht von 1,5 g zwischen 2,1 und 2,4 mg ausmacht. Für die Kekse errechnet sich (Tabelle 30), dass nach 9 Monaten 3,5 mg <C24 MOSH (54 %) im Karton verblieben sind, während 0,29 mg MOSH (2,3 %) ins Lebensmittel, 2,1 mg (33 %) in die Folie und 0,55 mg (8,6 %) in den Tray übergegangen waren.

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie

„Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

Tabelle 30 Daten zur Abnahme von MOSH und MOAH im Karton und Aufnahme ins Packungsinere für die Konfiguration mit Tray und Polypropylenfolie.

Probe	Karton	MOSH <C24	MOAH <C24					
Konzentrationen im Karton (mg/kg)								
1	neu	368	96					
2	Keks	oben	170	59				
3	Nudeln	oben	155	52				
4		unten	197	66				
5	Paniermehl	oben	186	60				
Abnahme bezüglich neuem Karton (%)								
6	Keks	oben	54	38				
7	Nudeln	oben	58	46				
8		unten	47	32				
9	Paniermehl	oben	49	37				
Absolute Gehalte in der Schachtel (mg)								
10	neu	6.4	1.7					
11	Keks	oben	3.0	1.0				
12	Nudeln	oben	2.7	0.9				
13		unten	3.4	1.2				
14	Paniermehl	oben	3.3	1.1				
				Aufnahme (Migrat, mg)				
				MOSH/POSH			MOAH	
Abnahme im Karton (mg)				Lebensmittel	Folie	Tray	Lebensmittel	
15	Keks	oben	3.5	0.6	0.15	2.1	0.55	0.08
16	Nudeln	oben	3.7	0.8	0.07	2.3		0.03
17		unten	3.0	0.5				
18	Paniermehl	oben	3.2	0.6	0.08	2.4		0.03

Der in Abbildung 59 beobachtete ungebrochene Anstieg lässt offen, wie viel MOSH längerfristig ins Lebensmittel gelangen würde. Die Annahme ähnlicher Gleichgewichtsverteilungen wie für die Verpackung mit der Polyethylenfolie würde ähnliche Werte erwarten lassen, vielleicht etwas höhere im Lebensmittel, weil die Folie nur 1,5 statt 2,6 g wog. Allerdings würde dieser Zustand erst nach vielen Jahren erreicht.

Das Experiment bestätigt die im Vergleich zur Polyethylenfolie viel bessere Abschirmung des Lebensmittels mit der Polypropylenfolie; jedoch zeigt sich auch, dass Polypropylen keine genügende Barriere für eine Langzeitlagerung darstellt: Nach 6 Monaten überschritten die Migrationen ins Lebensmittel wahrscheinlich in den meisten Proben 0,6 mg/kg MOSH und 0,15 mg/kg MOAH.

Verpackung mit Tray und Acrylat-beschichtetem Polypropylen

Die Gehalte an MOSH plus POSH aus Lebensmitteln in den Verpackungen mit Acrylat-beschichtetem Polypropylen lagen klar tiefer als jene in den in Propylen verpackten Lebensmitteln (Tabelle 31) und damit im Bereich der POSH-Migration.

Tabelle 31 Konzentrationen nicht endogener gesättigter Kohlenwasserstoffe (MOSH und POSH) in den Lebensmitteln, die 9 Monate in der Acrylat-beschichteten Polypropylenfolie, der PET/Polyethylenfolie und der metallisierten PET/Polyethylenfolie verpackt waren.

	MOSH + POSH im Lebensmittel (mg/kg)		
	PP-Acrylat Folie	PET/PE Folie	metall. PET/PE Folie
Schoko-Kekse	1.2	1.1	1.3
Maisgriess	1.0	0.8	1.4
Nudeln	1.5	0.8	0.7
Reis	0.8	1.1	0.8
Paniermehl	0.4	0.4	0.8
Haferflocken	1.0	1.2	1.8

Da die MOAH-Fraktion nicht durch die POSH gestört wird, wurde wiederum ein MOSH-Gehalt aus den MOAH abgeschätzt. In den Keksen und den Nudeln waren keine MOAH nachweisbar (Nachweisgrenze 0,1 mg/kg; Tabelle 32), während die anderen Proben deutlich erkennbare Peakhaufen zeigten. Mit der Umrechnung über den aus den direkt im Karton verpackten Lebensmitteln hergeleiteten Faktor von 3,5 ergaben sich MOSH-Gehalte von 0,5-0,9 mg/kg. In der Tabelle wird auch über die gefundenen DIPN-Gehalte gerechnet: In den direkt im Karton verpackten Lebensmitteln betrug der Quotient aus MOSH/DIPN 0,028 (0,021 bis 0,038 für die 18 Resultate). Unter Verwendung des Durchschnittswerts liess sich ein MOSH-Gehalt von 0,7-1,4 mg/kg abschätzen. Dieser Gehalt liegt höher als jener aus den MOAH, weil die MOSH in der direkten Verpackung bis zu höheren Molekularmassen reichten. Er bestätigt aber, dass die aus den MOAH-Konzentrationen errechneten Werte im richtigen Bereich liegen.

Tabelle 32 MOAH- und DIPN-Konzentrationen in den in Acrylat-beschichtetem Polypropylen eingeschweißten Lebensmitteln nach 9 Monaten Lagerung sowie Abschätzung der MOSH-Konzentrationen aus den MOAH und den DIPN Konzentrationen.

	Migration (mg/kg)		MOSH (mg/kg) aus	
	MOAH	DIPN	MOAH	DIPN
Original-Kekse	<0.1	<0.01		
Maisgriess	0.27	0.04	0.9	1.4
Nudeln	<0.1	0.01		
Paniermehl	0.18	0.03	0.6	1.1
Haferflocken	0.14	0.02	0.5	0.7

Die Acrylat-beschichteten Polypropylenfolien enthielten nach 9 Monaten 300-650 mg/kg MOSH (nach Abzug der POSH aus dem Polypropylen). Über die Verteilung in der Folie können nur Vermutungen angestellt werden. Die Annahme, dass sich das ganze Mineralöl in der dem Karton zugewandten Acrylatschicht befand, ist nicht plausibel, da die Acrylatschicht dünn war, die Konzentration also hätte extrem hoch gewesen sein müssen und Acrylate keine besonders hohe Affinität zu Kohlenwasserstoffen haben. Also ist das Mineralöl ins Polypropylen durchgebrochen. Die Konzentration in der Folie erreichte aber noch nicht einmal die Hälfte des Werts in der reinen Polypropylenfolie. Aus dem Barrierentest stammt die Erfahrung, dass Acrylatbeschichtungen oft Lücken, Kratzer oder Brüche aufweisen, also Mineralöl lokal passieren lassen. Dies könnte die großen Schwankungen erklären.

Die Acrylatbeschichtung erhöhte die Barrierenwirkung von Polypropylen, war aber ebenfalls keine dichte Barriere (was mit dem Barrierentest übereinstimmt). Das vorliegende Beispiel zeigt beginnenden Durchbruch an

Verpackung mit den übrigen Testfolien

Die Packungen in den beiden Folien mit einer PET-Schicht zeigten nach 9 Monaten keinerlei Migration von MOSH (regelmäßige Reihe von n-Alkanen) und MOAH bei einer Nachweisgrenze von ca. 0,1 mg/kg. Die Lebensmittel enthielten auch kein DIPN. Die Werte für die nicht endogenen gesättigten Kohlenwasserstoffe (MOSH/POSH in Tabelle 31) stammten vermutlich ausschließlich von POSH.

Die Folienextrakte ergaben wiederum eine vertiefte Antwort zur Barrierenwirksamkeit: beide Folien enthielten auch nach 9 Monaten keine messbaren Mengen MOSH oder MOAH (Nachweisgrenze für MOSH: 100 mg/kg, für MOAH: 10 mg/kg). Da die PET-Schicht dem Karton zugewandt war, bedeutet dieses Resultat, dass keine MOSH und MOAH durch das PET ins Polyethylen gelangt waren, von wo aus sie hätten ins Lebensmittel migrieren können. PET war also eine dichte Barriere, wie dies von den Diffusionsgeschwindigkeiten (Feigenbaum et al., 2005) [31] und dem Barrierentest (Fiselier und Grob, 2012) [30] zu erwarten war. Die Wirkung der Metallisierung durch Bedampfung mit Aluminium ließ sich wegen der ohnehin starken Abschirmung durch PET nicht feststellen.

5.4.2 Simulation der Mineralölmigration mit Tenax

Gemäss DIN-Konvention [29] wurde pro dm^2 Kontaktfläche 4 g Tenax eingesetzt. Die Migration wurde pro Kontaktfläche berechnet.

Ausführung der Experimente

Für die Experimente wurden der gleiche Karton und die gleichen Folien verwendet wie für das oben beschriebene Migrationsexperiment. Die Experimente wurden in handelsüblichen 300 ml Konservengläsern mit Schraubdeckeln ausgeführt (siehe Abbildung 60).

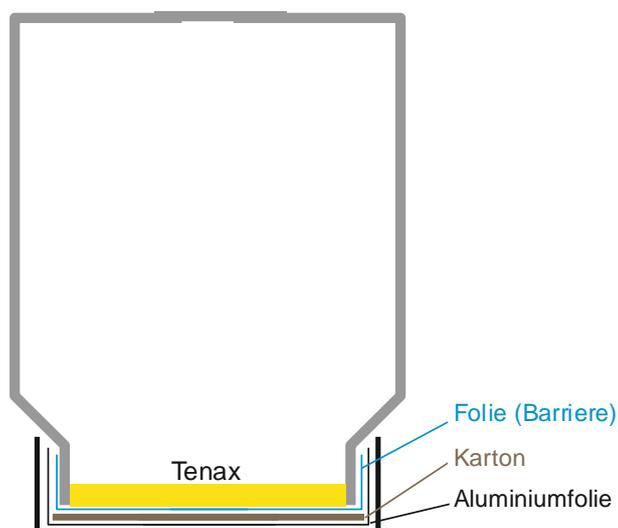


Abbildung 60 Versuchsanordnung für Migrationssimulation, z.B. mit Tenax.

Der Durchmesser der Öffnung betrug 60 mm (Öffnung von 0.28 dm^2 Oberfläche). Das eingewogene Tenax wurde ins Glas eingefüllt. Das zu prüfende Verpackungsmaterial wurde auf den Glasrand gesetzt (die Folie den Glasrand überlappend, der Karton als Scheibe auf den Deckelinnendurchmesser zugeschnitten), mit Aluminiumfolie überdeckt (verhindert Kontakt mit der Lackierung und der Dichtung im Deckel) und der Schraubdeckel festgezogen. Schließlich wurde das Glas auf den Kopf gedreht und das Tenax durch Klopfen gleichmäßig über die Oberfläche des zu testenden Verpackungsmaterials verteilt. Diese Gläser wurden in einem Brutschrank 10 Tage bei 40 oder 60 °C gehalten.

Zur Messung wurde dem Tenax die Mischung der internen Standards für die MOSH/MOAH-Analyse zugegeben, gefolgt von Extraktion durch Überschichtung mit MTBE über Nacht bei Raumtemperatur. Die Extrakte wurden mittels HPLC-GC-FID analysiert. Die MOSH wurden in Fraktionen von $<C_{16}$, C_{16} - C_{24} und C_{24} - C_{35} gegliedert, um die Unterschiede bezüglich Molekularmassen sichtbar zu machen.

Migration in Mengen über den ganzen Molekularmassenbereich

In einer ersten Auswertung wurden die Mengen der im Simulationsexperiment migrierten MOSH (Summe der MOSH über alle Molekularmassen) mit jenen des Migrationsexperiments mit den realen Lebensmitteln verglichen. Tabelle 33 zeigt sie in mg bezogen auf das im Migrationsexperiment eingesetzte Kartongewicht (17.5 g).

Für das Tenax im direkten Kartonkontakt ergab sich bei 60 °C ein Migrat von 9 mg MOSH, verglichen mit einem Mittelwert von 4,3 mg über die 6 Lebensmittel des Migrationsexperiments und einem Maximum von 5,2 mg für die Haferflocken. Für die Migration mit der Polyethylenfolie zwischen dem Karton und dem Tenax erhöhte sich die Differenz auf einen Faktor 7: In der Simulation migrierten 8,7 mg MOSH gegenüber 1,25 mg MOSH als Mittelwert über die 6 Lebensmittel und 1,7 mg MOSH im Maximum (Kekse). Mit der Polypropylenfolie ergab sich eine Different zum Mittelwert des Migrationsexperiments von einem Faktor 37 (7,9 mg statt 0,21 mg; 0.29 mg im Maximum).

Tabelle 33 Ins Tenax migrierte MOSH (mg) für den direkten Kontakt mit dem Karton sowie mit der Polyethylen- und der Polypropylenfolie dazwischen; Vergleich mit den entsprechenden Werte aus dem Migrationsexperiment (Mittelwert der 6 Lebensmittel sowie Minimum und Maximum); Werte der Simulation berechnet auf die Kartonmenge der im Migrationsexperiment verwendeten Schachtel.

	Simulation 10 Tage		Reale Migration	
	40 °C	60 °C	Mittelwert	Bereich
Direkt im Karton	7,6	9,0	4,30	3,2-5,2
Mit PE-Folie	6,2	8,7	1,25	0,7-1,7
Mit PP-Folie	1,9	7,9	0,21	0,09-0,29

Erwartungsgemäß wurde für die MOAH (ebenfalls Summe über alle Molekularmassen) dasselbe Verhalten gefunden, allerdings bei durchschnittlich 5,1 Mal tieferen Werten (Tabelle 14).

Tabelle 34 Analoger Vergleich zu Tabelle 33 für die MOAH: Migration in mg MOAH pro Kartonschachtel im Migrationsexperiment.

	Simulation 10 Tage		Reale Migration	
	40 °C	60 °C	Mittelwert	Bereich
Direkt im Karton	1,70	1,40	0,80	0,59-0,98
Mit PE-Folie	1,50	1,60	0,29	0,17-0,40
Mit PP-Folie	0,39	1,30	0,04	<0,03-0,06

Eine Simulation soll die ungünstigsten realen Fälle berücksichtigen und deswegen eher hohe Werte liefern. Ein gegenüber der maximalen Migration ins reale Lebensmittel um 70 % zu hoher Wert für den direkten Kontakt (MOSH) mag in diesem Sinne vertretbar sein. Für den Kontakt via die Polyethylenfolie liegt aber die Simulation gegenüber dem Maximum im Lebensmittel schon 5.1 Mal zu hoch, für die Polypropylenfolie 27 Mal.

Migration nach Molekularmassen

Die Beschleunigung der Migration durch Temperaturerhöhung wird normalerweise für eine gegebene Substanz angewendet. Für breite Gemische, wie die Mineralöl-Kohlenwasserstoffe, ist die Situation komplexer, da die Temperatur nicht nur die Migration gegebener Substanzen beeinflusst, sondern auch den Massenbereich der migrierenden Substanzen: Bei höherer Temperatur weitet sich das Migrat gegen höhere Molekularmassen aus. Deswegen ist zu erwarten, dass das Experiment bei erhöhter Temperatur zu hohe Werte liefert.

Die Wirkung der Temperaturerhöhung ist in Abbildung 61 schematisch in den Chromatogrammen des Kartonextrakts und des Tenax-Migrats mit direktem Kartonkontakt bei 10 d/40°C dargestellt. Während die flüchtigen Komponenten bis ca. n-C₁₈ ohnehin schnell migrieren, wird im anschließenden Bereich (ca. n-C₁₈ bis n-C₂₄) eine Beschleunigung (erhöhter Anteil migrierter MOSH) beobachtet. Bei noch höheren Massen (ab etwa n-C₂₅) erfolgt eine Migration, welche bei Raumtemperatur vernachlässigbar bleibt. Der Schnitt zwischen auch bei Raumtemperatur migrierenden und nur bei höheren Temperaturen migrierenden Anteilen stellt sich schräg dar, weil weder die Kohlenwasserstoffe unter n-C₂₄ vollständig übergehen, noch jene darüber gar nicht migrieren.

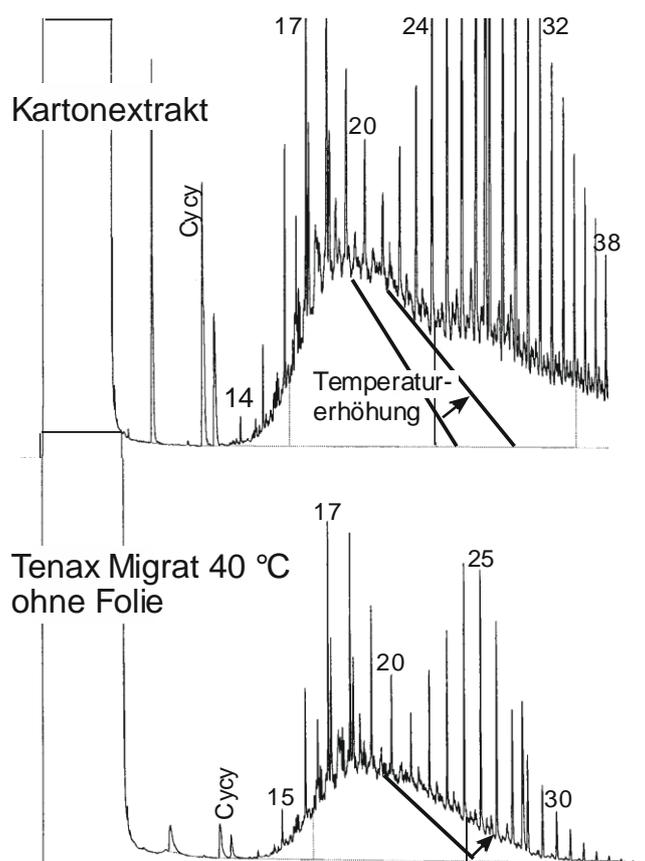


Abbildung 61 Auswirkung einer Temperaturerhöhung auf die Migration über die Gasphase, schematisch dargestellt an den MOSH-Chromatogrammen des Kartonextrakts (oben) und des bei 40 °C erhaltenen Tenax-Migrats mit direktem Kartonkontakt: Sie erweitert den Bereich migrierender Kohlenwasserstoffe gegen höhere Molekularmassen (Pfeil).

In Abbildung 62 sind die Chromatogramme der Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe aus dem Simulationsexperiment gezeigt. Ganz oben wird der Extrakt aus dem Karton wiedergegeben, darunter die Tenax-Migrate bei 40 °C (links) und 60 °C (rechts), oben jene im direkten Kartonkontakt, darunter jene mit der Polyethylen- bzw. Polypropylenfolie zwischen dem Karton und dem Tenax. Die Marke bei n-C₂₄ ist eingetragen und soll das üblicherweise in realen Produkten beobachtete ungefähre Ende der namhaften Migration hervorheben. Wie in Abbildung 61 gezeigt wurde, entspricht das obere Ende des für die Migration relevanten Massenbereichs allerdings einem schrägen Schnitt.

Mit Ausnahme des 40 °C Migrats mit der Polypropylenfolie reichen die Peakhaufen der MOSH in allen Tenax-Migraten weit über n-C₂₄ hinaus: Bei 40 °C mit Tenax im Direktkontakt mit dem Karton reichte die Migration bis ca. n-C₃₂, einschließlich der n-Alkane aus den Wachsen, bei 60 °C sogar über n-C₃₈ hinaus. Da die n-Alkane C₃₀ bis C₃₈ gegenüber den kleineren molekularen n-Alkanen klar diskriminiert sind, ist benetzender („direkter“) Kontakt mindestens nicht die Hauptursache. Für die Tests mit den Polyolefin-Folien zwischen dem Karton und dem Tenax reicht die Migration etwas weniger weit, bei 60 °C aber noch immer bis über n-C₃₀ hinaus.

Der Anteil an Migraten über n-C₂₄, und ein Teil der MOSH <n-C₂₄ aus dem Simulationsexperiment müssen als Artefakt der erhöhten Temperatur betrachtet werden, d.h. die Temperaturerhöhung führt bei komplexen Gemischen (wie Mineralölen) systematisch zu überhöhten Resultaten. Allerdings zeigen die Chromatogramme auch, dass dieser Fehler nur einen geringen Teil der in der Tabelle 33 gezeigten Differenzen erklärt. Die Tabelle 35 listet die Migrationen gegliedert nach Molekularmassenbereichen mit den in eingezeichneten vertikalen Schnitten. In der obersten Linie sind die Konzentrationen im verwendeten Karton (Chromatogramme oben in Abbildung 61 und Abbildung 62) aufgeführt. Die Migrate ins Tenax wurden als Konzentrationen bezüglich des Kartons berechnet, damit die Anteile der migrierten Kohlenwasserstoffe sichtbar werden. Dazu wurden die im Tenax gemessenen Mengen um die Differenz der Massen des Kartons und des damit im Kontakt stehenden Tenax korrigiert. Beispielsweise wurde nach 10 Tagen/60 °C im Tenax im direkten Kartonkontakt eine Menge MOSH n-C₁₀₋₁₆ gefunden, welche 26 mg/kg im Karton entsprach. Der Vergleich mit der ursprünglichen Konzentration im Karton ergibt einen Übergang ins Tenax von 85 % (bei einer Messunsicherheit von ca. 15 %, also einer kumulierten Unsicherheit von etwas über 20 %).

Für die Anordnung mit der Polyethylenfolie auf dem Karton wurde eine höhere Migration von gesättigten Kohlenwasserstoffen gemessen als im Karton ursprünglich MOSH vorhanden waren (123 % bei 60 °C). Dies rührt daher, dass die Folie POSH ans Tenax abgab, die analytisch nicht quantitativ von den migrierten MOSH unterschieden werden konnten.

Mit der Polypropylenfolie wurde eine Migration von 84 % berechnet, wobei wiederum ein Anteil von miterfassten POSH abzuziehen ist. Dieser Anteil war allerdings gering, da die für die POSH aus Polypropylen charakteristischen Peak-Wälder kaum sichtbar sind (Abbildung 62, unten rechts).

Für den Bereich der MOSH n-C₁₆₋₂₄ wird bei direktem Kontakt noch immer ein praktisch vollständiger Übergang der MOSH beobachtet (91 %). Die Werte mit den Polyolefin-Folien lagen nur wenig tiefer, müssten allerdings wegen der miterfassten POSH wiederum etwas nach unten korrigiert werden.

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie
 „Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

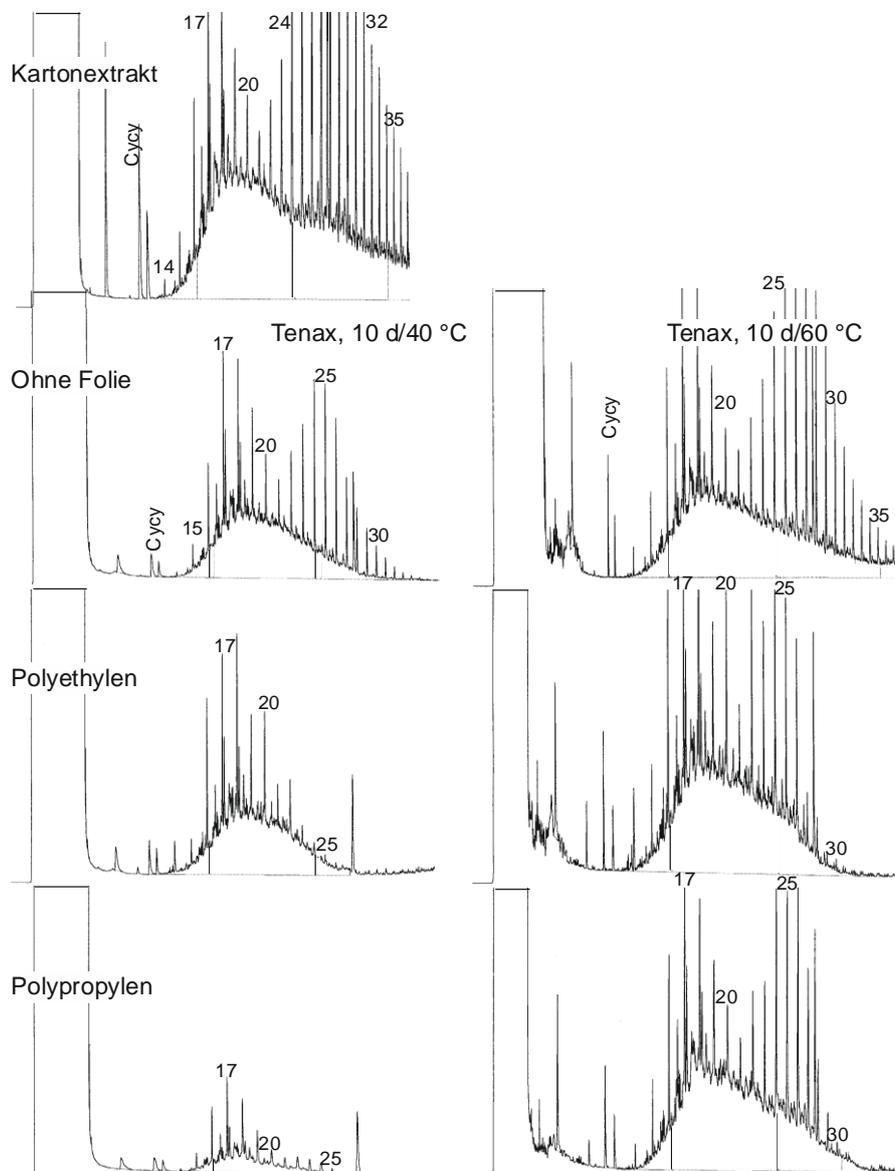


Abbildung 62 MOSH-Chromatogramme des Kartonextrakts (oben) und der Tenax-Migrate (10 Tage/40 °C links; 10 Tage/60 °C rechts) mit direktem Kartonkontakt sowie mit der Polyethylen- und Polypropylenfolie zwischen dem Karton und dem Tenax.

Für den Bereich der MOSH n-C₂₄₋₃₅ ist aus der Erfahrung mit den realen Lebensmitteln keine namhafte Migration zu erwarten. Sie betrug aber in der Simulation mit direkten Kontakt 61 % der im Karton vorhandenen Menge. Selbst mit der Polypropylenfolie erreichte der Übergang noch ungefähr ein Viertel. Als Korrekturmaßnahme könnten diese Anteile ausgeblendet werden.

Die Daten zu den MOAH (letzte zwei Spalten der Tabelle) haben den Vorteil, dass keine Überlagerung mit Oligomeren der Polyolefine auftritt. Wie die Werte zeigen, lagen die Übergänge hoch und bestätigen jene aus der MOSH-Analyse.

Tabelle 35 Migration der MOSH und MOAH nach Molekularmassenbereichen im Simulationsexperiment mit Tenax (10 Tage/60 °C): Gehalte im Karton und Übergänge ins Tenax berechnet als Konzentrationen im Karton (mg/kg) sowie in Prozenten des ursprünglichen Gehalts im Karton.

	<n-C16		MOSH (mg/kg)				MOAH (mg/kg)	
	mg/kg	% bez. Karton	n-C16-24 mg/kg	% bez. Karton	n-C24-35 mg/kg	% bez. Karton	n-C10-24 mg/kg	% bez. Karton
Karton	27		316		231		97	
Tenax 10 d/60 °C								
Ohne Folie	26	85	269	91	156	61	69	78
Polyethylen	34	123	313	97	72	31	79	83
Polypropylen	24	84	272	83	65	27	64	66
Tenax 10 d/40 °C								
Ohne Folie	25	91	284	88	59	25	82	87
Polyethylen	30	102	262	78	15	6	72	72
Polypropylen	12	43	77	23	3	1	19	20

Da die Migration bei 60 °C weitaus höher lag als in der Realität beobachtet wird, wurde auch bei 40 °C getestet. Allerdings wird dabei die Migration gegenüber 25 °C gemäss Arrhenius-Gleichung nur noch um einen Faktor 4.7 beschleunigt, d.h. 10 Tage entsprechen bloß 47 Tagen bei 25 °C.

Im Bereich der flüchtigsten MOSH (n-C10-16) wurde für den direkten Kartonkontakt und mit Polyethylenfolie (erwartungsgemäß) noch immer weitgehende Migration festgestellt. Die Migration durch die Polypropylenfolie dürfte zwischen 35 und 40 % gelegen haben. Auch für den Bereich n-C16-24 wurden namhafte, jedoch geringere Übergänge festgestellt. Die Unterschiede sind für den Bereich der höchsten Massen am deutlichsten.

Die MOAH Migrationen (zusammengefasst für n-C₁₀₋₂₄) bestätigen die MOSH Werte. Der Übergang von 20 % des ursprünglichen MOAH Gehalts im Karton durch die Polypropylenfolie bestätigt auch den Befund aus den MOSH, dass selbst die Simulation bei 40 °C ein Resultat liefert, das weit über den real beobachteten Übergängen liegt (siehe unten).

Vergleich mit realer Migration in Lebensmittel

Tabelle 36 vergleicht die Resultate der Simulation mit den realen Migrationen in die 6 Testpackungen nach 9 Monaten, wobei für die 6 Lebensmittelprodukte die Mittel- und Extremwerte aufgeführt sind. Die Migration ist in Prozenten der ursprünglich im Karton vorliegenden MOSH-Menge berechnet.

Für den direkten Kontakt scheinen die Resultate der Simulation insofern brauchbar zu sein, als sie die reale Migration nur mäßig überschritten. Diese Übereinstimmung rührt allerdings daher, dass die Migration weitgehend erfolgte. Zudem ist die Simulation nicht sehr hilfreich, da eine Migration in der Größen-

ordnung von rund 70 % durch simple Extraktion in viel kürzerer Zeit und mit weniger technischem Aufwand abgeschätzt werden kann.

Die Wirkung einer Polyethylenfolie wird durch Simulation schlechter erfasst. Bei 60 °C, der für Kunststoffe gesetzlich geforderten Temperatur, ist der Wert auch dann annähernd viermal zu hoch, wenn man ihn wegen der POSH etwas reduziert. Die Simulation lässt praktisch keine Wirkung der Polyethylenfolie erkennen, obwohl diese in der Realität die Migration um einen Faktor ca. 3 reduzierte. Selbst das Resultat der Simulation bei 40 °C liegt viel zu hoch.

Die Simulation verkennt die Barrierenwirkung von Polypropylen weitgehend: Ihr Resultat liegt mindestens 20 Mal zu hoch: 83 statt 3.2 % Migration des ursprünglichen Kartongehalts <n-C24.

Tabelle 36 Vergleich der Migrationen ins Tenax mit jenen in die realen Testpackungen, berechnet als Prozente der ursprünglich im Karton vorliegenden MOSH <n-C24.

	Tenax 10 Tage		Real 9 Monate	
	40 °C	60 °C	Mittel	Bereich
Direkt im Karton	88	91	69	49-81
Mit PE-Folie	78	97	23	12
Mit PP-Folie	23	83	3,2	1,3-4,6

Mögliche Ursachen für die Abweichungen

Die starken Abweichungen haben mehrere Ursachen. Wie oben beschrieben führt die erhöhte Temperatur zu einer Migration von Anteilen hoher Masse, die bei Raumtemperatur praktisch nicht migrieren. Dies könnte damit korrigiert werden, dass die Messung der Migration ins Tenax auf die Anteile bis n-C24 beschränkt wird. Diese Korrektur wäre allerdings ungenügend, da auch die Migration unter n-C24 überhöht ist (siehe Abbildung 61). Sie eliminiert zudem nur einen kleinen Teil der beobachteten Abweichung.

Als wichtigste Wirkung der Polyethylenfolie wurde die hohe Aufnahme von Kohlenwasserstoffen identifiziert, d.h. deren Funktion als Senke. Mit der Simulation war diese nicht erkennbar, weil Tenax selber eine hohe Affinität für Kohlenwasserstoffe ausweist. Tenax ist diesbezüglich ein extremes Simulans: kein Lebensmittel absorbiert Kohlenwasserstoffe derart stark (auch nicht beispielsweise die fetthaltigen Kekse).

Für die Polypropylenfolie kommt dazu, dass die Barrierenwirkung wegen der niedrigen Glasübergangstemperatur knapp über 25 °C rasch abnimmt (Fiselier et al. 2012)[30]. Diese Wirkung kann nur bei der realen Temperatur gemessen werden.

Schließlich ist Tenax durch die hohe Porosität ein schnell wirkendes Absorbens. Da die reale Migration wohl meistens weit von der Gleichgewichtsverteilung bleibt, ist die Kinetik des Übergangs mitentscheidend. Auch in dieser Beziehung ist Tenax wohl eine starke Übertreibung des ungünstigsten realen Falls.

Simulation mit Maisgrieß statt Tenax

Die teilweise massive Überschätzung der Migration durch Simulation mit Tenax ließ die Frage offen, welchen Anteil daran das Tenax hatte. Deswegen wurden die Versuche mit feinem Maisgrieß wiederholt.

Die Testbedingungen entsprachen weitgehend jenen des Tenax-Tests. Für die Versuche wurde das gleiche Volumen Maisgrieß wie Tenax gewählt, was wegen höherer Dichte zu einer ca. 5 Mal größeren Einwaage führte. Die verwendeten 4 g Maisgrieß auf ca. 800 mg Karton erschienen auch deswegen passend, weil damit das Massenverhältnis von Karton zu Maisgrieß von 1:5 am unteren Rand der realen Werte für eine typische reale Kartonverpackung lag: Die realen Massenverhältnisse liegen meistens im Bereich von 1:4 bis 1:25 (Fiselier et al., 2010; 119-Proben-Studie [2]), d.h. 1:5 kann als „reasonable worst case“ angesehen werden. Dieses Verhältnis ist von Bedeutung, wenn Verteilungen eine relevante Rolle spielen.

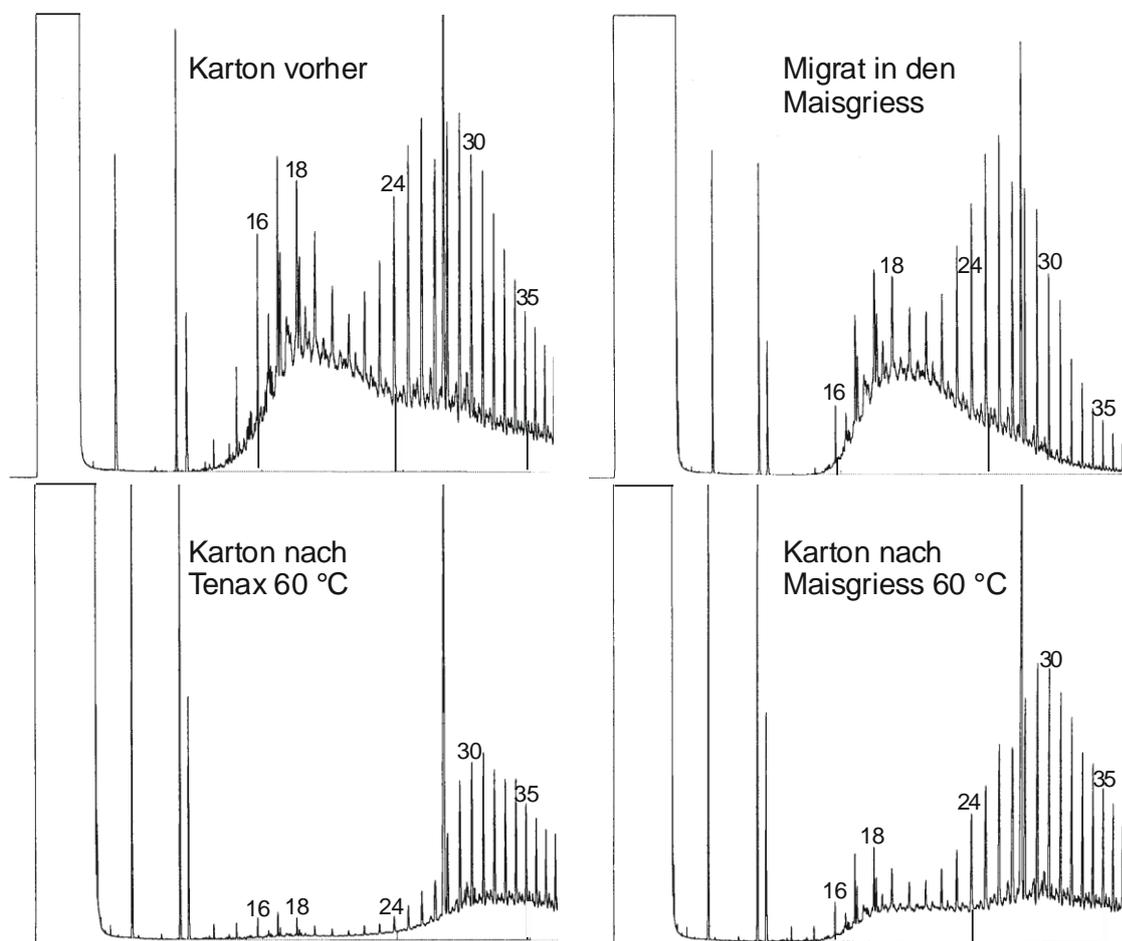


Abbildung 63 Extraktion des Kartons durch Migration ins Tenax (10 Tage/60 °C): links oben Karton vorher, links unten nach der Migration. Rechts oben: Migrat in den Maisgrieß; unten: Karton nach der Migration in den Maisgrieß (ebenfalls 10 Tage/60 °C).

Die beiden linken Chromatogramme in der Abbildung 63 stammen vom Karton vor und nach der Migration ins Tenax und zeigen die Gründlichkeit, mit der das Tenax den Karton extrahierte: Bis n-C24 erfolgte die Übergang fast vollständig und blieb substantiell bis über n-C30 hinaus, was besonders deutlich an den n-Alkanen zu erkennen ist. Rechts oben ist das Migrat in den Mais im Direktkontakt nach 10 Tagen bei 60 °C abgebildet. Wiederum reicht es weit über n-C24 hinaus: Die n-Alkane sind noch bei n-C38 deutlich sichtbar. Wenn der Übergang über die Gasphase verläuft, ist auch nicht zu erwarten, dass der Flüchtigkeitsbereich von der Natur des Absorbens abhängt. Allerdings ist die Extraktion des Kartons weit weniger vollständig, weil das Verteilungsgleichgewicht weniger einseitig liegt.

Abbildung 64 zeigt die quantitativen Resultate für den direkten Kartonkontakt in Form der prozentualen Verteilung der relevantesten MOSH C16-C24 zwischen dem Karton und dem Lebensmittel bzw. Lebensmittelsimulans (Tenax oder Maisgrieß). Mit diesem Ausschnitt der MOSH wurde die durch erhöhte Temperatur gegen höhere Massen erweiterte Migration weitgehend abgeschnitten.

Tenax (linke Säule) extrahierte den Karton weitgehend (siehe auch Abbildung 63), Maisgrieß dagegen wesentlich weniger. Aus dem Vergleich der Verteilungen zum Maisgrieß bei 40 und 60 °C ergibt sich, dass mindestens der Übergang nach 10 Tagen bei 40 °C wahrscheinlich noch nicht zum Gleichgewicht gelangte. Maisgrieß weist im Vergleich zu Tenax eine geringere Affinität für Mineralöl auf, was die Lage des Verteilungsgleichgewichts verschiebt, und ist zudem weniger porös, was die Einstellung des Gleichgewichts verlangsamt. Rechts ist die durchschnittliche Verteilung für die während 9 Monaten gelagerten Kekse, Nudeln und Paniermehl dargestellt. Sie kommt der Simulation mit dem Maisgrieß nahe. Dazu trug wohl bei, dass das Verhältnis Karton/Lebensmittel bzw. Maisgrieß ähnlich war: 4,6 bei der Simulation und 6,6 bei den realen Proben.

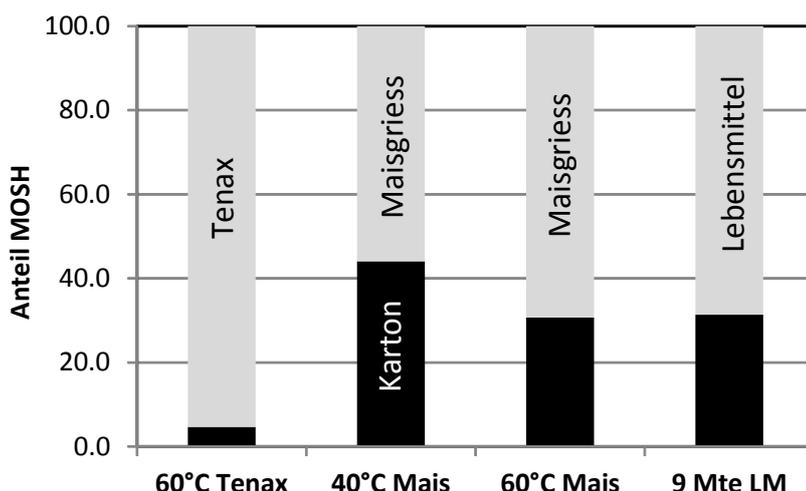


Abbildung 64 Simulation der Migration über 10 Tage bei 40 oder 60 °C mit Maisgrieß statt Tenax: prozentuale Verteilung der n-C16-24 MOSH zwischen dem Karton (schwarz) und dem Maisgrieß; Vergleich mit Tenax (links) und dem Durchschnitt der Verteilungen in die realen Lebensmittelproben Kekse, Nudeln und Paniermehl.

Abbildung 65 zeigt den zu Abbildung 64 analogen Vergleich mit der Polyethylenfolie zwischen dem Karton und Maisgrieß bzw. Tenax oder Lebensmittel. In der Simulation mit Maisgrieß wurde knapp über die Hälfte der n-C16-24 MOSH von der Folie aufgenommen, was die Tenax-Simulation nicht abbildet. Die bei 60 °C beobachtete Verteilung zwischen dem Maisgrieß und dem Karton weicht signifikant von jener der Lebensmittel ab, vor allem weil das Paniermehl wenig aufnahm.

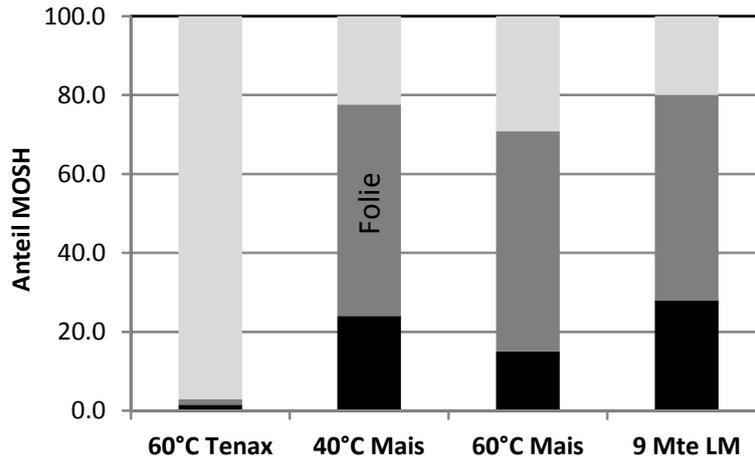


Abbildung 65 Prozentuale Verteilung der n-C16-24 MOSH mit Polyethylenfolie zwischen dem Karton und dem Lebensmittel bzw. Lebensmittelsimulans; schwarz: Anteil im Karton; dunkelgrau: Folie; hellgrau: Tenax bzw. Maisgrieß oder Lebensmittel.

Für die Anordnung mit Polypropylenfolie zeigt die Abbildung 66 wiederum die viel zu hohe Migration ins Tenax (linke Säule) im Vergleich zum Mittelwert der realen Lebensmittel (rechts). Die Simulation mit Maisgrieß überschätzt die Migration ins Lebensmittel ebenfalls, was damit erklärt werden kann, dass Polypropylen bei 40 °C bereits eine viel schlechtere Barrierenwirkung zeigt als bei Raumtemperatur. Bei 60 °C benimmt sich Polypropylen ähnlich wie Polyethylen. Die im Vergleich zu Polyethylen geringere Aufnahme in die Polypropylenfolie rührt von der geringeren Masse (dünnere Folie) her.

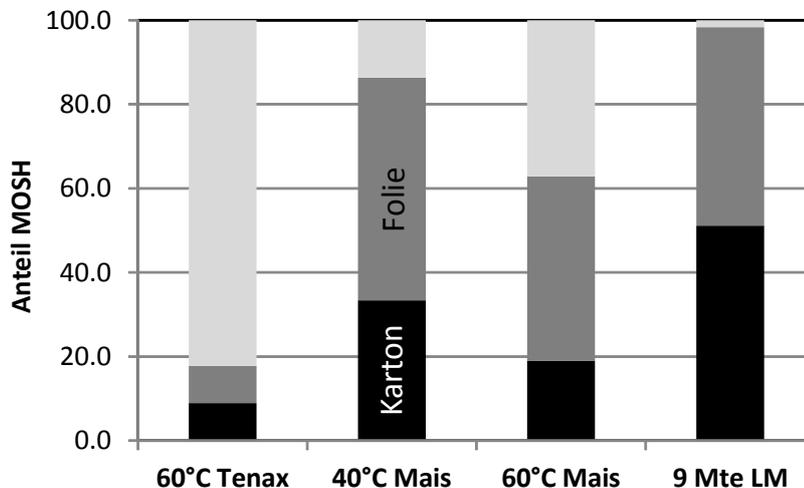


Abbildung 66 Prozentuale Verteilung der n-C16-24 MOSH mit der Polypropylenfolie zwischen dem Karton und dem Lebensmittel bzw. Lebensmittelsimulans.

Dieses Experiment mit Maisgrieß als Simulanz anstelle von Tenax zeigt die beiden wohl wichtigsten Probleme der heute gängigen (und für Kunststoff gesetzlich vorgeschriebenen) Simulation: Die Affinität von Tenax für Kohlenwasserstoffe ist zu hoch, um reale Situationen abzubilden und die Erhöhung der Testtemperatur über Raumtemperatur verändert die Barrierenwirkung von Polypropylen.

5.4.3 Migration von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)

Von den 16 analysierten EPA-PAK konnten 6 PAK in der für die Lagerungsversuche eingesetzten Faltschachtel per RP-HPLC-FLD nachgewiesen und quantifiziert werden (NWG: 0,013 mg/kg Faltschachtel, BG: 0,04 mg/kg Faltschachtel) (siehe Abschnitt 5.3.3). Eine qualitative und quantitative Bestätigung dieser Ergebnisse erfolgte mittels GC-MS bzw. GC x GC-Tof-MS-Analytik.

Mit einer Gesamtsumme an 16 EPA-PAK von 4,9 mg/kg Karton weist die untersuchte Faltschachtel für die Lagerversuche etwa 10-fach höhere Gehalte an PAK (Summe der 16 EPA-PAK) auf als vergleichbare Rohrecyclingkartons (Bogenware) desselben Herstellers (Summe 0,3 bis 0,6 mg/kg Karton) bzw. untersuchte Recyclingbogenware anderer Hersteller (Summe 0,1 bis 0,6 mg/kg Karton). Diese Kartons wurden jedoch direkt in der Kartonfabrik beprobt und lagen als Bogenware noch vor der Verarbeitung des Kartonbogens zur Faltschachtel vor. Dies lässt die Vermutung zu, dass es sich hierbei um eine nachträgliche Kontamination mit PAK im Verarbeitungsprozess vom Bogen zur Faltschachtel handelt.

Tabelle 37 Gehalte und absolute Mengen der EPA-PAK in der Faltschachtel in µg/kg Faltschachtel bzw. µg/Faltschachtel. Abkürzungen: ACE – Acenaphthen, FLU – Fluoren, PHE – Phenanthren, ANT – Anthracen, FA – Fluoranthren, PYR – Pyren

							Summe
Faltschachtel	ACE	FLU	PHE	ANT	FA	PYR	EPA-PAK
µg/kg	199	326	2106	115	1233	920	4898,9
µg/Faltschachtel	3,3	5,3	34,5	1,9	20,2	15,1	80,3

Verpackung ohne Tray und Folie

In der Versuchsserie mit Lagerung der Lebensmittel im Karton ohne Tray und Kunststoffolie wurden exemplarisch die Haferflockenproben untersucht. In Analogie zu den MOAH konnte gezeigt werden, dass ein Gasphasenübergang der EPA-PAK (bis zu einem Siedepunkt von 404°C (Pyren)) auf das unverpackte Lebensmittel erfolgt (siehe Tabelle 38). In Summe der EPA-PAK betrug der Gehalt in den Haferflocken nach 2 Monaten 113 µg/kg und nach 9 Monaten 199 µg/kg, was einem Übergang von 14 % bzw. 25 % der in der Faltschachtel enthaltenen Menge an EPA-PAK entspricht. Die Haferflocken waren bereits mit einem Gehalt von 23,6 µg/kg mit EPA-PAK vorbelastet. Dieser ‚Blindwert‘ wurde bei allen nachfolgenden Berechnungen abgezogen.

Tabelle 38 Migration aus der Faltschachtel in die Lebensmittel für die Verpackung ohne Tray und Kunststoffolie: Konzentrationen der EPA-PAK in Haferflocken ($\mu\text{g}/\text{kg}$) und prozentuale Anteile am ursprünglichen EPA-PAK-Gehalt in der Faltschachtel. ACE – Acenaphten, FLU – Fluoren, PHE – Phenanthren, ANT – Anthracen, FA – Fluoranthen, PYR – Pyren, n.a. = unter Nachweisgrenze $2 \mu\text{g}/\text{kg}$ (0% Migration)

Haferflocken							
Monate	ACE [$\mu\text{g}/\text{kg}$] (% Migration)	FLR [$\mu\text{g}/\text{kg}$] (% Migration)	PHE [$\mu\text{g}/\text{kg}$] (% Migration)	ANT [$\mu\text{g}/\text{kg}$] (% Migration)	FA [$\mu\text{g}/\text{kg}$] (% Migration)	PYR [$\mu\text{g}/\text{kg}$] (% Migration)	Summe EPA-PAK [$\mu\text{g}/\text{kg}$] (% Migration)
2	8,0 (24,2)	13,9 (26,2)	40,6 (11,8)	< 2 (0)	30,3 (15,0)	20,1 (13,3)	113,0 (14,1)
9	9,4 (28,5)	23,3 (44,0)	65,6 (19,0)	3,1 (16,4)	60,0 (29,6)	37,2 (24,7)	198,5 (24,8)

Die Übergangsprozesse der PAK konnten mit der Analyse des Ausgangskartons, der gelagerten Kartons sowie der darin befindlichen Haferflocken beschrieben werden.

Tabelle 39 Migration aus der Faltschachtel in die Lebensmittel für die Verpackung ohne Tray und Kunststoffolie: Vergleich der Ausgangsmenge der Summe der EPA-PAK mit den Mengen im gelagerten Karton und den darin enthaltenen Haferflocken (μg EPA PAK). * = Ausgangsgehalt der verwendeten Haferflocken; dieser wurde bei den Gehalten nach 2 bzw. 9 Monaten abgezogen.

Lagerzeit	Summe EPA-PAK in $\mu\text{g}/\text{Karton}$	Summe EPA-PAK in Haferflocken $\mu\text{g}/100\text{g}$ Füllmenge	Gesamtgehalt in μg und %-Anteil des Ausgangsgehaltes
0 Monate	80,3	2,36*	
2 Monate	51,0	11,3	62,3 (77,6 %)
9 Monate	52,3	19,9	72,2 (89,9 %)

Verpackung mit Tray und Polyethylenfolie

Die Prüflebensmittel - und damit hier speziell die Haferflocken - wurden in einer weiteren Versuchsserie in ein Tray aus Polypropylen gefüllt, in eine PE Folie eingeschweißt und in der Faltschachtel gelagert. Die Ergebnisse mittels HPLC-FLD wurden durch GC-MS bestätigt. Wiederfindungsraten der Standardadditionen betragen 86 bis 105%.

Nach 9 Monaten lag der Gehalt an EPA-PAK in den Haferflocken (BG: $2 \mu\text{g}/\text{kg}$ Haferflocken, NWG $0,7 \mu\text{g}/\text{kg}$ Haferflocken) mit $101 \mu\text{g}/\text{kg}$ Haferflocken, also etwa halb so hoch wie bei der direkt im Karton verpackten Variante. Damit kann ähnlich wie bei MOSH und MOAH gezeigt werden, dass die PE-Folie keine signifikante Barrierenwirkung für diese PAK aufweist. Tabelle 40 zeigt Gehalte und prozentuale Übergänge in Bezug auf den Ausgangsgehalt in der Faltschachtel.

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie

„Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

Tabelle 40 Migration aus der Faltschachtel in die Lebensmittel für die Verpackung mit Tray und Polyethylenfolie: Konzentrationen der EPA-PAK in Haferflocken (µg/kg), dem Tray und der PE-Folie (µg/kg) sowie prozentuale Anteile am ursprünglichen EPA-PAK-Gehalt in der Faltschachtel. ACE – Acenaphten, FLU – Fluoren, PHE – Phenanthren, ANT – Anthracen, FA – Fluoranthen, PYR - Pyren

Haferflocken							
Monate	ACE [µg/kg] (% Migration)	FLR [µg/kg] (% Migration)	PHE [µg/kg] (% Migration)	ANT [µg/kg] (% Migration)	FA [µg/kg] (% Migration)	PYR [µg/kg] (% Migration)	Summe EPA-PAK [µg/kg] (% Migration)
2	7,0 (21,2)	11,7 (22,1)	40,7 (11,8)	< 0,7	30,8 (15,2)	20,5 (13,6)	110,6 (13,8)
9	7,2 (21,8)	17,4 (32,8)	43,1 (12,5)	0,26 (1,4)	19,6 (9,7)	13,1 (8,9)	100,7 (12,5)
PP-Tray							
2	< 13	< 13	< 13	< 13	< 13	< 13	< 13
9	< 13	< 13	112,0 (1,1)	< 13	60,8 (1,0)	66,7 (1,5)	239,4 (1,1)
PE-Folie							
2	44,4 (3,8)	83,0 (4,5)	514,4 (4,2)	48,1 (7,2)	820,0 (11,6)	623,3 (11,8)	2133,2 (7,6)
9	28,9 (2,5)	60,4 (3,2)	497,4 (4,1)	43,0 (6,5)	762,4 (10,8)	618,7 (11,7)	2010,9 (7,1)

Es ist zu erkennen, dass bereits nach 2 Monaten die PE-Folie 7,6 % der ursprünglich im Karton enthaltenen EPA-PAK aufgenommen hat und bereits rund 14 % der EPA-PAK aus dem Karton ins Lebensmittel migriert sind. Nach 9 Monaten sind die Gehalte im Lebensmittel und in der PE-Folie etwa gleich geblieben, nur im innenliegenden PP-Tray ist jetzt 1% der Ausgangsmenge der EPA-PAK nachweisbar. In Tabelle 41 wird sichtbar, dass insgesamt nach 9 Monaten nur 84,7 % der Ausgangsmenge wiedergefunden werden, was entweder auf eine Durchlässigkeit der Aluminium-verpackten Proben zurückzuführen ist oder eine leicht inhomogene Belastung der einzelnen eingesetzten Faltschachteln.

Tabelle 41 Migration aus der Faltschachtel in die Lebensmittel für die Verpackung mit Tray und Polyethylenfolie: Vergleich der Ausgangsmenge der Summe der EPA-PAK mit den Mengen im gelagerten Karton, dem Tray und der Folie sowie den darin enthaltenen Haferflocken (µg EPA-PAK). * Vorbelastung der Haferflocken wurde bei Lagerergebnissen als Blindwert abgezogen

Summe EPA-PAK in:	Karton [µg]	Tray [µg]	PE-Folie [µg]	Haferflocken [µg]	Summe Karton, Tray, Folie und Lebensmittel [µg]
0 Monate	80,30	n.a.	< 0,11	2,36*	
2 Monate	63,22	< 0,14	6,08	11,06	76,8 (95,6 %)
9 Monate	50,42	0,82	5,73	10,07	68,0 (84,7 %)

Verpackung mit Tray und Polypropylenfolie

Die Haferflocken wurden in diesem Versuch in ein Tray aus Polypropylen gefüllt, in eine PP Folie eingeschweißt und in der Faltschachtel gelagert. Nach 9 Monaten Lagerung waren lediglich 9 µg EPA-PAK/kg Haferflocken nachweisbar (siehe Tabelle 42), was etwa 5% der migrierten Menge in direktem Kontakt entspricht und 1,1 % der Gesamtmenge im Karton. Wie schon bei den MOSH und MOAH diskutiert, stellt eine PP-Folie keine absolute Barriere für eine Langzeitlagerung (> 3 Monate) dar, aber eine wirksame ‚kinetische Bremse‘.

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie

„Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

Tabelle 42 Migration aus der Faltschachtel in die Lebensmittel für die Verpackung mit Tray und Polypropylenfolie: Konzentrationen der EPA-PAK in Haferflocken, dem Tray und der PP-Folie (µg/kg) sowie prozentuale Anteile am ursprünglichen EPA-PAK-Gehalt in der Faltschachtel. ACE – Acenaphten, FLU – Fluoren, PHE – Phenanthren, ANT – Anthracen, FA – Fluoranthen, PYR – Pyren; n.a. nicht analysiert

Haferflocken							
Monate	ACE [µg/kg] (% Migration)	FLR [µg/kg] (% Migration)	PHE [µg/kg] (% Migration)	ANT [µg/kg] (% Migration)	FA [µg/kg] (% Migration)	PYR [µg/kg] (% Migration)	Summe EPA-PAK [µg/kg] (% Migration)
2	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
9	2 (6,1)	< 2	1,9 (0,6)	< 2	2,4 (1,2)	2,4 (1,6)	8,68 (1,1)
PP-Tray							
2	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
9	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
PP-Folie							
2	37,6 (1,8)	61,5 (1,8)	341,2 (1,6)	< 40	225,5 (1,8)	151,8 (1,6)	817,6 (1,6)
9	38,4 (1,8)	68,6 (2,0)	409,0 (1,9)	< 40	617,8 (4,8)	410,3 (4,3)	1544,0 (3,0)

Tabelle 43 Migration aus der Faltschachtel in die Lebensmittel für die Verpackung mit Tray und Polypropylenfolie: Vergleich der Ausgangsmenge der Summe der EPA-PAK mit den Mengen im gelagerten Karton, dem Tray und der Folie sowie den darin enthaltenen Haferflocken (µg EPA PAK). * Vorbelastung der Haferflocken wurde bei Lagerergebnissen als Blindwert abgezogen

Summe EPA-PAK in:	Karton [µg]	Tray [µg]	PP-Folie [µg]	Haferflocken [µg]	Summe Karton, Tray, Folie und Lebensmittel [µg]
0 Monate	80,30	n.a.	< 0,06	2,36*	
2 Monate	75,62	n.a.	1,26	n.a.	76,88 (95,7 %)
9 Monate	74,53	n.a.	2,42	0,89	77,84 (96,9 %)

Insgesamt lässt sich durch den Versuch zeigen, dass ähnlich wie bei den MOAH die PP-Folie eine relativ gute temporäre Barriere darstellt, nach 9 Monate sind nur etwa 1 Prozent der im System vorhandenen EPA-PAK in die Haferflocken migriert. Anders als bei den MOAH ist bei dem direkten Kontakt nur ein Übergang von etwa 25 % der EPA PAK (statt 60 – 75% bei MOAH) nachweisbar. Die Anreicherung der PAK im Kunststoffilm ist bei PE größer als bei PP, wobei PE nicht als Barriere gegen die Migration von PAK anzusehen ist.

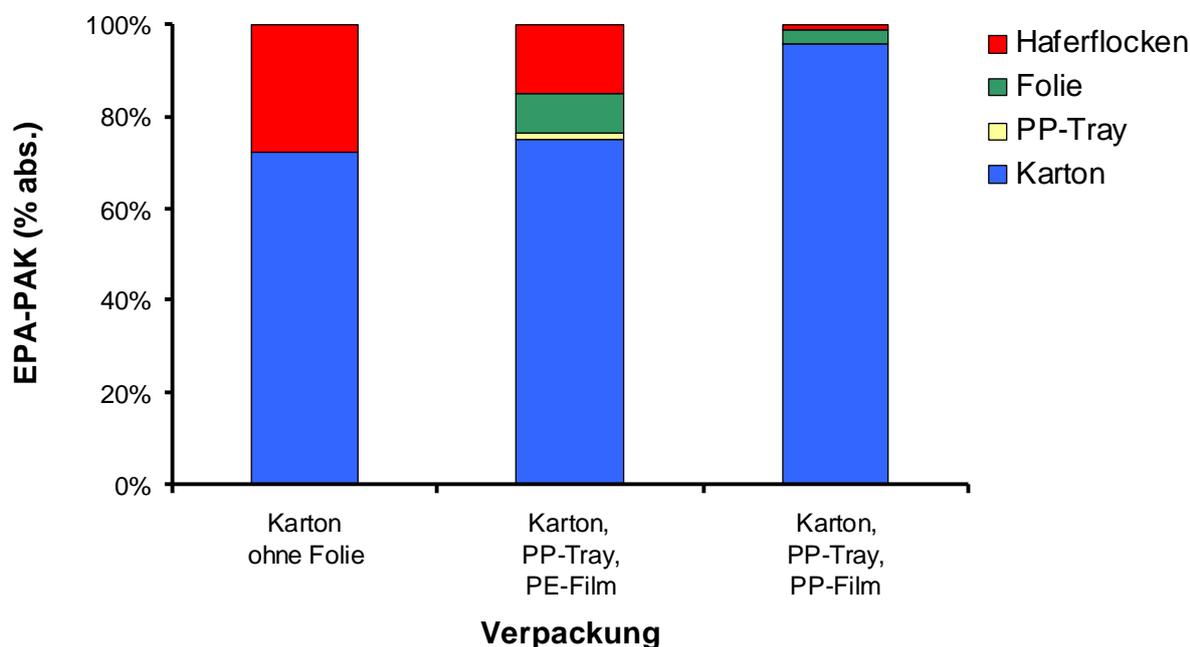


Abbildung 67 Verteilung der EPA-PAK auf Karton, Tray, Folie und Haferflocken nach 9 Monaten Lagerung.

Schlussfolgerungen Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

1. Im Vergleich zu der korrespondierenden Bogenware desselben Herstellers lagen die EPA-PAK Gehalte in der untersuchten Faltschachtel um den Faktor 10 höher, was auf eine Kontamination bei der Herstellung der Faltschachtel hinweist. Der Kontaminationsquelle sollte nachgegangen werden.
2. Nach 9 Monaten lag der Übergang der Summe der EPA-PAK auf Haferflocken im direkten Kontakt mit dem Karton bei 25 % und damit deutlich niedriger als bei den MOSH und MOAH. Dies könnte ggf. durch die geringere Flüchtigkeit der EPA-PAK im Vergleich zu den MOSH und MOAH Fraktionen C16 - C24 erklärt werden.
3. Ähnlich wie bei den MOAH verhindert eine PE-Folie die Migration von PAK kaum. Im Tray befanden sich nach 9 Monaten nur 1% der EPA-PAK Ausgangsmenge, in der PE-Folie 7,1 % und in den Haferflocken 12,5 %.
4. Auch bei der Polypropylenfolie wird ein den MOSH und MOAH Befunden ähnliches Ergebnis erzielt: Die Menge der migrierten EPA-PAK waren im Vergleich zum Direktkontakt um den Faktor 20 reduziert. Der Wert bei 9 Monaten zeigt jedoch einen beginnenden Durchbruch an.

5.4.4 Migration von Photoinitiatoren, primären aromatischen Aminen, Konservierungsstoffen

Der für die Lagerversuche verwendete Recyclingkarton wies relativ geringe Gehalte an Photoinitiatoren (vgl. Tabelle 44) auf. Konservierend wirkende Stoffe und primäre aromatische Amine (paA) waren nicht nachweisbar. Die exemplarisch verpackten Lebensmittel wurden daher folgerichtig nicht auf Konservierungsstoffe und paA analysiert.

Tabelle 44 Ausgangsgehalte der verwendeten Verpackungsmittel an Photoinitiatoren.

Verpackungsmittel	PI 2 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	PI 3 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	PI 4 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	PI 5 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	PI 8 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	PI 9 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	PI 10 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	PI 12 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	PI 14 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	paA ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)
Karton (vor Verpackung)	0,2	0,3	1	5,1	0,4	0,3	0,6	1	1,9	nn
Karton (Januar 2012)	0,2	0,3	1	4,4	0,4	0,3	0,6	1	1,9	nn
Tray	nn	nn	nn	nn						
PET/PE-Folie	nn	nn	nn	nn						
PE-Folie	nn	nn	nn	nn						
PP-Folie	nn	nn	nn	nn						
PP-Acrylat-Folie	nn	nn	nn	nn						
PET/PE metallisiert	nn	nn	nn	nn						

PI 2 2-Ethylhexyl-4-(dimethylamino)benzoat

PI 3 Ethyl-4-dimethylaminobenzoat

PI 4 4-Methylbenzophenon

PI 5 Benzophenon

PI 8 2,2'-Dimethoxy-2-phenylacetophenon

PI 9 4-Benzoylbiphenyl

PI 10 1-Hydroxycyclohexyl-phenylketon

PI 12 2-Isopropyl-9H-thioxanthen-9-on ITX

PI 14 Methyl-2-benzoylbenzoat

paA primäre aromatische Amine

nn nicht nachweisbar

Die Belastung des für die Lagerversuche verwendeten Kartons ist als moderat einzuschätzen. So wurden bei anderen im Rahmen des Projektes untersuchten Kartonproben z.B. 7fach höhere Benzophenon- oder Methyl-2-benzoylbenzoatgehalte festgestellt. Nach einem Jahr Lagerung des reinen Kartons wurden trotz dessen Umschließens mit Alufolie nur noch 85% des ursprünglich festgestellten Gehaltes an Benzophenon im Karton gemessen, was den hohen Dampfdruck der Substanz verdeutlicht.

Die Lebensmittel waren vor Beginn der Lagerversuche nicht nachweisbar mit den im Karton analysierten Photoinitiatoren belastet.

Verpackung ohne Tray und Folie

Erwartungsgemäß wurden die höchsten Übergänge bei den direkt im Karton verpackten Lebensmitteln festgestellt. Unter den Photoinitiatoren die höchsten Gehalte im Lebensmittel erreichte Benzophenon mit 59 ppb bei den Haferflocken nach 9 monatiger Lagerung. Lediglich bei den Eierteigwaren blieben die Benzophenongehalte am Versuchsende unter 10 ppb. Ggf. mag dies daran liegen, dass kein Quellen im Vorfeld der Analytik erfolgte (vgl. Mineralöldiskussion). Für Kekse, Maisgrieß und Paniermehl wurden sehr ähnliche Benzophenon-Werte von 35 - 37 ppb gefunden. Dass für Benzophenon die höchsten Gehalte festgestellt wurden, liegt nicht nur am höheren Ausgangswert im Karton sondern auch am im Vergleich zu den anderen Photoinitiatoren besonders hohen Dampfdruck der Substanz. Bei den übrigen Photoinitiatoren wurde nur einmal (4-Methylbenzophenon, Kekse) ein Wert von 10 ppb und hier auch nur geringfügig überschritten. Bemerkenswert ist, dass auch für die vergleichsweise schwerflüchtige Substanz ITX Übergänge bis zu 8 ppb nachgewiesen wurden.

Betrachtet man die Ergebnisse vor dem Hintergrund einer möglichen rechtlichen Relevanz so bleibt festzuhalten, dass basierend auf den festgestellten Übergängen von Benzophenon und den aus den übrigen Projektergebnissen bekannten Maximalgehalten der verschiedenen Photoinitiatoren insbesondere für leichtflüchtige Substanzen Migrationen deutlich oberhalb 10 ppb auftreten können. In Abhängigkeit vom toxikologischen Status der jeweiligen Substanz kann derart die Rechtskonformität in Frage gestellt sein.

Verpackungen mit verschiedenen Zwischenfolien

Die bereits am Beispiel der Mineralölübergänge ausführlich diskutierten Unterschiede in Bezug auf die Barrierewirkung der einzelnen Folienmaterialien bestätigen sich grundsätzlich auch bei der Messung der Photoinitiatoren. Bei Verwendung von Polyolefin-Folien als Zwischenverpackung muss in Abhängigkeit von der Lagerdauer von der Möglichkeit von Stoffübergängen ausgegangen werden. Aufgrund der erheblich niedrigeren Gehalte und dementsprechend der Analytik im Bereich der Nachweisgrenze der Methode sind die Ergebnisse allerdings mit einer größeren Unschärfe behaftet, so dass es nicht sinnvoll erscheint, Trends detailliert herauszuarbeiten.

Die metallisierte Folie sowie die acrylatbeschichtete PP-Folie und das PET/PE-Laminat wiesen eine gute Barrierewirkung auf. Vereinzelt im Bereich der Nachweisgrenze detektierte Spuren insbesondere von Benzophenon gehen möglicherweise auf Kontaminationen des Lebensmittels oder der Folieninnenseite während des Verpackungsvorgangs zurück.

5.4.5 Simulation der Migration von Photoinitiatoren mit Tenax

Die Simulation des Übergangs von Photoinitiatoren wurde in kreisrunden Edelstahl-Migrationszellen (Fläche 0,71 dm², Tenaxbelegung einseitig 2,84 g) durchgeführt. Dazu wurden die Kartonproben in die Migrationszellen eingelegt, entlang des äußeren Randes abgeschnitten, ggf. mit der Verpackungsfolie abgedeckt und anschließend mit Tenax überschichtet. Nach Verschließen der Migrationszelle wurde diese für 10 d bei 40 °C im Trockenschrank gelagert. Das Tenax wurde mit Diethylether abgespült, das Lösungsmittel vorsichtig abgezogen und der Rückstand in Acetonitril gelöst und anschließend analysiert.

Die einzelnen Ergebnisse sind Anlage 7c zu entnehmen. Die Interpretation der Ergebnisse ist aufgrund der geringen Gehalte an Photoinitiatoren im Karton, der zumeist niedrigen Übergangsraten und der Messung im Bereich der Bestimmungsgrenze des Verfahrens schwierig.

Ausgehend von dem vorliegenden Verhältnis von z.T. lediglich 100 g Lebensmittel (z.B. Haferflocken) zu 4,9 dm² Verpackungsmaterial kann die maximale Migrationsrate für Benzophenon im Lagerversuch mit 24 % angegeben werden. Auffällig ist die Diskrepanz zu den Ergebnissen des Tenax-Versuches über 10 Tage bei 40°C (2 % Migrationsrate). Für ITX wurde bei der Prüfung mit Tenax dagegen eine vergleichbare Migrationsrate zur Lagerung der Lebensmittel über 9 Monate ermittelt. Entsprechend liegt nahe, dass die Bedingungen der Tenax-Simulation, wie sie nach aktueller Rechtslage zumindest im Kunststoffbereich verbindlich anzuwenden sind, nicht geeignet sind, ein worst-case-Szenario der Langzeitlagerung für sämtliche Substanzen sicher abzubilden.

Um das Ergebnis der Tenax-Versuche zu verifizieren und den Einfluss des Adsorbens unabhängig von den Zeit/Temperatur-Bedingungen der Migration zu prüfen, wurde ein Migrationsversuch über 10 d bei 40 °C mit gespickten Kartonproben durchgeführt. Dafür wurden dieselben Substanzen verwendet, die im Karton der Lagerversuche verwendet wurden. Nach Dotierung mit den Photoinitiatoren in die Mittellage des Kartons wurde dieser für 7 d in Aluminiumfolie eingeschlagen und ruhen gelassen (Konditionierung). Anschließend wurde der Gehalt an Photoinitiatoren extraktiv bestimmt. Analog behandelte Kartonmuster wurden für die Migrationsversuche verwendet. Als Adsorbens wurden 2,84 g Tenax bzw. 12 g Semmelmehl (ca. gleiche Volumina) verwendet. 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon wurde nur zu 30% nach Dotierung und Konditionierung im Karton wiedergefunden und daher bei den Migrationsversuchen nicht weiter betrachtet.

Die Ergebnisse (je gemittelt aus einer 3fach-Bestimmung) sind der nachstehenden Tabelle 45 zu entnehmen.

Tabelle 45 Vergleichende Migrationsversuche für Photoinitiatoren in Tenax und Semmelbrösel

Substanz	Karton dotiert µg abs. / 0,71 dm ²	Migration			
		Tenax		Semmelbrösel	
		µg abs.	%	µg abs.	%
2-Ethylhexyl-4-(dimethylamino)benzoat	50	3,4	6,7	4,2	8,4
Ethyl-4-dimethylaminobenzoat	20	0,3	1,5	0,1	0,5
4-Methylbenzophenon	38	2,2	5,8	0,8	2,1
Benzophenon	42	2,1	5,0	0,7	1,7
1-Hydroxycyclohexyl-phenylketon	32	1,6	5,0	0,9	2,8
ITX	50	2,7	5,4	1,6	3,2
Methyl-2-benzoylbenzoat	21	0,6	2,9	0,7	3,3

Die Übergänge der untersuchten Photoinitiatoren auf Tenax und Semmelmehl bewegen sich in der gleichen Größenordnung, wobei Tenax für die meisten, jedoch nicht alle der geprüften Substanzen höhere

Übergänge zeigt. Die im Lagerversuch nach 9 Monaten z.T. deutlich höheren Migrationsraten sind im Ergebnis nicht auf die ungenügende Eignung des Adsorbens sondern zuerst auf die zu kurze Prüfdauer für die Ermittlung der Langzeitmigration zurückzuführen.

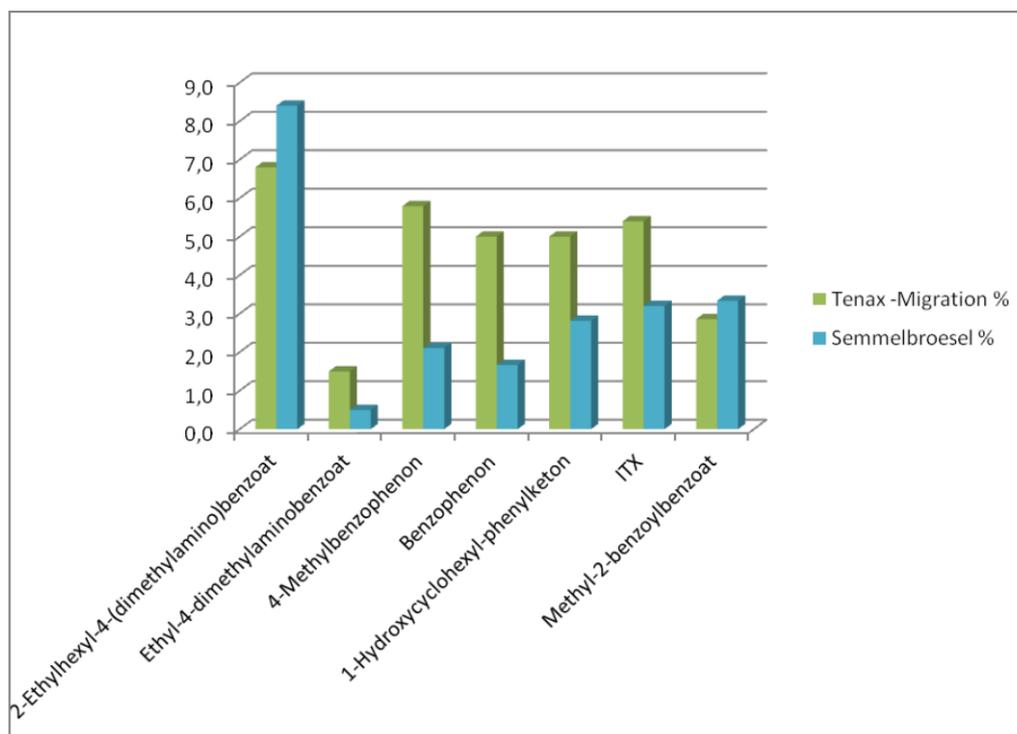


Abbildung 68 Vergleich der Migrationsraten auf Tenax und Semmelmehl über 10d bei 40°C; Angaben in % bezogen auf den per Extraktion bestimmten Gehalt im Karton.

5.4.6 Migration von Weichmachern

Der Weichmachergehalt des für die Lagerversuche eingesetzten Recyclingkartons entspricht den durchschnittlichen gemessenen Gehalten in Rohkartons (siehe Tabelle 46).

Mit Ausnahme von Polypropylen-Acrylat wurden in allen Kunststoff-Folien sowie dem Tray geringe Gehalte an Bis(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP, 0,6 mg/kg) und Di-isobutylphthalat (DiBP, 0,2-0,4 mg/kg) nachgewiesen. In der PP-Acrylat Folie wurde dagegen etwas Trimethylpentandioldiisobutytrat (TMPB, 0,7 mg/kg) und etwas Bis(2-ethylhexyl)adipat (DEHA, 0,2 mg/kg) nachgewiesen. Auffällig ist ein sehr hoher Gehalt von DEHA (2300 mg/kg) sowie eine erhöhte Menge Acetyltributylcitrat (ATBC, 1,5 mg/kg) in der metallisierten PET/PE-Folie.

Mit Ausnahme der Schokokekse zeigten alle Lebensmittel vor Kontakt mit den Packmitteln bereits eine Grundbelastung mit DiBP (0,03 mg/kg). In Paniermehl und Schokokeksen wurde Dibutylphthalat (DBP, 0,04 mg/kg) im Blindwert vor der Verpackung nachgewiesen. Die Schokokekse (0,4 mg/kg) und das Pa-

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie

„Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

niermehl (0,2 mg/kg) zeigten bereits vor Beginn des Lagerversuchs einen Gehalt an ATBC. Das Paniermehl besaß zudem eine Grundbelastung an DEHP von 0,3 mg/kg.

Tabelle 46 Blindwerte an Weichmachern (mg/kg) in Karton, Folien und Lebensmittel vor Beginn des Lagerversuchs.

Blindwerte vor Lagerung	Weichmachergehalte (mg/kg)										
	DMP	DEP	DiBP	DBP	BBP	DEHP	DINP	DEHA	ATBC	TMPB	DEGB
Karton	0,15	0,87	7,46	4,45	0,47	7,59	3,56	1,42	1,03	0,49	10,78
PP-Tray	< 0,02	0,03	0,23	0,15	< 0,02	0,65	< 0,2	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
PE-Folie	< 0,02	0,05	0,24	0,12	< 0,02	0,62	< 0,2	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
PP-Folie	< 0,02	0,03	0,29	0,15	< 0,02	0,67	< 0,2	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
PP/Acrylat-Folie	0,04	0,04	0,31	0,25	0,05	< 0,02	< 0,2	0,20	< 0,02	0,67	< 0,02
PET/PE-Folie	0,05	< 0,02	0,17	0,09	< 0,02	0,59	< 0,2	< 0,02	< 0,02	0,08	< 0,02
metall. PET/PE-Folie	0,03	0,06	0,43	0,24	< 0,02	0,70	< 0,2	2300	1,53	0,13	< 0,02
Maisgries	< 0,01	< 0,01	0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,1	< 0,01	0,04	0,02	< 0,01
Eierteigwaren	< 0,01	< 0,01	0,03	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,1	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Reis	< 0,01	< 0,01	0,03	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,1	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Paniermehl	< 0,01	< 0,01	0,05	0,04	< 0,01	0,32	< 0,1	< 0,01	0,22	< 0,01	< 0,01
Haferflocken	< 0,01	< 0,01	0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,1	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Schokoladenkekse	0,02	< 0,01	< 0,01	0,04	< 0,01	0,04	< 0,1	< 0,01	0,44	< 0,01	< 0,01

Abkürzungen

DMP	Dimethylphthalat
DEP	Diethylphthalat
DiBP	Diisobutylphthalat
DBP	Dibutylphthalat
BBP	Benzylbutylphthalat
DEHP	Bis(2-ethylhexyl)phthalat
DINP	Diisononylphthalat
DEHA	Bis(2-ethylhexyl)adipat
ATBC	Acetyltributylcitrat
TMPB	Trimethylpentandiol-diisobutyrat
DEGB	Diethylenglykoldibenzoat

Verpackung ohne Tray und Folie

Auch bei den Weichmachern wurden erwartungsgemäß die höchsten Übergänge bei den direkt im Karton verpackten Lebensmitteln festgestellt. Die höchsten Gehalte (ohne Korrektur des bereits enthaltenen Grundgehaltes) im Lebensmittel erreichte Diisobutylphthalat (DiBP) mit 0,55 mg/kg (Schokokekse nach 9 monatiger Lagerung). Bei den direkt verpackten Lebensmitteln ließ sich mit zunehmender Lagerzeit ein Anstieg an DiBP verzeichnen (siehe Abbildung 69 bis Abbildung 74). Absolut blieben die Gehalte an Weichmachern im Reis um eine Größenordnung hinter den anderen Lebensmitteln zurück, was sich im direkten Vergleich mit Maisgrieß (beides 150 g) nicht durch die höhere Masse an Lebensmittel, sondern vermutlich aufgrund der wenig porösen und daher geringeren Oberfläche von Reis erklären lässt. Die höchsten DiBP Gehalte fanden sich in Schokokeksen und Haferflocken. Dass für DiBP die höchsten Gehalte festgestellt wurden, liegt zum einen am hohen Ausgangswert im Karton sowie dem im Vergleich zu den anderen Weichmachern niedrigeren Siedepunkt der Substanz.

Die Gehalte an Dibutylphthalat (DBP), welches ein ähnliches Verhalten wie DiBP zeigt, bleiben absolut hinter DiBP zurück. Diese Beobachtung korreliert gut mit dem um etwa 50% geringeren Gehalt im Karton. Wären 100% des im Karton enthaltenen DiBP und DBP z.B. auf die 100 g Haferflocken übergegangen

gen, so hätte man einen Gehalt von 1,3 mg/kg DiBP bzw. 0,8 mg/kg DBP erhalten, d.h. nach 9 Monaten Lagerung der Haferflocken im Direktkontakt mit dem Recyclingkarton sind für DiBP etwa 40 % und für DBP etwa 20 % des Potentials erreicht worden. Mit Ausnahme der geringeren Migration in den Reis bestätigen auch die übrigen Lebensmittel diesen Trend.

Der im Karton am meisten enthaltene Weichmacher Diethylenglykoldibenzoat (DEGB, 10,8 mg/kg) migrierte nicht über die Gasphase in die trockenen Lebensmittel, was auch aufgrund seines geringen Dampfdruckes erwartet werden konnte. Bei Maisgrieß, Schokokeks und Reis wurde ein leichter Anstieg von DEHP beobachtet. Aufgrund des Dampfdruckes von DEHP ist eine Migration über die Gasphase eigentlich nicht zu erwarten. Die Messdaten liegen z.T. (Reis) am Rande der Bestimmungsgrenze der Methode, weshalb diese Daten nicht sehr belastbar sind. Für DEHP ist zudem die Problematik einer ubiquitären Umwelt-Belastung von Lebensmitteln (siehe Grundbelastung von Paniermehl) nicht vernachlässigbar.

Betrachtet man die Ergebnisse vor dem Hintergrund einer möglichen rechtlichen Relevanz so bleibt festzuhalten, dass basierend auf den festgestellten Übergängen von DiBP und DBP nach Abzug des Grundgehaltes Migrationen von 0,40 mg/kg (DiBP) bzw. 0,16 mg/kg (DBP) auftreten können. Für DBP könnte daher der nach VO (EU) 10/2011 für Lebensmittelkontaktmaterialien aus Kunststoff gültige SML von 0,3 mg/kg bzw. desselbigen Migrationsrichtwertes der XXXVI. BfR-Empfehlung [32] am Ende eines mehrjährigen MHD bei einem in derartigem Recyclingkarton verpackten Lebensmittel überschritten werden. Der gemäß XXXVI. BfR Empfehlung gültige Migrationsrichtwert für DiBP von 0,3 mg/kg wird ebenfalls z.T. bereits allein oder in Summe aus DBP und DiBP (Richtwert 0,3 mg/kg) überschritten. Bereits nach 4 Monaten war dieser Wert in Schokokeksen knapp erreicht, nach 6 Monaten bei Haferflocken und nach 9 Monaten war der Grenzwert in allen Lebensmitteln erreicht oder überschritten.

Der höchste gemessene Gehalt an DEHP (max. 0,36 mg/kg Paniermehl) liegt unterhalb des nach VO 10/2011 für Mehrweg-FCM aus Kunststoff (zum Einsatz für fettfreie Lebensmittel) einzuhaltenden SML von 1,5 mg/kg bzw. desselbigen Migrationsrichtwertes der XXXVI. BfR-Empfehlung und ist hier nicht durch Migration über die Gasphase, sondern durch zuvor anderweitig aufgetretene Kontaminationen des Lebensmittels begründet.

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie
 „Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

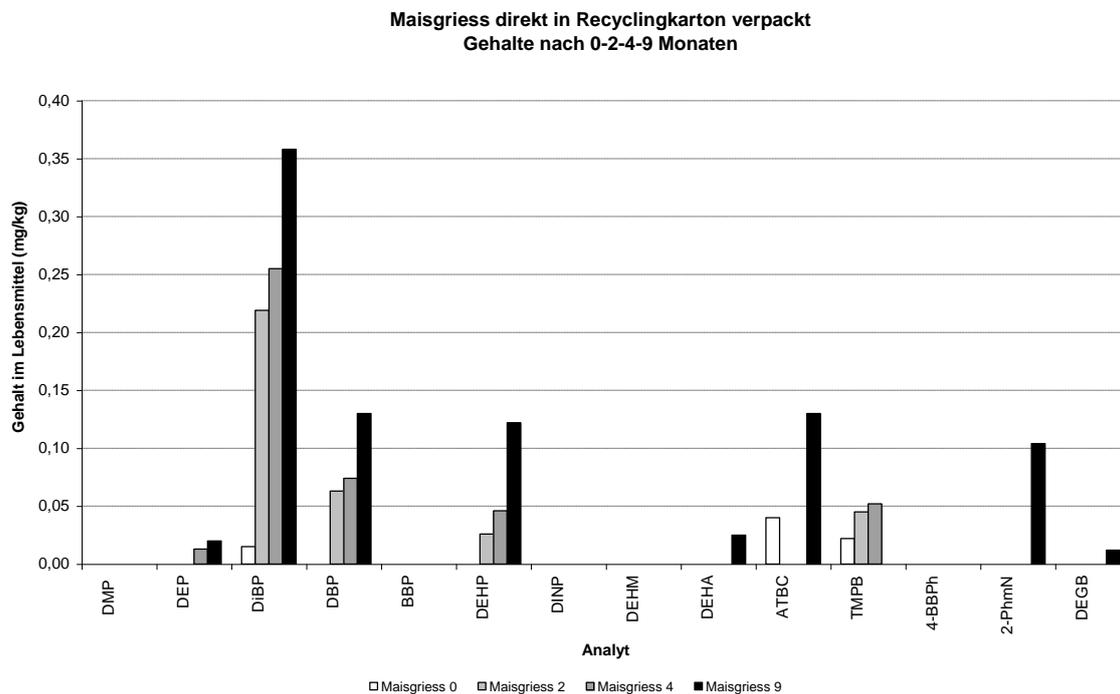


Abbildung 69 Gehalte an Weichmachern im direkt in Recyclingkarton verpackten Maisgrieß nach 0, 2, 4 und 9 Monaten Lagerung.

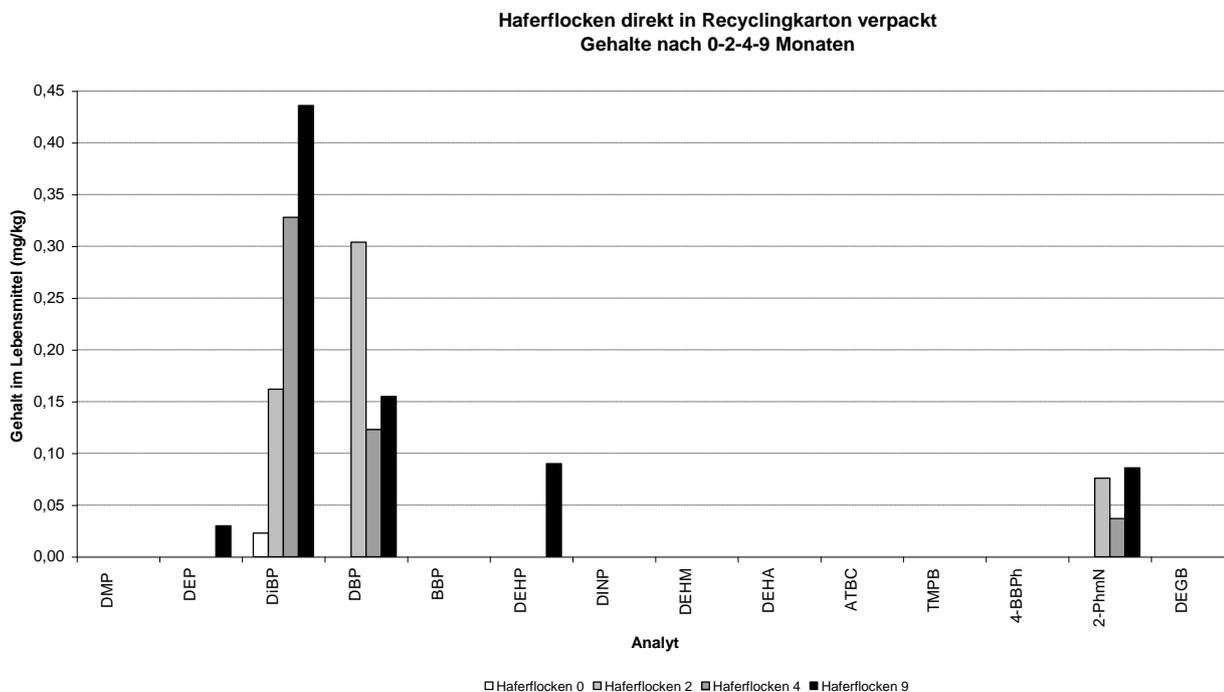


Abbildung 70 Gehalte an Weichmachern im direkt in Recyclingkarton verpackten Haferflocken nach 0, 2, 4 und 9 Monaten Lagerung.

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie
 „Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

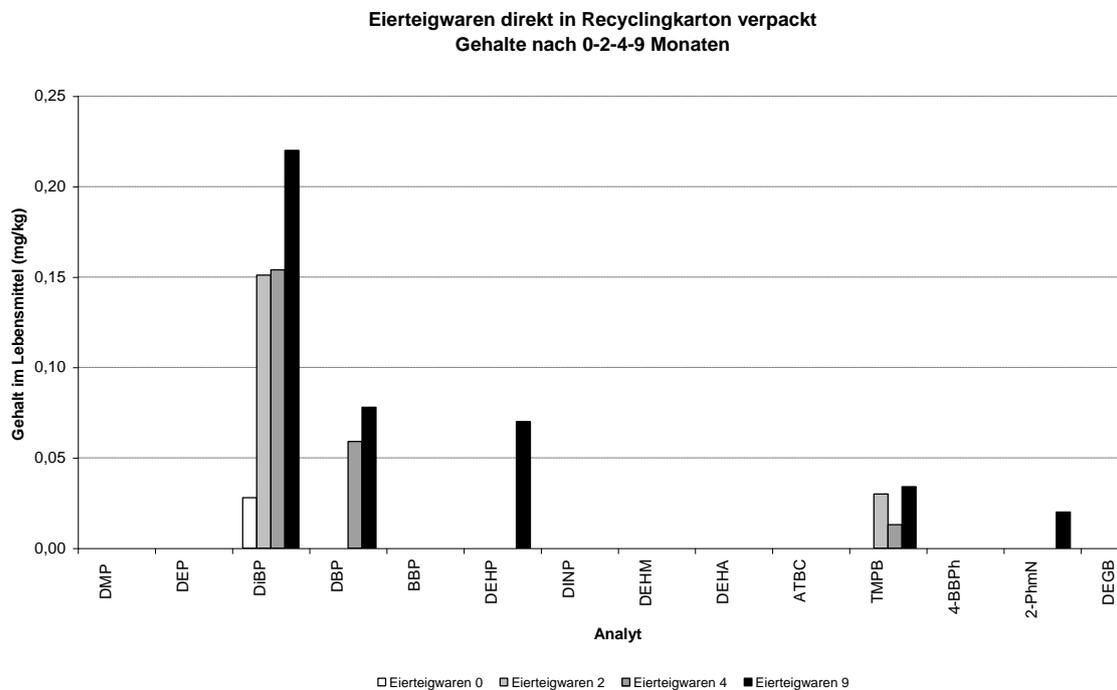


Abbildung 71 Gehalte an Weichmachern im direkt in Recyclingkarton verpackten Eierteigwaren nach 0, 2, 4 und 9 Monaten Lagerung.

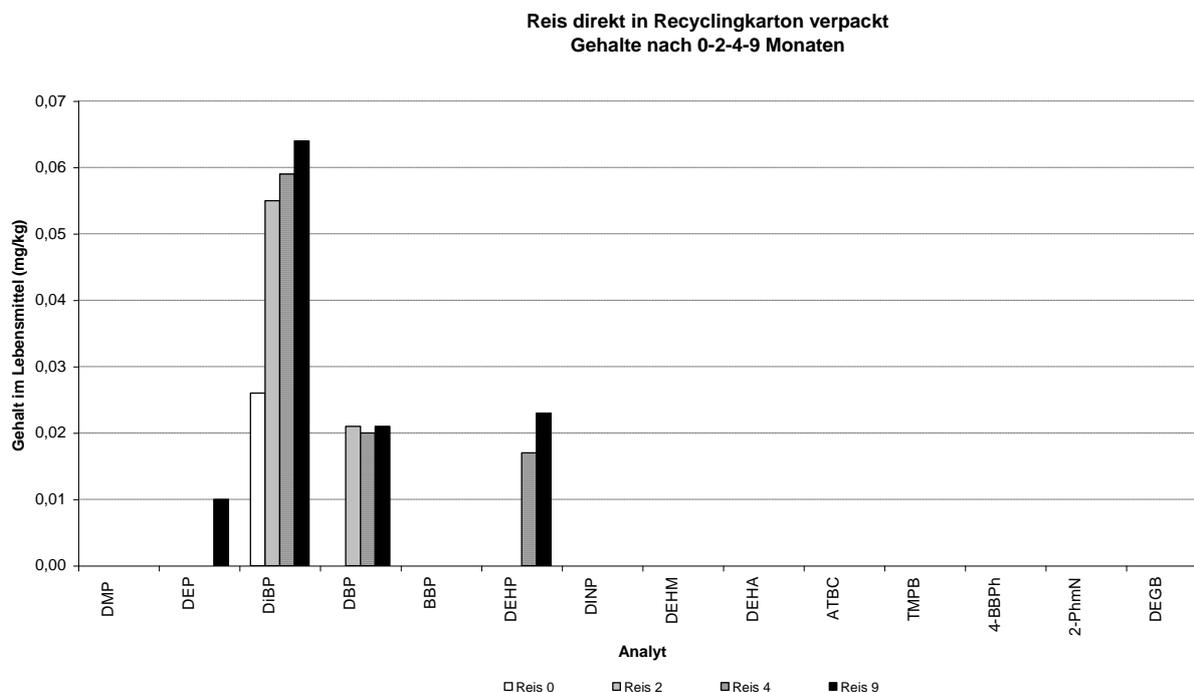


Abbildung 72 Gehalte an Weichmachern im direkt in Recyclingkarton verpackten Reis nach 0, 2, 4 und 9 Monaten Lagerung.

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie
 „Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

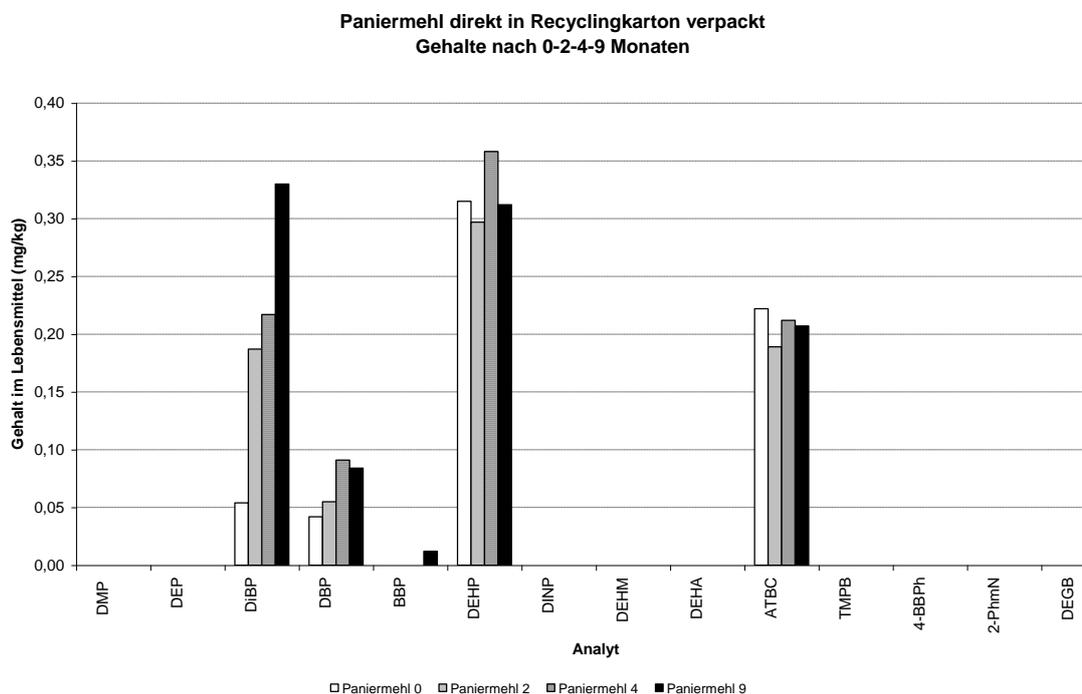


Abbildung 73 Gehalte an Weichmachern im direkt in Recyclingkarton verpackten Paniermehl nach 0, 2, 4 und 9 Monaten Lagerung.

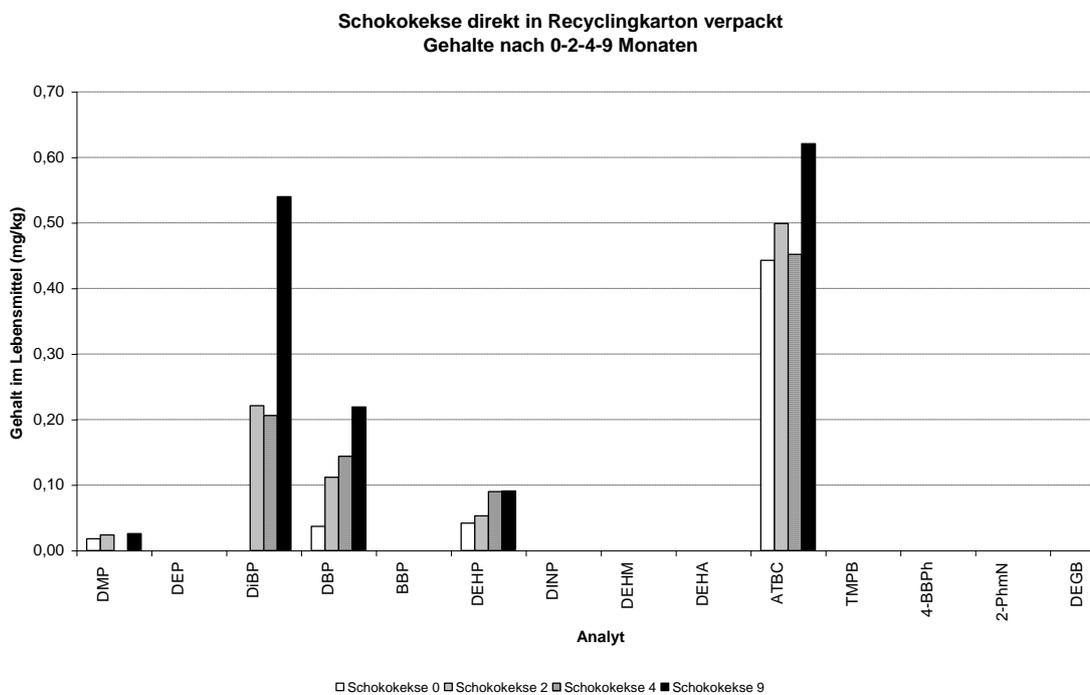


Abbildung 74 Gehalte an Weichmachern im direkt in Recyclingkarton verpackten Schokokeksen nach 0, 2, 4 und 9 Monaten Lagerung.

Verpackungen mit verschiedenen Zwischenfolien

Die bereits am Beispiel der Mineralölübergänge ausführlich diskutierten Unterschiede in Bezug auf die Barrierewirkung der einzelnen Folienmaterialien bestätigen sich grundsätzlich auch bei der Messung der Weichmacher-Migration. Bei Verwendung von Polyethylen-Folien als Zwischenverpackung muss von der Möglichkeit von Stoffübergängen ausgegangen werden, wie am Beispiel von Haferflocken und DiBP in Abbildung 75 gezeigt. Die beobachteten Gehalte und damit die Differenz bei zunehmender Lagerdauer in PE-Folie ist jedoch bei weitem nicht so signifikant wie für Mineralöl.

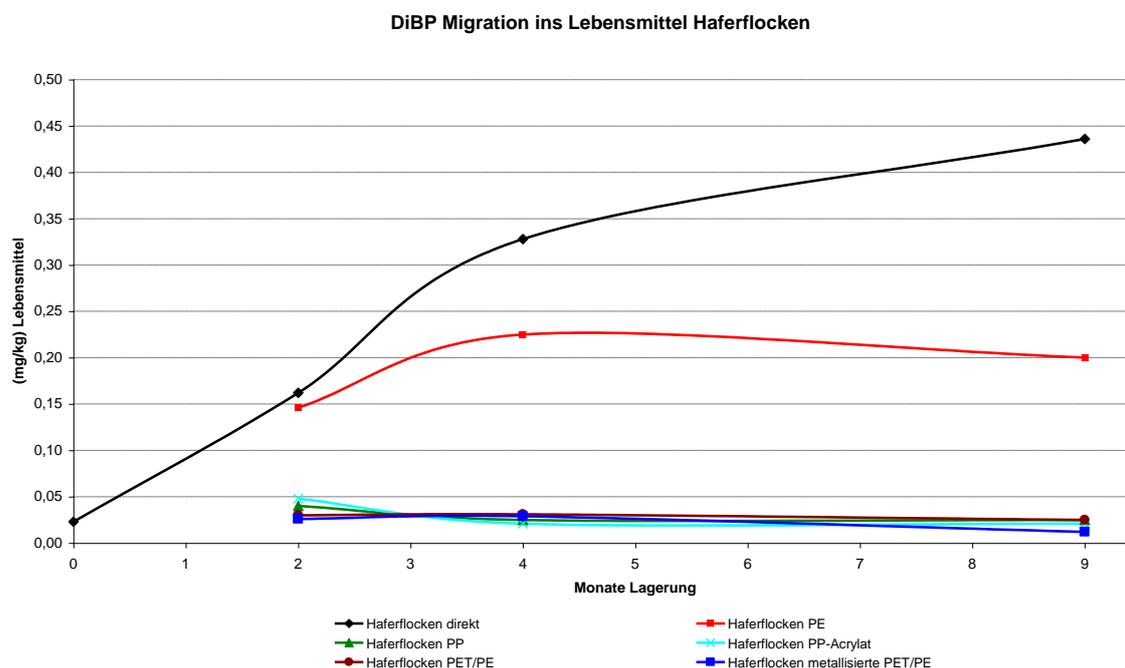


Abbildung 75 Zeitabhängige DiBP- Migration ins Lebensmittel Haferflocken bei Verwendung unterschiedlicher Zwischenfolien.

Während bei Direktkontakt und bei Verwendung einer Polyethylen-Folie DiBP ins Lebensmittel Haferflocken migriert ist, wurde durch die übrigen Folien PET/PE, metallisierte PET/PE, PP, PP/Acrylat die Migration von DiBP bis 9 Monate Lagerung verhindert. Eine Überschreitung der Grenzwerte aus der XXXVI. BfR-Empfehlung für DiBP bzw. DBP (0,3 mg/kg) wurde bei keiner Folien-Kombination beobachtet.

Durch die Verwendung von Kunststoff- Innenverpackungen können jedoch neue Quellen für Kontaminationen entstehen, die in die Betrachtung des Migrationsrisikos nach GMP durch die verpackenden Unternehmen entsprechend mit einfließen müssen. Die metallisierte PET/PE Folie enthielt den Weichmacher DEHA in Höhe von 2300 mg/kg (0,23 %). Nach 9 Monaten Lagerung führte der Einsatz von etwa 3 g dieser Folie zu einem Gehalt im Lebensmittel von 1-2 mg/kg DEHA. Lediglich Reis zeigte erneut abweichend keine Migration. Der für Kunststoffe gemäß VO (EU) 10/2011 einzuhaltende SML für DEHA von 18 mg/kg wurde jedoch immer eindeutig eingehalten.

5.4.7 Simulation der Migration von Weichmachern, DEHM, 2-PhmN und 4-BBPh mit Tenax

Für die Simulation der Migration von Weichmachern, DEHM, 2-PhmN und 4-BBPh wurde der Karton gemäß DIN 14338 "Papier und Pappe vorgesehen für den Kontakt mit Lebensmitteln - Voraussetzungen für die Bestimmung des Übergangs von Papier und Pappe durch die Anwendung von modifizierten Polyphenylenoxiden (MPPO) als ein Simulanz" [29] mit 4 g Tenax je dm² in einer Petrischale überschichtet 10 Tage bei 40°C gelagert. Zudem wurde eine Wiederfindung mit Diethylphthalat-Dotierung des Kartons durchgeführt, welche eine zufriedenstellende Wiederfindung von 93 % ergab. Eine Simulation der Migration von Weichmachern aus den Kunststoff-Folien mittels Tenax wurde nicht überprüft, da diese Untersuchung nicht die Fragestellung des Projektes „Altpapier“ berührt.

Die Simulation (Dreifachbestimmung) ergab einen Übergang von DiBP ins Tenax von ca. 70 % des Gehaltes im Recyclingkarton und lag damit über den realen Übergangs-Werten nach 9 Monaten von ca. 40 %. Tenax überschätzt somit den DiBP Übergang, was für eine Worst-Case Betrachtung bis zum Ende des MHD durchaus akzeptabel und gewollt ist. Für DEHP ergab sich ein Übergang von ca. 15 % in Tenax; hingegen konnte eine DBP-Migration ins Tenax nicht festgestellt werden. Diese Beobachtungen entsprechen weder der Erwartung noch der beobachteten Realität nach 9 Monaten Lagerung von Lebensmitteln in Direktkontakt mit Recyclingkarton. Hier war für DBP ein Übergang von ca. 20 % und für DEHP kein signifikanter Übergang ins Lebensmittel festgestellt worden. Zur Absicherung dieses Befundes müssten weitere Versuche angeschlossen werden.

Die realitätsnahe Abbildung der Migration von Weichmachern durch die durchgeführte Simulation mit Tenax ist daher nicht ohne Zweifel.

5.4.8 Migration von Bis(2-ethylhexyl)maleat, 2-Phenylmethoxynaphthalin und 4-Benzylbiphenyl

Der Gehalt des für die Lagerversuche eingesetzten Recyclingkartons entspricht den durchschnittlichen gemessenen Gehalten in Rohkartons an DEHM, 2-PhmN und 4-BBph.

Tabelle 47 Blindwerte an Bis(2-ethylhexyl)maleat, 2-Phenylmethoxynaphthalin und 4-Benzylbiphenyl (mg/kg) in Karton, Folien und Lebensmittel vor Beginn des Lagerversuchs.

Gehalte (mg/kg)			
Blindwerte vor Lagerung	DEHM	4-BBPh	2-PhmN
Karton	1,50	0,10	2,74
PP-Tray	< 0,02	< 0,02	< 0,02
PE-Folie	< 0,02	0,07	< 0,02
PP-Folie	< 0,02	< 0,02	< 0,02
PP/Acrylat-Folie	< 0,02	< 0,02	< 0,02
PET/PE-Folie	< 0,02	0,06	< 0,02
metall. PET/PE-Folie	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Maisgries	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Eierteigwaren	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Reis	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Paniermehl	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Haferflocken	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Schokoladenkekse	< 0,01	< 0,01	< 0,01

Abkürzungen

DEHM	Bis(2-ethylhexyl)maleat
4-BBPh	4-Benzylbiphenyl
2-PhmN	2-Phenylmethoxynaphthalin

Verpackung ohne Tray und Folie

Bei keinem der direkt verpackten Lebensmittel konnte eine Migration von DEHM oder 4-BBPh aus dem Recyclingkarton beobachtet werden. Da 3 mg/kg als tolerierbare Menge DEHM im Lebensmittel seitens des BfR diskutiert wird, ist eine gesundheitliche Gefährdung durch eine Migration von DEHM aus dem Recyclingkarton allein, d.h. ohne Berücksichtigung einer Bedruckung, nahezu ausgeschlossen [17].

Für 2-PhmN wurden vereinzelt niedrige Gehalte < 0,1 mg/kg im Lebensmittel gemessen (Haferflocken, siehe Abbildung 70). Es zeigte sich jedoch kein eindeutiger Trend einer Zunahme, weshalb die Migration aus Recyclingkarton über die Gasphase nicht eindeutig beurteilt werden kann.

Verpackung mit verschiedenen Zwischenfolien

Da bereits bei Direktkontakt des Lebensmittels mit dem Recyclingkarton keine signifikante Migration von DEHM, 4-BBPh und 2-PhmN beobachtet wurde, ist eine Betrachtung der einzelnen Folien nicht sinnvoll. Durch die verwendeten Kunststoff-Folien wurden keine zusätzlichen Kontaminationsquellen für die genannten Substanzen eingebracht.

Zur Simulation der Migration für DEHM, 4-BBPh und 2-PhmN mit Tenax siehe Abschnitt 5.4.7.

5.4.9 Migration von Bisphenol A (BPA)

Der Bisphenol A Gehalt der für die Lagerversuche eingesetzten Faltschachtel lag mit 8,3 mg/kg in einem für unbedruckte Recyclingkartons typischen Bereich. Auch nach 9 Monaten Lagerzeit in Direktkontakt mit dem Karton (ohne Tray und Folie) war in keinem der eingesetzten Lebensmittel BPA nachweisbar (NWG: 1 µg/kg). Somit konnte ein Übergang von Bisphenol A aus Lebensmittelverpackungen aus Recyclingkarton über die Gasphase ins Lebensmittel ausgeschlossen werden.

5.4.10 Migration von Optischen Aufhellern

Der Gehalt an optischen Aufhellern (Disulfonsäure-, Tetrasulfonsäure- und Hexasulfonsäurederivate der 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonsäure) in der für die Lagerversuche eingesetzten Faltschachtel beträgt berechnet wie unter Abschnitt 4 beschrieben:

- 151 mg/kg Disulfonsäuretyp (berechnet als Fluorescent Brightener FB 230-Äquivalent)
- 248 mg/kg Tetrasulfonsäuretyp (berechnet als FB 220-Äquivalent)
- 4,7 mg/kg Hexasulfonsäuretyp (berechnet als Blancophor UWS-Äquivalent)

Zusätzlich wurden unbekannte Substanzen, die ebenfalls bei einer Anregung von 350 nm eine Emission von Licht bei 430 nm aufweisen und damit im Chromatogramm als Peak sichtbar waren als Tetrasulfonsäuretyp als FB 220-Äquivalent zu 51,9 mg/kg berechnet.

Diese Gehalte entsprechen denen in anderen Recyclingkartons analysierten Gehalten an optischen Aufhellern (siehe Abschnitt 5.3.9).

Da die optischen Aufheller mehrfach geladene Zwitterionen mit Molekulargewichten > 1000 Da sind, weisen sie keine Flüchtigkeit auf und können nicht via Gasphase auf Lebensmittel übergehen (siehe Diskussion für Rohkartons unter Abschnitt 5.3.9). Sie wurden daher im Lebensmittel nicht untersucht.

5.4.11 Migration von anorganischen Bestandteilen (Elemente)

Der zu Lagerversuchen eingesetzte Karton wies einen für Rohkartons aus Recyclingmaterial durchschnittlichen Gehalt an anorganischen Bestandteilen (Elementen) auf. Einzig der Aluminiumgehalt lag mit 1300 mg/kg tiefer bei etwa nur 25 % des Durchschnittsgehaltes (siehe Anlage 6f).

Die Elemente Pb, Cd, Hg, Al, V, Cr, Co, Ga, As, Se, Sn, Sb, Ba, Tl, Bi und U waren alle im Lebensmittel Haferflocken nicht nachweisbar (Analyseergebnisse siehe Anlage 7e). Bei den übrigen Elementen (siehe Tabelle 48) zeigte sich kein signifikanter Unterschied in den Gehalten zwischen dem Blindwert der Haferflocken vor Verpackung und einer Lagerung nach 9 Monaten direkt im Recyclingkarton verpackt. Die leichte Erhöhung des Cu-Gehaltes nach 9 Monaten Lagerung liegt im Bereich der Bestimmungsgrenze. Es wurde daher bestätigt, dass anorganische Bestandteile nicht in signifikanten Mengen von Recyclingkartons in trockene Lebensmittel über die Gasphase übergehen.

Tabelle 48 Elementbestimmungen Lagerversuche

	B [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Fe [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Zn [mg/kg]	Mo [mg/kg]	Ag [mg/kg]
Bestimmungsgrenze	2	0,1	20	0,1	5	5	0,05	0,05
Karton vor Lagerung	11	29,3	364	3,2	29	19	0,55	0,13
Haferflocken Blindwert	3	37,5	33	1,2	n.b.	28	0,83	0,80
Haferflocken (9 Mte Lagerung Karton direkt)	2	36,5	35	1,3	7	29	0,93	0,14

Im gemäß DIN EN 645 [11] hergestellten Kaltwasserextrakt des Rohkartons vor Lagerung lagen die Gehalte von Cd (< 0,2 mg/kg), Pb (< 0,2 mg/kg) und Hg (< 0,02 mg/kg) unterhalb der Nachweisgrenze und damit unter den in der 36. BfR-Empfehlung genannten Gehalten (Cd 0,5 mg/kg, Pb 3 mg/kg, Hg 0,3 mg/kg Papier).

5.4.12 Zusammenfassung Erkenntnisse aus den Lagerversuchen

Migrierende Substanzen aus Recyclingkarton

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 (Paniermehl: 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 Diisopropyl-naphthalinen (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.

Im Vergleich zu Bogenware desselben Herstellers lagen die EPA-PAK Gehalte bei der untersuchten Faltschachtel um einen Faktor 10 höher, was auf eine Kontamination z.B. bei der Herstellung der Faltschachtel für diesen Lagerversuch hindeutet. Im direkten Kontakt mit Haferflocken gingen nach 9 Mona-

ten 25 % dieser EPA-PAK über, d.h. deutlich weniger als MOSH und MOAH, was möglicherweise durch die geringere Flüchtigkeit oder die Adsorption der PAK an Rußpartikel zu erklären ist.

Barrierenwirkung verschiedener Folien

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.

Unkritische Kontaminationen

Im Rahmen des Lagerversuchs wurden für die Gasphasen-Migration aus Recyclingkarton in trockene Lebensmittel folgende Substanzen aufgrund der Menge im Karton und ihres Migrationverhaltens als unkritisch erkannt:

- Diethylenglykoldibenzoat (DEGB)
- Bis(2-ethylhexyl)phthalat
- 2-Phenylmethoxynaphthalin (2-PhmN)

- 4-Benzylbiphenyl (4-BBPh)
- Anorganische Bestandteile (Elemente)
- Optische Aufheller
- Bisphenol A

Simulation mit Tenax

Die Simulationen mit Tenax ergaben keine befriedigenden Ergebnisse.

Im direkten Kontakt mit Karton lagen die absoluten Werte der Simulation nur mäßig über jenen der realen Migration, vor allem aber, weil die Migration zu einem hohen Anteil erfolgte, das Potential also ohnehin weitgehend ausgeschöpft war. Die Verteilung zwischen dem Karton und dem Lebensmittel wurde aber schlecht abgebildet.

Die Wirkungen der Polyethylen- und Polypropylenfolien wurden weitgehend verkannt: Der Messwert für die Polypropylenfolie zwischen dem Karton und dem Tenax lag mindestens 20 Mal höher als die reale Migration. Diese Abweichung hatte systematische Gründe: Die Wirkung der Polyolefine als Senke (Absorbens), die übertrieben starke Absorption ins Tenax und veränderte Barriereigenschaften bei erhöhter Temperatur.

Daraus ergaben sich folgende Schlüsse:

1. Bei Kontakt mit Karton ohne Innenverpackung ist die Abschätzung der Migration von Mineralöl aus einer Extraktion des Kartons und der Annahme, dass 70 % der Kohlenwasserstoffe $<n-C_{24}$ ins Lebensmittel migrieren nicht nur genauer, sondern auch mit weniger Aufwand und in kürzerer Zeit erreichbar.
2. Die Wirkung von Innenbeuteln muss über deren Funktionen abgeschätzt werden.
 - a. Die Senkenwirkung ist über den Anteil an der Gesamtmasse und der Verteilung zwischen Karton, Lebensmittel und Kunststoff abschätzbar. Als Faustregel gilt, dass über 30 % des Kohlenwasserstoffgehalts der Packung in der Polyolefin-Folie festgehalten wird (siehe Bericht zur 119-Proben-Studie).
 - b. Die Barrierenwirkung ist am einfachsten über die Identifikation des Kunststoffes und darauf basierenden Berechnungen oder Erfahrungen abzuleiten. Wenn nötig, bietet sich ein Barrierentest an.

Simulation ist darauf ausgelegt, die Konformität auch für den ungünstigsten Fall sicher nachzuweisen, also tendenziell zu hohe Werte zu liefern. Es ist allerdings nicht zielführend, in einem aufwändigen Simulationsexperiment teilweise sehr viel zu hohe Werte zu erarbeiten.

Für Photoinitiatoren und Weichmacher ergaben sich ebenfalls Diskrepanzen zwischen den Ergebnissen der Tenax-Versuche und der Realität.

5.5 Migrationsversuche zu primären aromatischen Aminen (paA)

Um eine grundlegende Aussage zur Möglichkeit der Migration aromatischer Amine über die Gasphase zu erhalten, wurden anstelle der Lagerversuche im Recyclingkarton Migrationsexperimente mit dotierten Papier-Proben durchgeführt. Dazu wurden Papierproben mit o-Anisidin und Anilin auf einem Level von 50 ppb versetzt und nachfolgend die Migration unter Annahme von „hot fill“-Bedingungen (2h 70°C) auf Tenax und Reis geprüft. Die festgestellten Migrationsraten betragen unter diesen Bedingungen bis zu 7 % für Anilin und bis zu 5 % für o-Anisidin. Damit ist zumindest für die weniger polaren, einkernigen paA die bisher als unwahrscheinlich angesehene Möglichkeit zum Gasphasentransfer belegt. Allerdings dürfte dies in der Praxis aufgrund der sehr geringen Gehalte an paA im Recyclingkarton (vermutlich aufgrund der guten Wasserlöslichkeit und Entfernung im Pulper) sowie der eher selten gegebenen Kontaktbedingungen bei erhöhter Temperatur kaum eine Rolle spielen.

5.6 In Recyclingkartons verpackte Lebensmittel vom Markt

Anfang April 2010 wurden im Raum Stuttgart in ausgewählten Filialen von Einzelhandelsketten, die als repräsentativ für den deutschen Einzelhandel gelten können, 119 in Karton verpackte Lebensmittel erhoben, welche bei Raumtemperatur angeboten wurden. Von jeder Probe wurden vier Exemplare derselben Charge entnommen. Jedes Produkt wurde dreimal auf den Gehalt an Mineralöl (MOSH, MOAH) analysiert, um den Zeitverlauf dieser Migration beobachten zu können: Das erste Exemplar wurde Ende April 2010 auf Mineralöl untersucht, das zweite im August 2010, das dritte entweder am Mindesthaltbarkeitsdatum (MHD) oder, wenn dieses bis dahin nicht erreicht wurde, im August 2011.

Von diesen Proben wurde nicht nur das Lebensmittel, sondern auch die Kartonverpackung und eine ggf. vorhandene Innentüte auf Mineralöl analysiert. Zusätzlich wurde das Material der Innenbeutel mittels Infrarotspektroskopie identifiziert sowie der Schichtaufbau mittels Mikrotomschnitt und Lichtmikroskopie ermittelt, um eine Einschätzung der Barrierenwirkung verschiedener Kunststoff-Verbundfolien und Folienstärken zu ermöglichen.

Aus vertragsrechtlichen Gründen (siehe Vertrag vom 01.04.2010 und Abschnitt 2.2) sind allerdings nur 45 dieser Proben (Lebensmittel, letzter Lagerzeitraum) Teil des vorliegenden EH-Projektes. Die weiteren erhaltenen Ergebnisse können daher nicht in diesem Abschlussbericht mitgeteilt werden.

In den Lebensmitteln wurden zusätzlich zu Mineralöl auch die weiteren für eine Kontamination durch Altpapier als relevant erkannten Parameter analysiert. Diese Untersuchungsergebnisse sind in Anlage 8a-e zu diesem Abschlussbericht aufgeführt.

Die Proben umfassten alle bedeutenden Typen von Lebensmitteln, (deklarierte) Fettgehalte von 0,1 bis 37 %, sowie große und kleine Verpackungen. Bei den vom Markt erhobenen 45 Lebensmitteln waren folgende Produktkategorien vertreten (siehe auch Tabelle 49):

- Backmischungen
- Kartoffelknödel

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie

„Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

- Kekse und feine Backwaren
- Kleie, Gries
- Knäckebrot
- Müsli
- Paniermehl
- Puddingpulver
- Puderzucker
- Reis
- Salz
- Snacks
- Speisestärke
- Teigwaren

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie

„Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

Tabelle 49 Beschreibung der 45 Lebensmittel vom Markt für welche innerhalb dieses Projekts die Migration vom bedruckten Karton ins Lebensmittel gemessen wurde. Die AP-LM-Nr. bezieht sich auf die insgesamt 119 untersuchten Proben

AP-LM Nr.	Lebensmittel			Karton g	Innenbeutel	(g)	MHD
		Gewicht (g)	Fett %				
3	Schoko Müsli	600g	12	41	PP, isotaktisch (innen/aussen)	5,5	07.03.2011
5	Schoko Spritzgebäck	250g	8,7	30	PP-Tray (braun) + PP-Acrylat-Folie	3,1	30.01.2011
7	Langkorn Spitzenreis	500g (4x125)	1,5	38	PE-Kochbeutel, löchrig	4,8	20.11.2011
8	Paniermehl	1000g	1,6	64	kein Beutel		26.06.2011
9	Gebäckstangen	125g	ca. 30	31	PP, isotaktisch (innen/aussen)	2,1	28.02.2011
10	Risotto	250g	1,4	30	PE (innen), PET (aussen)	4,2	25.05.2011
11	Jodsalz	500g	0	17	kein Beutel		10.02.2013
13	Käsegebäck	75g	-	-	Alu-bedampft		05.01.2011
15	Leinsamen geschrotet	200g	30,9	27	HDPE (innen), PP (aussen)	3,8	10.05.2011
16	Knäckebrötchen	250g	1,1	41	PP, isotaktisch (innen/aussen)	3,4	05.05.2011
22	Semmelbrösel aus Weißbrot	400g	<5	29	kein Beutel		25.06.2011
23	Bio Vollkorn-Semmelbrösel	200g	1,8	14	Papier, innen PE-beschichtet	4,3	14.03.2011
24	Nudeln	500g	1,5	34	kein Beutel		01.10.2012
30	Butterkeks Vollmilch	165g	26	21	PP-Tray (braun) + PP-Folie	1,6	01.01.2011
31	Weichweizengriess	500g	0,8	27	kein Beutel		09.2011
32	Feine Speisestärke	400g	0,1	24	Papier	8,3	03.03.2011
35	Semmelbrösel	1000g	<5	62	kein Beutel		08.2011
36	Weizenknusperbrot	250g	3,2	54	PP (innen/aussen)	2,5	01.02.2011
37	Müsli Joghurt Banane Schoko	500g	20	46	PE ox. glänzend (innen), PE matt	5,8	31.03.2011
43	Kartoffel-Knödel	200g	0,6	26	PE Umbeutel (innen/aussen), Papier	3,1	10.03.2011
44	Weichweizen Grieß	500g	<5	27	kein Beutel		08.2011
45	Semmel Knödel	200g	3,1	33	PE Umbeutel, PP- Kochbeutel perforiert	2,7	12.02.2011
46	Spaghetti	634g	<5	42	PP (innen/aussen)	3,7	15.03.2011
47	Schoko Waffeln	175g	37	25	PP-Tray (braun) + PP-Acrylat	1,6	01.10.2010
48	Schokokuchen Backmischung	480g	<10	38	Papier	5	12.2011
54	Cornflakes (Honig, Erdnüsse)	500g	3,4	80	PE ox. glänzend (innen), PE matt	10	04.06.2011
57	Früchtemüsli	600g	19,2	55	PE ox. glänzend (innen), PE matt	7	20.04.2011
59	Puddingpulver Vanille	5x38g	0,4	16	Papier (5 x)	1,8	04.08.2011
60	Puddingpulver Schokolade	3x41g	1,5	15	Papier (3 x)	1,8	28.07.2011
62	Puderzucker	250g	0	16	Papier, eingeklebt	3,6	k.A. ?
66	Nusskuchen Backmischung	385g		34	Papier (2x)	6,4	18.04.2011
74	Gemüseknödel	200g		26	Umbeutel: PE; darin Papier	3	11.2010
83	Schoko-Waffelröllchen	125g	30	19	PP-Tray (braun) + PP-Folie	1,7	01.12.2010
85	Frühstückscerealien	750g	16	70	PE ox. glänzend (innen), PE matt		29.01.2011
88	Speisestärke	400g	0	22	Papier		16.02.2013
91	Bio Spitzen Langkorn Reis	500g	1,3	30	PE-Kochbeutel, löchrig	3	26.09.2010
93	Nudeln (Cannelloni)	250g	<5	47	kein Beutel		08.09.2012
94	Puddingpulver Mandel	für 0,5 L Milch		9	Papier		06.2011
95	Dinkel Kleie	200g	4,7	39	Papier, beschichtet		15.03.2011
97	Schoko Kuchen Backmischung	425g	3,2	40	Papier, beschichtet		26.06.2010
104	Cornflakes	750g	2,6	91	PE ox. glänzend (innen), PE matt	7,7	03.04.2011
108	Mandel-Nuss Konfekt	150g	10,3	27	PET-Tray + PP-Folie (innen/aussen)	2,4	30.07.2010
111	Kindergriess	350g	1,2	27	Papier		28.02.2011
114	Wildreismischung	500g	0,4	28	kein Beutel		24.10.2011
118	Cerealien: Einzelpackungen	25-45 g /Pkg.		9	PE ox. glänzend (innen), PE matt (aussen)		01.2011

Die Tabelle 49 charakterisiert auch die Verpackungen: Allen Proben gemeinsam war eine Außenverpackung aus Karton, der weitgehend aus Recyclingfasern bestand. Die Mehrheit der Verpackungen wies einen Innenbeutel auf. Die MHDs (letzte Spalte) reichten von Sommer 2010 bis 2013, mit Schwerpunkt in der ersten Hälfte 2011.

Für die hier dargestellten Messungen wurden die Lebensmittel am MHD von der Verpackung getrennt und zur Verhinderung weiterer Migration bis zum Zeitpunkt der Analyse folgendermaßen gelagert:

Der gesamte Lebensmittelinhalt wurde homogenisiert und ein Aliquot davon in ein 300 ml Konservenglas mit Schraubdeckel abgefüllt, wobei eine Aluminiumfolie den Kontakt der Probe mit dem Deckel (Innenlackierung und Dichtungsring) verhinderte. Die Kartonschachtel sowie, falls vorhanden, der/die Innenbeutel wurden individuell in Aluminiumfolie eingeschlagen. Im August 2011 wurden auch die Proben, welche das MHD bis dato noch nicht erreicht hatten, von der Verpackung getrennt und analysiert.

5.6.1 Migration von Mineralöl in trockene verpackte Lebensmittel vom Markt

Wie unter 4.7 beschrieben, wurden die Proben extrahiert und mittels on-line HPLC-GC-FID auf MOSH und MOAH analysiert. Bei der Auswertung der Chromatogramme wurden die MOSH und MOAH von den natürlicherweise in den Lebensmitteln vorkommenden Kohlenwasserstoffen unterschieden sowie von Kohlenwasserstoffen aus dem Karton oder den Kunststoffen, welche nicht Mineralölen zuzuordnen sind (wie z.B. Oligomere von Polyolefinen, DIPN, Squalen sowie Derivate der Abietin- und Pimarsäure). Die migrierten MOSH und MOAH wurden auch bestmöglich von Mineralölkohlenwasserstoffen unterschieden, die schon vor der Verpackung ins Lebensmittel gelangt waren. Dazu wurden die Molekularmassenverteilung der MOSH, auf den Peakhaufen aufsitzende Signale, die Übereinstimmung der Molekularmassenverteilung von MOSH und MOAH, sowie die Anwesenheit von DIPN als Marker für Recyclingfasern herangezogen.

Für die MOSH wurden die Molekularmassenbereiche kleiner oder größer als $n\text{-C}_{16}$ unterschieden, weil das BfR die MOSH $<n\text{-C}_{16}$ als wesentlich weniger toxisch einstuft als die MOSH $>n\text{-C}_{16}$ [21]. Die Unterscheidung erfolgte auf der Basis der gaschromatographischen Retentionszeit auf einer apolaren stationären Phase, was dem Simdist-Normverfahren (ASTM D2887) entspricht: Die Trennung wurde auf das Ende des Signals von $n\text{-C}_{16}$ gelegt. Die obere Grenze der Molekularmasse der migrierten MOSH hängt von der Verpackung ab und variierte etwas: Bei Produkten mit Innenbeutel lag sie meistens etwas unter $n\text{-C}_{24}$, bei direkt im Karton verpackten Lebensmitteln etwas darüber. Für die „anderen MOSH“, also MOSH, die schon vor der Verpackung im Lebensmittel gewesen sein müssen, wurde ein Messbereich bis $n\text{-C}_{35}$ festgelegt, weil Kohlenwasserstoffe höherer Molekularmasse kaum im Humangewebe vorkommen [33], also vermutlich nicht aufgenommen werden.

Die Tabelle 50 listet die bei der dritten Messung gefundenen Migrationen in die homogenisierten Lebensmittel. Die ersten Spalten mit Daten erfassen die migrierten MOSH für die Bereiche kleiner und größer als $n\text{-C}_{16}$, sowie deren Summe. In den beiden folgenden Spalten sind Werte für gesättigte Kohlenwasserstoffe gelistet, die nicht den migrierten MOSH zugeordnet wurden: Die Polyolefin oligomeric saturated hydrocarbons (POSH), also kleinmolekulare Oligomere aus Polyolefinen, migrierten aus den

Kunststoffinnenbeuteln oder Innenbeuteln mit Aluminium und Siegelschicht, und sind gelistet, sofern sie messbar waren (kleine Anteile in der Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffen waren nicht quantifizierbar). Die „anderen MOSH“ wurden auf Grund der oben genannten Kriterien als Verunreinigungen aus anderen Quellen eingestuft. Meistens umfassten sie einen deutlich höheren Moleklarmassenbereich.

In der zweitletzten Spalte sind die Konzentrationen der migrierten MOAH aufgeführt. Sie wurden als Migrate eingestuft, wenn ihre Moleklarmassenverteilung mit jener der MOSH übereinstimmte und auch Diisopropylnaphthalin (DIPN) vorhanden war. DIPN (letzte Spalte) ist ein selektiver Indikator für Übergänge von Mineralöl aus Recyclingkarton, aber die Konzentrationen schwanken beträchtlich, weil sie im Recyclingkarton in keinem festen Verhältnis zu jenen des Mineralöls stehen.

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie

„Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

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, Diisopropylnaphthalin aus dem Recycling von Durchschreibepapieren.

AP-LM Nr.	Lebensmittel	Innenbeutel	Konzentrationen im Lebensmittel (mg/kg)						
			Migrierte MOSH			Andere		Migrierte	
			MOSH <16	MOSH >16	Σ MOSH	POSH	MOSH	MOAH	DIPN
3	Schoko Müsli	PP	0,2	1,0	1,2	<0,5	<1	<0,1	<0,05
5	Schoko Spritzgebäck	PP-Tray + PP-Acrylat	<0,3	<1	<1,3	2,1	5	<0,1	<0,05
7	Langkorn Spitzenreis	PE-Kochbeutel	5,4	54	60	<0,5	<1	6,7	1,1
8	Paniermehl	kein Beutel	1,0	11,0	12	<0,5	3,7	3,4	0,6
9	Gebäckstangen	PP	1,7	4,2	5,9	<0,5	<1	0,5	0,3
10	Risotto	PE/PET (aussen)	<0,1	<0,3	<0,4	0,5	1,1	0,6	<0,05
11	Jodsalz	kein Beutel	<0,1	<0,2	<0,3	<0,5	0,2	0,4	<0,05
13	Käsegebäck	Alu-bedampft	<0,1	<0,2	<0,3	<0,5	0,9	<0,1	<0,05
15	Leinsamen geschrotet	HDPE/PP (aussen)	<0,3	<0,4	<0,9	<0,5	<1	1,1	<0,05
16	Knäckebrot	PP	1,6	6,4	8,0	<0,5	<1	2,1	0,5
22	Semmelbrösel	kein Beutel	0,7	14	15	<0,5	2,6	3,3	0,4
23	Vollkorn-Semmelbrösel	Papier, innen PE	1,6	9	10,6	<0,5	<1	2,3	0,9
24	Nudeln	kein Beutel	0,4	2,5	2,9	<0,5	<1	0,7	0,1
30	Butterkeks Vollmilch	PP-Tray + PP-Folie	1	4,3	5,3	<0,5	12	<0,1	<0,05
31	Weichweizengriess	kein Beutel	2,3	16	18	<0,5	2,5	3,5	0,5
32	Feine Speisestärke	Papier	0,7	8	8,7	<0,5	1,8	1,8	0,4
35	Semmelbrösel	kein Beutel	0,9	9,2	10,1	<0,5	<1	2	0,5
36	Weizenknusperbrot	PP	1,5	6,2	7,7	<0,5	<1	1,4	0,2
37	Müsli Joghurt	PE	4,6	11,9	16,5	<0,5	4	2,6	0,6
43	Kartoffel-Knödel	PE Umbeutel, Papier	3,3	6,2	9,5	<0,5	<1	1,9	0,5
44	Weichweizen Grieß	kein Beutel	4,4	27	31	<0,5	3	4,5	0,5
45	Semmel Knödel	PE Umbeutel, PP- Kochbeutel	8,7	12	21	<0,5	4	3,6	0,7
46	Spaghetti	PP	<0,1	<0,2	<0,3	<0,5	1,9	<0,1	<0,05
47	Schoko Waffeln	PP-Tray + PP-Acrylat	<0,2	<0,8	<1	1,8	<1	0,3	0,1
48	Schokokuchen Mischung	Papier	1,7	14	15	<0,5	3	2,8	0,6
54	Cornflakes	PE	8	27	35	<0,5	<1	8,5	1,5
57	Früchtemüsli	PE	5,5	15,9	21	<0,5	<1	5,1	0,9
59	Puddingpulver Vanille	Papier (5 x)	1,6	9	10,6	<0,5	1,7	2,1	3,8
60	Puddingpulver	Papier (3 x)	6,3	30	37	<0,5	<1	4,6	10,3
62	Puderzucker	Papier, eingeklebt	0,6	6,7	7,3	<0,5	<1	<0,1	<0,05
66	Nusskuchen Mischung	Papier (2x)	3,7	17	21	<0,5	6,6	4,9	<0,05
74	Gemüseknödel	Umbeutel: PE; Papier	19	31	50	<0,5	<1	5,9	2,1
83	Schoko-Waffelröllchen	PP-Tray + PP-Folie	2	2	4	4,6	<1	1,9	0,1
85	Frühstückserealien	PE	7	9	16	<0,5	1,5	3,1	0,7
88	Speisestärke	Papier	0,6	11	11,6	<0,5	<1	1,4	0,8
91	Langkorn Reis	PE-Kochbeutel	2,2	16	18	<0,5	<1	2,6	0,6
93	Nudeln (Cannelloni)	kein Beutel	0,1	0,9	1	<0,5	<1	0,2	<0,05
94	Puddingpulver Mandel	Papier	15	49	64	<0,5	<1	<0,1	<0,05
95	Dinkel Kleie	Papier, beschichtet	58	43	101	<0,5	4	13	1,7
97	Schoko Kuchen Backmischung	Papier, beschichtet	6,7	33	40	<0,5	5	5,8	1
104	Cornflakes	PE	2,5	10,6	13,1	<0,5	4,8	2,8	0,9
108	Mandel-Nuss Konfekt	PET-Tray + PP-Folie	<0,2	<1	<1,2	3,5	1,5	0,4	0,1
111	Kindergriess	Papier	1,5	10,6	12,1	<0,5	1,5	2	0,5
114	Wildreismischung	kein Beutel	4,6	28	32	<0,5	<1	4,6	1,1
118	Frühstückserealien	PE	48	19	68	<0,5	<1	10,3	1,5

Der Mittelwert der migrierten MOSH $<n-C_{16}$ betrug 6,4 mg/kg, war aber stark durch einige wenige sehr hohe Werte (wahrscheinlich aus mineralölbasierter Bedruckung der Schachtel) geprägt. Der Mittelwert der migrierten MOSH $>n-C_{16}$ betrug 16 mg/kg, jener der Summe 22 mg/kg. Das Maximum erreichte 101 mg/kg (Dinkelkleie mit Papierinnenbeutel). Abbildung 76 zeigt die Verteilung der Konzentrationen grafisch.

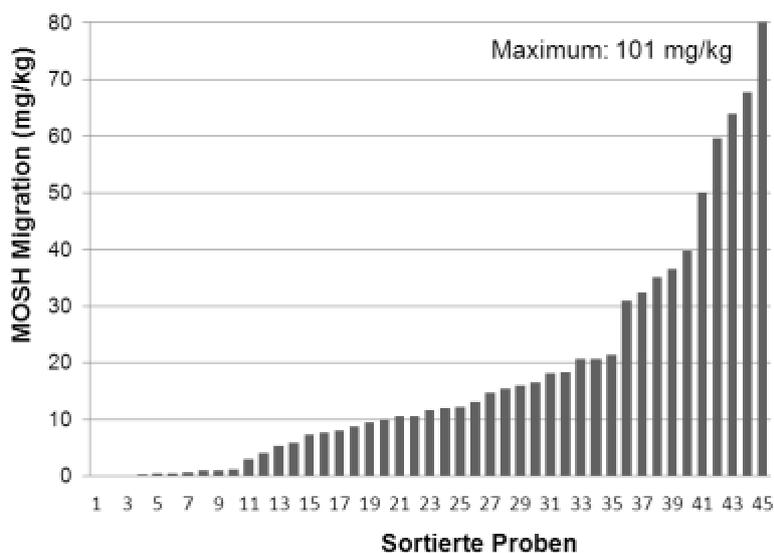


Abbildung 76 MOSH Migrationen (Summe von $<C_{16}$ und $>C_{16}$) in die 45 Lebensmittel vom Markt sortiert nach aufsteigender Konzentration.

Für Diisopropylnaphthaline (DIPN) wurde ein mittlerer Gehalt von 0,8 mg/kg und ein Maximalwert von 10,3 mg/kg gemessen.

Der Mittelwert der migrierten MOAH betrug 2,8 mg/kg. Dazu wurden die Werte unter der Nachweisgrenze als Null gesetzt. Das Maximum erreichte 13 mg/kg (dieselbe Probe wie für MOSH). Die Verteilung wird in Abbildung 77 veranschaulicht.

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie
„Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

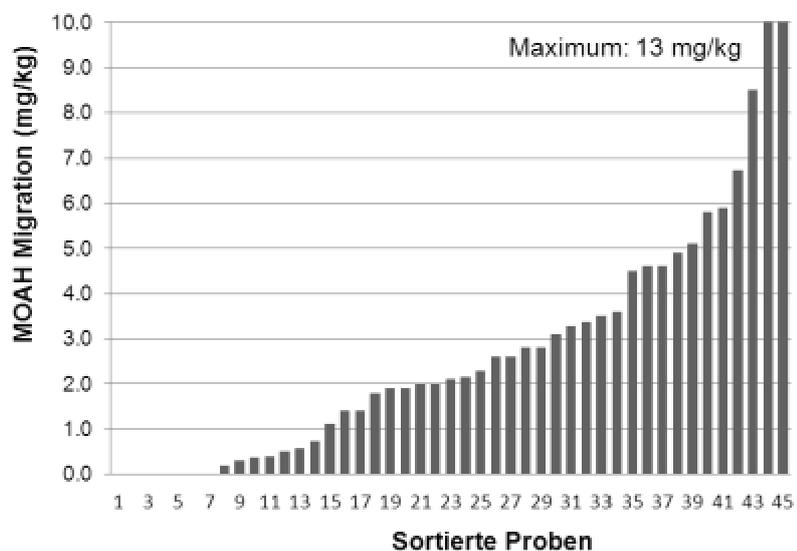


Abbildung 77 MOAH Migrationen in die 45 Lebensmittel vom Markt

5.6.2 Mineralöl im Verpackungsmaterial

Zum Zeitpunkt der Lebensmittelanalyse wurden auch die Mineralölgehalte im Karton und den Innenbeuteln gemessen. Die MOSH- und MOAH-Konzentrationen sind in der Tabelle 51 aufgeführt.

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie

„Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

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

AP-LM Nr.	Lebensmittel	Karton nach Molekularmassenbereichen (mg/kg)						Innenbeutel (mg/kg)		
		MOSH <16	MOSH 16-24	MOSH 10-24	MOSH 24-35	MOAH<24	MOAH 24-35	DIPN	MOSH	MOAH
3	Schoko Müsli	9,5	155	165	229	53	40	14	1119	132
5	Schoko Spritzgebäck	15	370	386	298	86	42	17	101	17
7	Langkorn Spitzenreis	31	868	898	621	118	84	22	4185	235
8	Paniermehl	6,2	215	221	349	60	62	7		
9	Gebäckstangen	11,3	137	148	232	43	37	21	1114	120
10	Risotto	29	517	546	848	135	171	21	41	3,6
11	Jodsalz	15	264	279	271	56	43	23		
13	Käsegebäck	22	457	479	275	110	47	15	21	<0.1
15	Leinsamen geschrotet	9,6	126	136	221	53	36	34	858	101
16	Knäckebrot	13	145	158	250	64	53	17	2479	289
22	Semmelbrösel	6,9	159	166	303	61	50	10		
23	Vollkorn-Semmelbrösel	5	53	57	163	17	21	11	500	11,4
24	Nudeln	37	275	312	407	75	51	57		
30	Butterkeks Vollmilch	8,2	250	258	297	62	35	20	3460	333
31	Weichweizengriess	11,3	103	114	254	39	57	14		
32	Feine Speisestärke	6	121	127	240	45	42	13	292	54
35	Semmelbrösel	9,2	136	145	303	46	44	16		
36	Weizenknusperbrot	19	299	318	258	70	62	11	3061	226
37	Müsli Joghurt	4,7	73	78	206	26	34	6	409	42
43	Kartoffel-Knödel								767 (Papier) 1628 (PE)	75 (Papier) 174 (PE)
44	Weichweizen Grieß	14	111	126	244	40	53	12		
45	Semmel Knödel								1278 (PE) 1867 (PP)	202 (PE) 151 (PP)
46	Spaghetti	11,8	168	180	257	52	50	11		
47	Schoko Waffeln	9,5	237	247	318	54	49	57	204	28
48	Schokokuchen Mischung	17,1	343	360	218	73	36	16	45	4,4
54	Cornflakes	8,1	99	108	267	40	48	14	478	67
57	Früchtemüsli	7	110	117	283	51	56	12	1869	274
59	Puddingpulver Vanille	9,1	130	139	253	53	50	11	1748	161
60	Puddingpulver	63	125	188	244	72	68	192	345	57
62	Puderzucker	69	124	192	279	68	69	178	40	0
66	Nusskuchen Mischung	23	148	170	212	48	41	32		
74	Gemüseknödel	4,4	63	68	292	28	45	14		
83	Schoko-Waffelröllchen								335 (Papier) 815 (PE)	52 (Papier) 125 (PE)
85	Frühstückscerealien	24	103	127	201	34	37	21		
88	Speisestärke	21	199	220	302	58	38	12	2454	358
91	Langkorn Reis	13,2	74	87	192	29	27	9	1301	124
93	Nudeln (Cannelloni)	8,9	201	210	279	43	33	17		
94	Puddingpulver Mandel	8,5	85	93	166	21	11	8	815	62
95	Dinkel Kleie	33	288	320	396	79	48	22		
97	Bio Schoko Kuchen Backmischung	8	168	176	320	47	40	10	210	36
104	Cornflakes	18	69	87	204	15	21	6	176	28
108	Mandel-Nuss Konfekt	8,4	154	163	313	36	38	10	360	54
111	Kindergriess	18	211	229	305	41	29	11	1220	115
114	Wildreismischung	12,1	199	211	274	55	32	16	1453	226
118	Frühstückscerealien	5,9	116	122	245	26	24	8	420	43
		12	151	163	215	31	28	11		
		8,2	98	106	310	37	25	9	1180	192

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).

Die Auswertung und die Interpretation der Ergebnisse bezüglich des Übergangs von Mineralöl erfolgt auf der Basis der ganzen 119er-Probenserie und über alle drei Messungen, weil diese die Aussagen besser stützen als die einmalige Analyse der 45 Projekt-Proben.

Hierdurch lassen sich Aussagen zu folgenden Punkten herleiten (siehe separaten Bericht zu 119 Proben):

- Häufigkeitsverteilung der MOSH- und MOAH-Gehalte im Lebensmittel als Folge von Migration aus der bedruckten Kartonschachtel
- Unterschiede zwischen den Typen von Lebensmitteln
- Anteil der Lebensmittel mit hohen MOSH- und MOAH-Gehalten in Schachteln aus Frischfaserkarton (Mineralöl aus der direkten Bedruckung oder aus Transportschachteln)
- Auf die eingesetzten Kartonschachteln zurückgerechnete MOSH- und MOAH-Gehalte (Frischfaser- und Recyclingkarton)
- Geschwindigkeit der Migration in Abhängigkeit von der Art der Verpackung (insbesondere Art des Innenbeutels)
- Barrierenwirkung verschiedener Arten von Innenbeuteln
- Absorption von Kohlenwasserstoffen in Innenbeuteln aus Kunststoff (Senkenwirkung)

5.6.3 Bestimmung von Weichmachern, DEHM, 4-BBPh, 2-PhmN in trockenen verpackten Lebensmitteln vom Markt

Alle 119 in Recyclingkarton verpackten Lebensmittel vom Markt wurden am Ende ihres MHD bzw. im August 2011 auf ihren Gehalt an Weichmachern sowie die Kontaminanten Bis(2-ethylhexyl)maleat, 4-Benzylbiphenyl und 2-Phenylmethoxynaphthalin, untersucht. Wiederum sind hiervon nur 45 Proben Bestandteil des vorliegenden Projektes und werden hier berichtet. Es handelt es sich um eine Studie zur Abklärung der Belastungssituation ohne Aufklärung der Kontaminationsursache: sowohl der Recyclingkarton als auch Druckfarbe, Klebstoff und eine Kontamination des Lebensmittels während des Verarbei-

tungsprozesses kommen als mögliche Quelle für Weichmacher in Betracht. Insofern ist eine Aussage zur Belastung der Lebensmittel aus dem Recyclingkartons nicht möglich. Die einzelnen Messwerte finden sich in Anlage 8d.

Die häufigste Belastung der 45 Lebensmittel wurden für Diisobutylphthalat festgestellt: hier lag die mittlere Belastung bei 0,4 mg/kg (Median 0,2 mg/kg) und der gemessene Maximalwert bei 3,0 mg/kg. Bei 24 der 45 Lebensmittel (53 %) wurde der einzuhaltende Wert im Lebensmittel von 0,3 mg/kg einzeln bzw. bei 3 Lebensmitteln die Summenbeschränkung für DBP + DiBP von 0,3 mg/kg gemäß XXXVI. BfR Empfehlung [32] überschritten. Für DBP allein wurde in zwei Proben Puddingpulver mit 0,96 bzw. 0,77 mg/kg der gemäß XXXVI. BfR-Empfehlung gültige Grenzwert von 0,3 mg/kg überschritten.

Gehalte im Lebensmittel, die über den nach VO (EU) 10/2011 gültigen SML für Lebensmittelverpackungen aus Kunststoff liegen, wurden für folgenden Weichmacher gemessen:

- Trimethylpentandiisobutytrat (SML 5 mg/kg Lebensmittel, jedoch nur zur Verwendung bei Einweghandschuhen zugelassen)
8,9 mg/kg in Schokokuchenbackmischung

Die Spitzenreiter bei den übrigen Weichmachern und Kontaminanten, die jedoch unterhalb des Grenzwertes gemäß XXXVI. BfR-Empfehlung (DEHP) oder der zur Bewertung in Analogie herangezogenen SML aus der VO (EU) 10/2011 lagen bzw. gänzlich ohne einen Grenzwert belegt sind, waren die folgenden Lebensmittel:

- Diethylhexylphthalat: Käse einer Spaghettimischung mit 1,0 mg/kg
- Butylbenzylphthalat: Müsli mit 0,03 mg/kg (an Bestimmungsgrenze)
- Diisononylphthalat: feine Backware mit 3,3 mg/kg
- Diethylhexyladipat: Reis mit 0,8 mg/kg
- Acetyltributylcitrat: 1,5 mg/kg Gewürz einer Spaghettimischung
- 2-Phenylmethoxynaphthalin: 0,3 mg/kg Gewürz einer Spaghettimischung
- Bis(2-ethylhexyl)maleat: 0,7 mg/kg Gewürz einer Spaghettimischung

Die Gehalte von Dimethylphthalat, Diethylphthalat, Diethylenglykoldibenzoat und 4-Benzylbiphenyl lagen in den 45 untersuchten Lebensmitteln unterhalb der Nachweisgrenze von 10 ppb.

5.6.4 Photoinitiatoren und Acrylate in trockenen verpackten Lebensmitteln vom Markt

Bei der Belastungsstudie der 45 verpackten Lebensmittel vom Markt kommen als Quelle für Photoinitiatoren und Acrylate sowohl der Recyclingkarton als auch Druckfarbe und eine Kontamination des Lebensmittels während des Verarbeitungsprozesses in Betracht. Die einzelnen Messwerte finden sich in Anlage 8e.

Die Ergebnisse sind grundsätzlich ähnlich jenen, die durch die britische Food Standards Agency (FSA) in ihrem Food Survey Report 03/11 vom Dezember 2011 [6] für kartonverpackte Lebensmittel beschrieben sind.

Wie auch aus dem Entscheidungshilfe-Projekt 09HS007 des BMELV zum Ausmaß der Migration von Druckfarbenbestandteilen sowie aktuellen Untersuchungen im Rahmen der amtlichen Lebensmittelüberwachung bekannt, stellt UV-Druck nicht das dominierende Drucksystem für Kartonverpackungen im Lebensmittelbereich dar. Dementsprechend wurde in der überwiegenden Anzahl der untersuchten Proben keine im lebensmittelrechtlichen Sinne relevante Belastung mit Photoinitiatoren gefunden. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Kartonuntersuchungen war Benzophenon die am häufigsten gefundene und auch mengenmäßig bedeutsamste Kontaminante. Eine Überschreitung des Migrationsgrenzwertes von 600 µg/kg nach der Kunststoff-Verordnung (EU) 10/2011 wurde für keine der 45 Proben festgestellt. Der gemessene Maximalwert betrug 342 µg/kg Lebensmittel.

4-Methylbenzophenon wurde zu maximal 40 µg/kg Lebensmittel nachgewiesen. Dieser Wert liegt oberhalb der toxikologisch abzuleitenden akzeptablen Höchstmenge, jedoch unterhalb der auf Basis einer Managemententscheidung festgelegten summarischen Höchstmenge für u.a. 4-Methylbenzophenon und Benzophenon von 600 µg/kg.

In je einer der hier berichteten Proben wurden je eine der bisher unbewerteten Substanzen 2-(Dimethylamino)-ethylbenzoat, 2,2'-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, N-Methyldiethanolamin (Aminsynergist), Mesitylen-2-carbaldehyd oberhalb 10 µg/kg nachgewiesen. Weitere unbewertete Substanzen, u.a. 1-Hydroxycyclohexyl-phenylketon, wurden verschiedentlich im Lebensmittel nachgewiesen, überschritten jedoch den Wert von 10 µg/kg Lebensmittel nicht. Ein Übergang von Acrylaten aus den Kartonverpackungen in trockene Lebensmittel wurde nicht beobachtet.

5.6.5 Zusammenfassung Ergebnisse Lebensmittel vom Markt

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 eingestufteten 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 (Barrierewirkung) 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).

Viele Lebensmittel waren mit Weichmachern belastet. Die häufigste Belastung der 45 Lebensmittel war Diisobutylphthalat (DiBP): hier lag die mittlere Belastung bei 0,4 mg/kg Lebensmittel (Maximalwert 3 mg/kg), für 27 der 45 Lebensmittel wurde entweder der Grenzwert für den Übergang von 0,3 mg/kg bzw. für die Summe Dibutylphthalat (DBP) + DiBP von 0,3 mg/kg gemäß XXXVI. BfR Empfehlung überschritten. Für DBP und TMPB wurden in 3 der 45 Proben Gehalte gemessen, welche über den für FCM aus Kunststoff geltenden SMLs der VO (EU) 10/2011 lägen. Des Weiteren wurden Belastungen der 45 Lebensmittel mit DEHP, DINP, DEHA, ATBC und DEHM beobachtet, die jedoch alle unterhalb der für Kunststoffe gültigen SML bzw. des gemäß XXXVI. BfR Empfehlung gültigen Grenzwertes (DEHP) lagen. In einer Probe Gewürz wurde 2-Phenylmethoxynaphthalin (0,3 mg/kg) nachgewiesen, wofür kein Grenzwert besteht.

In der überwiegenden Anzahl der untersuchten Proben wurden keine Photoinitiatoren gefunden. Die häufigste und auch mengenmäßig bedeutsamste Kontaminante Benzophenon überschritt in keiner der 45 Proben den SML von 600 µg/kg nach VO (EU) 10/2011 (Maximalwert 342 µg/kg). 4-Methylbenzophenon wurde zu maximal 40 µg/kg nachgewiesen (Managementwert für die Summe von Benzophenon und 4-Methylbenzophenon 600 µg/kg). Zudem wurden 5 bislang nicht bewertete Substanzen über 10 µg/kg im Lebensmittel nachgewiesen (2-(Dimethylamino)-ethylbenzoat, 2,2'-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon, N-Methyldiethanolamin, Mesitylen-2-carbaldehyd).

Ein Belastung der 45 trockenen Lebensmittel mit Acrylaten wurde nicht beobachtet.

5.7 Weitere Daten zur Migration von Mineralöl

5.7.1 Tiefkühl- und Fast Food-Lebensmittel, Umkartons

Die mit den 45 Proben erfassten Typen von Lebensmitteln wurden so ausgewählt, dass sie die Produkte mit hoher Mineralölmigration aus Kartonschachteln abdeckten. Zu anderen Produktgruppen liegen einige Messungen von außerhalb des Projekts vor, welche zu dieser Annahme führten:

- *Tiefkühlpizzen:*
Alle untersuchten Produkte (ca. 10 Proben) befanden sich in einem Kunststoffinnenbeutel. Der Karton bestand weitgehend aus Recyclingfasern. Die MOSH Migration >n-C₁₆ kam nahe an 0,6 mg/kg heran, überschritt den Wert aber in keinem Fall. Polyolefine sind offenbar bei Tiefkühlbedingungen gute Barrieren (Kantonales Labor Zürich, 2010/2011)
- *Tiefgekühlter Fisch in Kartonverpackungen:*
Die meisten untersuchten Packungen enthielten keinen Innenbeutel, bestanden aber aus laminiertem Frischfaserkarton. Solche Kartons waren oft bedruckt mit mineralöhlhaltiger Farbe, was zu einem Mineralölgehalt im Karton führte, welcher jenem eines typischen Recyclingkartons ähnlich war. Die Migration in panierten Fisch (ausgewählt als ungünstiger Fall; 4 Proben) erreichte

2 mg/kg. Eine Probe von tiefgekühltem Spinat direkt in Recyclingkarton ergab keine messbare Migration (< 0,5 mg/kg, Kantonales Labor Zürich, 2010/2011)

- *Frisch zubereitete Pommes Frites aus Fastfood Restaurants in Schälchen aus Recyclingkarton:* Die MOSH-Migration in die drei analysierten Proben überschritt den Wert von 0,6 mg/kg geringfügig (Kantonales Labor Zürich, 2011)
- *Migration aus Transportkartons aus Wellpappe:* Transportkartons, Umkartons oder Trays zur Präsentation im Verkaufsgestell (oft als sekundäre Verpackung bezeichnet) bestehen meistens aus Wellpappe, bei kleineren Gebinden auch aus grauem, einfachem Karton. In manchen Proben wurde Migration aus diesen Materialien vermutet, war aber nicht rückverfolgbar. Solche Migration aus Transportkartons konnte jedoch für experimentelle, aber industriell hergestellte Verpackungen von feinen Nudeln (Taglioline) untersucht werden [34]. Sie waren in Schachteln aus Frischfaserkarton verpackt und mit einer Polyethylenfolie umhüllt; 10 derartige Packungen wurden in einer Transportschachtel aus Wellpappe gelagert und transportiert. 65 Tage nach der Produktion (etwa 10 % der deklarierten Haltbarkeit) erreichte die Migration in den beiden untersten und obersten Schachteln 6,5 mg/kg; in den mittleren erreichte sie 0,9 mg/kg. Dieses Fallbeispiel zeigt, dass die Migration aus Umverpackungen in Produkte in Kartonschachteln oder Kunststoffbeuteln auch 10 mg/kg erreichen könnte.

5.7.2 Heißabfüllung fettiger Lebensmittel: Pizzen aus Hauslieferungen

Pizzen „auf die Hand“ oder im Hauslieferdienst werden normalerweise in Schachteln aus Wellpappe verpackt, die weitgehend aus Recyclingfasern bestehen. Die Verweildauer der Pizzen in diesen Schachteln ist kurz, aber die Temperatur relativ hoch.

Die Migration ist stark abhängig von der Verweildauer in der Schachtel und der Temperatur, also den Bedingungen in möglichen Verwendungsszenarien. Lieferdienste verwenden oft Warmhalteöfen, aber auch gestapelte Schachteln halten die Wärme über längere Zeiten. Die Dauer von etwa einer Stunde vom Moment der Verpackung der frischen Pizza bis der Kurier sie mitnimmt, anliefert und bis die Pizza konsumiert wird dürfte gängig sein, 2 Stunden einem ungünstigen Extremfall entsprechen.

Die Migration wurde für artgleiche Pizzen (Margherita) aus drei Pizzerien mit verschiedenen Kartonschachteln untersucht. Eine normal in Karton verpackte Pizza mit zusätzlicher Aluminiumfolie um die Kartonschachtel herum wurde abgeholt, was rund 15 min dauerte, und in einem Ofen bei 60 °C gehalten. Zu verschiedenen Zeitpunkten wurde eine Schnitte entnommen, homogenisiert und analysiert.

Zum Vergleich wurde eine artgleiche Pizza sofort nach der Zubereitung in Aluminiumfolie verpackt und im Labor auf MOSH und MOAH untersucht, die vor der Verpackung in Karton anwesend waren. Alle drei als Proben erhobenen Pizzen enthielten namhafte Mengen davon, jedoch zum größeren Teil in einem Bereich höherer Molekularmassen als er für Migration aus der Verpackung typisch ist.

Abbildung 78 zeigt oben das HPLC-GC-FID-Chromatogramm der MOSH aus dem Kartonextrakt der Probe 1. Die Konzentration der MOSH C₁₀₋₁₆ betrug 2 mg/kg; jene der MOSH C₁₆₋₂₄ 130 mg/kg). Für alle

drei Proben ergaben die Chromatogramme aus dem bedruckten Bereich im Vergleich mit dem unbedruckten Karton keine Anhaltspunkte für eine Bedruckung mit mineralöhlhaltigen Farben (normalerweise wird Flexodruck mit wasserbasierten Farben eingesetzt).

Unter dem Chromatogramm des Kartonextrakts zeigt Abbildung 78 das MOSH-Chromatogramm der sofort in Aluminiumfolie verpackten Pizza 1, die keinen Kontakt mit der Kartonschachtel hatte. Die Gruppe der großen Signale im Bereich von $n\text{-C}_{18}$ stammt aus Milch (bzw. dem Mozzarella). Anschließend wird ein Sockel von MOSH beobachtet, der über $n\text{-C}_{45}$ hinaus reicht und von keiner relevanten Menge MOAH begleitet wurde (nicht abgebildet). Im niedrigeren molekularen Bereich (etwa C_{18} bis C_{27}) entsprechen diese MOSH den in Mehlen oft beobachteten Weißölen, darüber den Mineralölen aus der Umwelt (z.B. Schmierölen, allerdings nach partiellem Abbau in der Atmosphäre, insbesondere der MOAH).

Das unterste Chromatogramm stammt von Pizza 1 aus der Kartonschachtel nach 2 h im Ofen bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die früh und spät eluierten Substanz-Signale entsprechen weitgehend jenen der ursprünglichen Pizza, doch bei etwa $n\text{-C}_{15}$ steigt ein Peakhaufen an, der erst bei etwa $n\text{-C}_{23}$ auf das Niveau der Pizza ohne Migration aus Karton zurückfällt. Diese Verteilung ist typisch für beginnende Migration – nach längerer Zeit würde der Bereich gegen größere Molekularmassen ausgeweitet. Dieses Migrat wurde durch entsprechende MOAH (einschließlich DIPN) begleitet.

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie
„Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

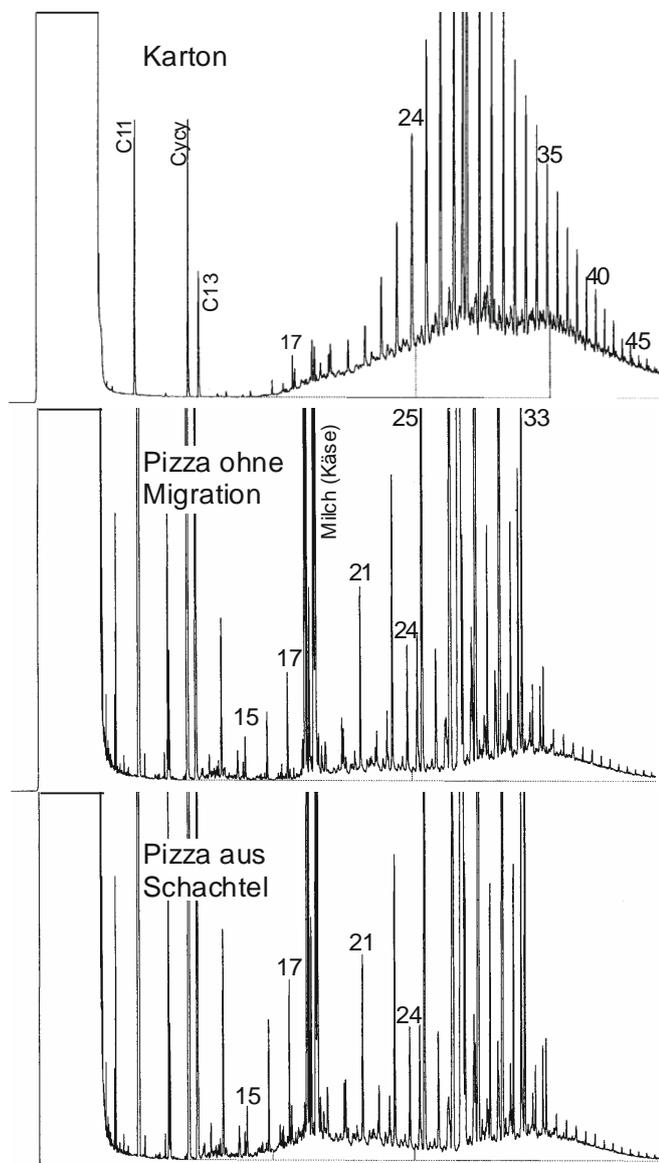


Abbildung 78: MOSH-Chromatogramme zu Pizza 1 eines Hauslieferdienstes: Karton, Pizza ohne Kontakt mit Kartonschachtel und Pizza aus dem Karton nach 2 h in einem Ofen bei 60 °C.

Die MOSH- und MOAH-Gehalte der drei Pizzakartons sind in Tabelle 52 gelistet. Sie liegen im Bereich der normalerweise in Wellpappen gemessenen Konzentrationen [9] (die etwas tiefer sind als im flachen Recyclingkarton).

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie
 „Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

Tabelle 52 MOSH- und MOAH- Gehalte in den Pizza-Kartons

	MOSH (mg/kg)			MOAH (mg/kg)
	10-16	16-24	24-35	10-24
Pizza 1	2	130	400	38
Pizza 2	3	120	240	25
Pizza 3	3	210	620	35

Die quantitativen Daten zu den MOSH- und MOAH-Gehalten in den drei untersuchten Pizzen sind in Tabelle 53 zusammengefasst. Die Werte zum Zeitpunkt 0 stammen von den Pizzen ohne Kontakt mit der Kartonschachtel, erfassen also andere Verunreinigung als jene aus der Migration. Die Werte nach 15 min wurden in den Pizzen gemessen, die eben das Labor erreichten. Für die später analysierten Proben wurden Pizzen aus dem Ofen entnommen.

Der Anstieg der MOSH Konzentrationen im Bereich C_{16-24} war bereits nach 15 min deutlich messbar und lag in 2 von 3 Proben über den 0,6 mg/kg aus dem JECFA-ADI, blieb aber in einem Bereich ähnlicher Größenordnung wie die bereits vorher vorliegende Verunreinigung (wenn auch mit einer etwas anderen Molekularmassenverteilung).

Die MOAH-Gehalte der Pizzen ohne Kartonkontakt lagen bei Pizza 1 nahe der Nachweisgrenze (etwa 0,2 mg/kg), bei den Pizzen 2 und 3 darunter. Die gemessenen MOAH-Gehalte in den Pizzen aus den Schachteln stammten also weitgehend oder ausschließlich aus der Migration. Bereits nach 15 min betrug die Migration etwa 0,3 mg/kg.

Die Zunahme der MOSH-Konzentration während der Lagerung bei 60 °C ist in Abbildung 79. dargestellt. Dazu wurden die schon vor der Verpackung vorhandenen Verunreinigungen von den Werten mit Migration subtrahiert. Nach einem schnellen Anstieg während der ersten 15 min (mit anfänglich einer Temperatur nahe 100 °C, dann einem nicht kontrolliertem Temperaturabfall) stiegen die Werte während der folgenden Stunde im Mittel nur noch um 67 %. 75 min nach der Herstellung lagen die MOSH-Migrationen zwischen 0,5 und 2,5 mg/kg. Der schnelle anfängliche Anstieg und die weit langsamere Fortsetzung relativieren die Bedeutung der Frage, ob zur Abbildung der Realität eine Lagerung von 30 oder 90 min herangezogen werden soll.

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie
 „Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

Tabelle 53 MOSH-, MOAH- und DIPN-Gehalte (mg/kg) in den Pizzen

Kontakt (min)	MOSH				MOAH	DIPN
	C10-16	C16-24	Σ C10-24	>C24	C10-24	
Pizza 1						
0	0,2	0,8	0,9	2,3	0,2	0,0
15	0,2	0,9	1,2	2,0	0,5	0,0
135	0,3	1,3	1,6	2,1	0,8	0,1
195	0,3	1,7	2,0	2,3	0,8	0,2
255	0,4	1,8	2,2	2,3	0,7	0,3
Pizza 2						
0	0,7	1,7	2,5	2,1	<0,2	0,0
15	0,4	3,7	4,1	1,7	0,5	0,2
75	0,8	4,2	5,0	2,4	0,9	0,5
135	0,9	4,8	5,7	3,7	1,0	0,5
195	0,9	5,0	5,9	2,6	1,0	0,6
255	0,7	4,9	5,6	4,9	1,0	0,6
Pizza 3						
0	0,2	1,1	1,3	2,4	<0,1	0,0
15	0,4	1,8	2,3	2,0	0,3	0,3
75	0,5	2,2	2,8	2,0	0,7	0,4
135	0,5	2,7	3,2	2,2	0,7	0,7
195	0,6	3,0	3,7	2,0	0,6	0,5
255	0,7	3,5	4,2	2,2	0,9	0,8

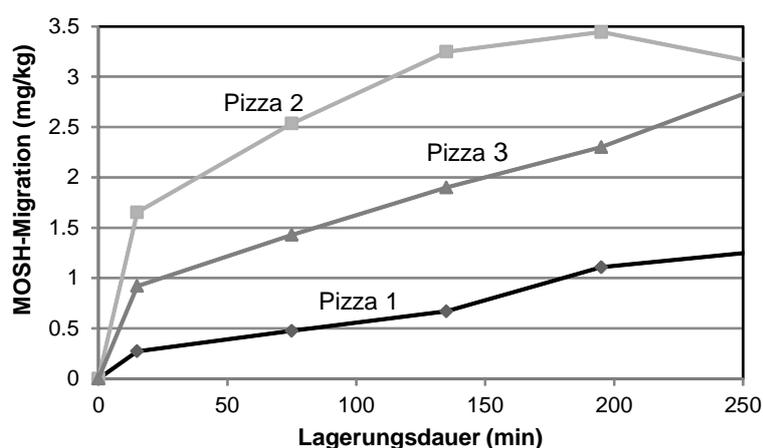


Abbildung 79 Migration der MOSH in die in einem Ofen bei 60 °C gehaltenen Pizzen in Kartonschachteln aus Wellpappe im Verlauf einer Lagerung

Pizzen können durch auslaufendes Fett/Öl benetzenden Kontakt mit dem Karton herstellen. Bei den untersuchten Proben wurden im Karton unter der Pizza einige größere Fettflecken festgestellt. Nach 2 h bei 60 °C wurde von der Pizza 3 eine größere Zone mit fettigem Kartonkontakt mit einer anderen ohne solchen verglichen. Wie die Tabelle 54 zeigt, waren keine signifikanten Unterschiede zu beobachten. Die Migration mit fettigem Kontakt schienen sogar leicht tiefer zu liegen. Dies könnte damit erklärt werden, dass das auslaufende Öl zuerst einmal MOSH und MOAH tiefer in den Karton trug und die anschließenden 2 h nicht genügte, um die MOSH und MOAH durch Diffusion zurück in die Pizza zu transferieren.

Tabelle 54 MOSH- und MOAH-Migration (mg/kg) in Pizza 3 für eine Stelle mit fettigem Kontakt im Vergleich zu trockenem Kontakt.

Pizza	MOSH			MOAH	DIPN
	C10-16 mg/kg	C16-24 mg/kg	C24-35 mg/kg	C10-24 mg/kg	mg/kg
Fettiger Kontakt	0,55	2,5	3,1	0,6	0,5
Trockener Kontakt	0,51	2,7	3,2	0,7	0,7

Diese Daten zeigen, dass Pizzen in Recyclingkartons für Take away oder Hauslieferdienst Mineralöl in Mengen aufnehmen, welche die 0,6 mg/kg klar überschreiten, aber auch, dass Verunreinigungen aus anderen Quellen in einer ähnlichen Größenordnung liegen. Die Migration ist deutlich geringer als jene in längerfristig bei Raumtemperatur in Recyclingkarton gelagerten Produkte.

5.7.3 Wurstwaren im Direktkontakt mit Recyclingpapieren

Insgesamt 6 Proben von mit einer PE-Folie beschichteten (PE), außen bedruckten Fleischerpapieren sowie Portionen der darin verpackten Lebensmittel wurden hinsichtlich des Gehaltes an MOSH und MOAH untersucht. Dabei wurde wie folgt vorgegangen:

In sächsischen Fleischereien wurden jeweils das Verpackungsmaterial separat sowie darin eingepackte Wursterzeugnisse in Portionsgrößen von ca. 50 g beprobt. Die Wursterzeugnisse wurden für 3 Tage im Packpapier eingeschlagen und im Kühlschrank (6°C) belassen, anschließend vom Packmaterial getrennt und bis zur Untersuchung bei -18 °C gelagert. Das Packmaterial wurde als Verbund extrahiert. In den MOSH-Gehalten sind dementsprechend Anteile von POSH aus der Polyolefinfolie mit erfasst. Die Ergebnisse sind in Tabelle 55 dargestellt.

Tabelle 55 Untersuchung von Packmaterial und Wursterzeugnissen auf Mineralölbestandteile.

Bez.	Probe	MOSH/POSH			MOAH	DIPN
		C10-16 mg/kg	C16-24 mg/kg	C24-35 mg/kg	>C10 mg/kg	mg/kg
A	Packpapier (Druck / Recyclingpapier/ PE	29	82	56	21	3
A	Jagdwurst	<0,5	<1	<0,5	<1	<0,1
C	Packpapier (Druck / Recyclingpapier/ PE	36	164	146	19	19
C	Speck	3,1	3,2	0,7	4,5	0,6
D	Packpapier (Druck / Recyclingpapier/ PE	27	101	130	14	3
D	Salami	<0,5	<1	<0,5	<1	<0,1
E	Packpapier (Druck / Recyclingpapier/ PE	23	95	61	19	5
E	Speck	0,7	1	<0,5	<1	<0,1
G	Packpapier (Druck / Recyclingpapier/ PE	26	84	32	18	5
G	Jagdwurst, unverpackt	<0,5	<1	<0,5	<1	<0,1
G	Jagdwurst, verpackt	<0,5	<1	<1	<1	<0,1
H	Packpapier (Druck / Recyclingpapier/ PE	28	133	72	22	12
H	Schinken, unverpackt	<0,5	<1	<0,5	<1	<0,1
H	Schinken, verpackt	<0,5	<1	<0,5	<1	<0,1

Sämtliche Packpapiere wurden im UV-Screening als Recyclingmaterial erkannt. Die Belastung der Verbundmaterialien mit Mineralölbestandteilen ist im Vergleich mit Recyclingkartons zusammenfassend als moderat einzuschätzen. Der maximale Gehalt an MOAH betrug 22 mg/kg. In lediglich 2 Fällen (G Jagdwurst, H Schinken) lagen neben der verpackten Wurst auch unverpackte Proben als Kontrollwerte vor. In beiden Fällen sowie bei einer weiteren Jagdwurstprobe (A) und bei Salami (D) waren keine Mineralölübergänge auf das verpackte Lebensmittel nachweisbar. Daraus kann geschlossen werden, dass für Wurstaufschnitt im Direktkontakt mit derartigem PE-beschichtetem Packpapier Mineralölübergänge während haushaltsüblicher Lagerung unter Kühlbedingungen nicht in erheblichem Umfang stattfinden.

Abweichende Ergebnisse wurden für verpackten Speck erhalten. Bei beiden Proben waren MOSH nachweisbar, bei einer darüber hinaus MOAH und DIPN. Aufgrund des höheren Fettgehaltes von Speck erscheint es plausibel, dass im Gegensatz zu Wurstaufschnitt nachweisbare Mineralölübergänge stattfinden. Allerdings ist aufgrund des Fehlens von unverpackten Kontrollproben sowie der prinzipiellen Möglichkeit eines Eintrags von MOSH-/MOAH-ähnlichen Verbindungen über den Räucherprozess der Beitrag der Migration zur Gesamtbelastung der Speckproben nur schwierig einzuschätzen. Der bei Probe C festgestellte Übergang von DIPN weist aber darauf hin, dass zumindest für das Lebensmittel Speck Mineralölübergänge unter den geprüften Bedingungen grundsätzlich stattfinden können.

5.8 Risikoabschätzung

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

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 Migration 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.

5.8.2 Weichmacher

DBP und DEHP dürfen gemäß VO (EG) Nr. 10/2011 als Additive in Lebensmittelbedarfsgegenständen aus Kunststoff verwendet werden. Für DBP ist hier ein SML von 0,3 mg/kg, für DEHP von 1,5 mg/kg festgelegt. Die XXXVI. Empfehlung des BfR postuliert für diese Substanzen dieselben Gehalte als Migrationsgrenzwerte für Papier/Pappe aus Recyclingfaser sowie zusätzlich für DiBP 0,3 mg/kg bzw. für die Summe aus DBP und DiBP 0,3 mg/kg. Die Migration von DBP und DiBP aus Recyclingkarton kann bereits ohne Berücksichtigung von zusätzlichen Kontaminationen durch Druckfarbe, Klebstoff etc. die Grenzwerte überschreiten. Durch eine Grundbelastung der Lebensmittel mit DEHP (Paniermehl) wurde der SML bzw. Migrationsrichtwert z.T. bereits zu etwa 25 % ausgeschöpft.

5.8.3 Bestandteile von Thermopapieren: 2-Phenylmethoxynaphthalin

Ein signifikanter Übergang von 2-Phenylmethoxynaphthalin aus Recyclingkartons konnte in definierten Lagerversuchen nicht beobachtet werden: vereinzelt nachgewiesene Spuren bewegten sich am Rande der Bestimmungsgrenze. Jedoch zeigten einzelne in Karton verpackte Lebensmittel vom Markt eine Belastung mit dieser Substanz in Höhe von bis zu 0,3 mg/kg. Als Reinstoff ist 2-(Phenylmethoxy)naphthalin als Nervengift einzustufen [35]; Risikobewertungen zu Gehalten in Lebensmitteln sind nicht bekannt.

5.8.4 Mineralöl MOSH/MOAH

In den 45 Lebensmittelproben vom Markt betrug die mittlere MOSH-Migration im vom BfR als besonders kritisch eingestuften Molekularmassenbereich über $n-C_{16}$ 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 si-

cher diskutierten Grenzwerten sind diese hohe Migrationen. offiziellen Bewertung sind dies hohe Migrationen.

Gewisse (nicht identifizierte) gesättigte Kohlenwasserstoffe aus Mineralöl (MOSH) im Bereich der Molekularmassen von etwa C_{16} bis C_{35} werden vom Körper aufgenommen, in mehreren Organen akkumuliert und können zu Mikrogranulomen führen. Eine toxikologische Beurteilung der EFSA wird für Ende Mai 2012 erwartet.

Es ist davon auszugehen, dass die MOAH überwiegend aus alkylierten mono- und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen auch krebserzeugende Substanzen enthalten. Die in Recyclingkartons gefundenen MOAH sind meistens teilhydriert, d.h. enthalten aromatische und gesättigte Ringe nebeneinander. Für diese Gemische liegen keine toxikologischen Studien vor. Deshalb ist es dem BfR derzeit nicht möglich, eine Risikoabschätzung für MOAH vorzunehmen. Grundsätzlich sind solche Kontaminationen von Lebensmitteln unerwünscht.

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.

5.8.5 Photoinitiatoren und weitere Druckfarbenbestandteile aus Recyclingkartons

Hinsichtlich der auf Lebensmittel übergehenden Substanzen wie auch der Stoffmenge besteht eine gute Übereinstimmung zu den Daten des FSA-Survey [6]. In der 45 bzw. 119-Lebensmittel-Studie wie auch dem FSA-Survey wurde nicht zwischen den Quellen Recyclingkarton und Druckfarbe unterschieden. Deutliche Unterschiede zeigen sich zu den Ergebnissen des Entscheidungshilfe-Projekts 09HS007 des BMELV zum Ausmaß der Migration von Druckfarbenbestandteilen. Dies liegt in der dort deutlich anders fokussierten Probenauswahl begründet (Einbeziehung von Kunststoffverpackungen, Direktkontakt mit feuchten und fettenden Lebensmitteln).

Grundsätzlich korrelieren die zahlreichen Daten der vorliegenden Studie zu Stoffübergängen von niedermolekularen, leichtflüchtigen Photoinitiatoren im unteren ppb-Bereich allerdings gut mit den Bestimmungen in den Kartonproben aus den verschiedenen Recyclingfabriken. Insbesondere bei den Produkten ohne Barrierschicht wären bei Verwendung von UV-Druckfarben basierend auf den bisherigen Erfahrungen weitaus höhere Stoffübergänge zu erwarten gewesen. Dies weist insofern darauf hin, dass der Recyclingkarton die Quelle für die wiederholt zu beobachtenden Kontaminationen im unteren ppb-Bereich ist.

Ein Risiko für den Verbraucher ist auf Basis der vorliegenden Daten und unter Annahme einer Relevanzschwelle für nicht bewertete Substanzen von 10 ppb nicht zu erkennen.

Bezugnehmend auf den aktuell vorliegenden Entwurf einer nationalen Druckfarben-Verordnung ist darauf hinzuweisen, dass bei der Untersuchung verpackter Lebensmittel eine Differenzierung festgestellter Kontaminationen nach Herkunft der Belastung schwierig ist. Zudem stellt sich die Frage der rechtlichen

Bewertung von Stoffübergängen unbewerteter Photoinitiatoren > 10 µg/kg Lebensmittel aus Recyclingkarton.

5.8.6 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Zahlreiche polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind krebserzeugende Substanzen, sie werden deshalb den CMR-Stoffen (krebserzeugend, erbgutverändernd oder fortpflanzungsgefährdend) zugeordnet. Bei den PAK handelt es sich in der Regel um ein Substanzgemisch aus mehr als hundert Einzelkomponenten.

In der Industrieguideline für Papier und Karton im Lebensmittelkontakt des Europäischen Papier- und Karton-Lebensmittelverpackungsverbandes [36] ist ein Gehalt von < 10 µg/kg für die Migration der Summe von gelisteten PAKs in Lebensmittel gefordert. Ein Verweis, welche Stoffe in der Liste geführt werden, fehlt jedoch. In der EFSA-Risikoabschätzung [25] sind die in dem Versuch identifizierten EPA-PAK wie Phenanthren, Fluoranthren, Fluoren und Pyren entweder als nicht genotoxisch bewertet worden, oder die vorliegende Datenmenge reicht nicht aus um eine geeignete Einschätzung vorzunehmen.

Die Landesanstalt für Umwelt, Messung und Naturschutz, Baden-Württemberg hat auf ihrer Homepage [26] eine Literaturzusammenstellung zur Bewertung mit Hilfe von Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) online gestellt. Diese TEF gelten jedoch nicht für Substanzgemische. Für Phenanthren wird ein TEF von 0 bis 0,1 in Bezug auf Benzo[a]pyren vorgeschlagen.

Keiner der in der Verpackung der Lagerversuche enthaltenen Stoffe wird jedoch als nachgewiesen genotoxisch eingestuft wie dies etwa bei Benzo[a]pyren der Fall ist und keiner gehörte zu den von der EFSA (2008) [16] als genotoxisch eingeschätzten PAK (Benzo[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthren, Benzo[j]fluoranthren, Benzo[k]fluoranthren, Benzo[ghi]perylen, Benzo[a]pyren, Chrysen, Cyclopenta[cd]pyren, Dibenzo[a,h]anthracen, Dibenzo[a,e]pyren, Dibenzo[a,h]pyren, Dibenzo[a,i]pyren, Dibenzo[a,l]pyren, Indeno[1,2,3-cd]pyren und 5-methylchrysen). Von den in der Verordnung 835/2011/EC [37] genannten 4 PAK (Benzo(a)pyren, Benzo(a)anthracen, Benzo(b)fluoranthren und Chrysen) war keines weder in den Kartonproben noch in den Haferflocken nachweisbar.

Ein Übergang, der zu einem Gehalt von mehr als 50 µg EPA-PAK in einem kg Lebensmittel führt, sollte jedoch kritisch hinterfragt werden, zumal die Verpackungen nicht die einzige Expositionsquelle für PAK beim Menschen darstellen. Daher sollte eine Aufklärung der Kontaminationsquelle beim Faltschachtelhersteller erfolgen.

5.8.7 Optische Aufheller

Bei der Lagerung trockener Lebensmittel in Recyclingkartons ist ein Übergang von optischen Aufhellern aufgrund ihrer zwitterionischen Struktur und ihrem hohen Molekulargewicht über die Gasphase nicht zu erwarten. Dies gilt zumindest für die Di-, Tetra- und Hexasulfonsäurestilbene, die den Hauptanteil der optischen Aufheller in den Recyclingproben ausmachen. Die Identität der nicht identifizierten Aufheller sollte aufgeklärt werden. Bei Kontakt mit feuchten und/oder fettigen Lebensmitteln konnte in zu diesem Projekt ergänzend durchgeführten Versuchen ein Übergang von optischen Aufhellern nachgewiesen

werden. Daher sollte sichergestellt werden, dass diese Substanzen keine genotoxischen Eigenschaften aufweisen.

5.8.8 Bisphenol A

An ausgewählten Lebensmittelproben der Lagerversuche konnte gezeigt werden, dass ein Gasphasenübergang von Bisphenol A auf in Karton verpackte trockene Lebensmittel nicht stattfindet (NWG: 1 µg/kg Lebensmittel). Da der TDI für Bisphenol A bei 3 mg/60 kg Person/d liegt [27], ist unterhalb der erreichten Nachweisgrenze von 1 µg/kg Lebensmittel von keiner gesundheitlichen Gefährdung durch Verpackungsmaterialien aus Altpapier auszugehen. Bei Kontakt mit feuchten und/oder fettigen Lebensmitteln konnte in zu diesem Projekt ergänzend durchgeführten Versuchen ein Übergang von Bisphenol A z.B. aus Küchenpapieren auf daraufgelegte Lebensmittel nachgewiesen werden, die allerdings ebenfalls weit unterhalb des TDIs liegen.

6 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

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

6.1 Substanzen in Papierrecyclaten

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.

Zusätzlich zu der Analytik auf bekannte Kontaminanten wurde anhand einiger Recyclingkartonproben versucht, ein möglichst umfassendes Screening auf potentiell migrierfähige Substanzen aufzubauen. Knapp zwei Drittel der 332 mittels HPLC x GC-FID und HPLC x GC x GC-MS-Analytik detektierten Substanzen konnten mit Hilfe verschiedener MS-Datenbanken mit guter Sicherheit identifiziert werden. Die Identifikation von Substanzen wurde auf jene beschränkt, welche im Karton mindestens eine Konzentration von 0,1 mg/kg erreichten, da diese bei hoher Migration im Lebensmittel die in der Projektvorlage angenommene Grenze der Relevanz von 10 µg/kg überschreiten könnten. Einige davon sind Stoffe aus den natürlichen Rohfasern, doch der überwiegende Anteil des migrierfähigen Materials stammt aus Chemikalien, welche zur Herstellung der für das Recycling eingesetzten Papiere und Kartons verwendet wurden.

Die Analysen zeigten auch, dass keine bisher unbeachtete Substanz 10 mg/kg im Karton überschritt. Eine Verringerung der Migration durch eine Barriere um einen Faktor 100 könnte alle identifizierten und potentiell migrierenden Substanzen unter einen Übergang von 10 µg/kg Lebensmittel bringen. Es wurden im Screening keine CMR-Substanzen nachgewiesen, die nicht schon vorher bekannt gewesen wären (z.B. DBP, DEHP) und auch keine mit einer bekannten Toxizität, die akuten Handlungsbedarf erfordern würde.

Die Peakmuster der Extrakte von Kartons verschiedener Recyclingfabriken waren zwar ähnlich, aber es kann nicht ausgeschlossen werden, dass weitere und immer wieder neue migrierfähige Substanzen auftreten. Die Funde von neuen Weichmachern wie DEGB aus der ‚Benzoflex‘-Gruppe, die unter anderem in Klebstoffen (wohl als Ersatz für die Phthalate DBP und DiBP) verwendet werden, bestätigen die laufende Veränderung des Kontaminantenmusters in Recyclingfasern. Eine wirksame Kontrolle oder Überwachung scheint unmöglich, da keine Informationen über die Verwendung von Stoffen vorliegen.

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

Im Projekt wurden Proben in verschiedenen Recyclingfabriken bei verschiedenen Prozessschritten gezogen, um eine mögliche Reinigungswirkung feststellen zu können.

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.

Eine Abreicherung von Kontaminanten zeigt der Vergleich von Karton und Rohstoffproben. Hier kommt zu den Behandlungen im Recyclingprozess noch die Trocknung bei der Papier- und Kartonherstellung hinzu: So machte z.B. Naphthalin in den Rohstoffproben noch einen signifikanten Anteil der EPA PAK aus, während es aufgrund seiner Flüchtigkeit in den Kartonproben nicht mehr nachweisbar war.

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

Der Gasphasenübergang flüchtiger Kontaminanten aus dem Recyclingkarton in trockene, über längere Zeit bei Raumtemperatur gelagerte Lebensmittel kann über 70 % betragen. Er hängt vor allem von den übergehenden Substanzen ab, weniger vom aufnehmenden Lebensmittel.

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.

Die übergehenden Substanzen müssen eine gewisse Flüchtigkeit aufweisen. Beim Gasphasenübergang der MOSH und MOAH war die Grenze bei etwa $n\text{-C}_{24}$ erreicht. Die Übertragbarkeit von den gut untersuchten MOSH auf andere Kontaminanten ist allerdings schwierig: So weist Bisphenol A einen Siedepunkt von etwa 401 °C auf (Dampfdruck: $5,3 \times 10^{-7}$ Torr) und wird gaschromatographisch klar vor $n\text{-C}_{24}$ eluiert, aber eine Migration aus Karton auf Lebensmittel ist nicht nachweisbar. Dagegen war ein Übergang von Pyren mit einem Siedepunkt von 404 °C (Dampfdruck: $2,3 \times 10^{-6}$ Torr) in Lebensmittel nach-

weisbar. Allerdings lagen die Übergänge der EPA-PAK mit knapp 30 % deutlich unter jenen von MOSH und MOAH. Tabellierte Siedepunkte und Dampfdrücke wie auch das Elutionsverhalten in der GC lassen demnach nicht direkt auch das Gasphasenübergangsverhalten von Papier oder Karton auf Lebensmittel schließen. Daher ist davon auszugehen, dass Dampfdruck und Wechselwirkungen mit der Karton-/ Papiermatrix (Holzbasis, Pigmente, Nassverfestiger, Bindemittel, Feuchtigkeitsgehalt etc.) sowie der Lebensmittelmatrix einen Übergang von Substanzen beeinflussen.

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

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

- Polyethylen-Folien sind keine Barrieren: sie verlangsamten 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 Lagerversuch, 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 Barriewirkung 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.

6.5 Simulation mit Tenax

Im Versuch unter kontrollierten Lagerungsbedingungen über 9 Monate wurden die realen Migrationen mit Ergebnissen aus Simulationen mit Tenax analog der zukünftig in der Kunststoffverordnung 10/2011 festgelegten Bedingung (60 °C, 10 Tage) bzw. der derzeit gültigen Bedingung 10 d 40°C verglichen.

Die Simulation der MOSH/MOAH Übergänge ergab keine brauchbare Ergebnisse: Der Übergang reichte über C38 hinaus, während er in der Realität normalerweise bei Raumtemperatur nur bis etwa C24 namhaft ist. Aber auch wenn der Anteil >C24 nicht mitgemessen wurde lagen die Werte viel zu hoch:

- Tenax ist ein viel stärkeres Adsorbens als reale Lebensmittel, wie durch den Vergleich mit Maisgrieß nachgewiesen wurde.
- Der Effekt der Absorption von Kohlenwasserstoffen in die Polyolefinfolie (Senkenwirkung) wird verkannt.
- Die Verlangsamung der Migration durch einen Innenbeutel wurde nicht sichtbar, was bei der Polypropylenfolie bis zu einem um einen Faktor 47 überhöhten Wert führte.
- Die untersuchte Polypropylen-Folie verlor ihre Barriereigenschaften schon unter 40 °C. Die Beschleunigung der Migrationsprozesse durch Temperaturerhöhung (10 Tage 60 °C) führt also zu falschen Ergebnissen.

Für die Migration von Mineralöl ist eine Abschätzung basierend auf der Annahme eines 70 % Übergangs der Kohlenwasserstoffe bis n-C₂₄ sowie der Berücksichtigung der Wirkung von Innenbeuteln als Senke und als kinetische Barriere zielführender (siehe 5.4.2).

Dagegen konnte gezeigt werden, dass die reale Migration von Photoinitiatoren (siehe 5.4.5) und primären aromatischen Aminen (siehe 5.5) in Lebensmittel größer war als die 10 tägige Simulation mit Tenax bei 40 °C ergab.

6.6 Handlungsbedarf und Ausblick

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 potentiell 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 Analogie 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 Lagerversuche 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/dm² auf einzelne Prüflebensmittel gefunden. Daher sollte in Erfahrung gebracht werden, ob eine Genotoxizität dieser Substanzen ausgeschlossen werden kann.

7 Zusammenfassung

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 unvermeidbare 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 Holzinhaltstoffen 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 realistischerweise 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 (Barrierenwirkung) 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.

8 Gegenüberstellung der geplanten zu den erreichten Zielen

Im Folgenden werden die einzelnen, ursprünglich geplanten Ziele - gegliedert gemäß dem Meilensteinplan - dargelegt und die jeweiligen tatsächlich erreichten Ziele gegenübergestellt.

Tabelle 56 Gegenüberstellung geplante und erreichte Ziele des EH-Projektes

Geplante Ziele	Erreichte Ziele
Literaturrecherche	Die Literaturrecherche wurde mittels SciFinder durchgeführt. Es ergaben sich keine neuen Erkenntnisse, welche für den Gegenstand des Projektes als relevant erachtet wurden.
Auswahl der individuellen Proben und der korrespondierenden Unternehmen	Bei Betriebskontrollen in Baden-Württemberg und Betriebsbesichtigungen in Rheinland-Pfalz und Nordrhein-Westfalen von vier Karton- und drei Faltschachtelherstellern wurden verschiedene Qualitäten an unbedruckten Recycling- und Frischfaserkartons erhoben. Die Hersteller zeigten sich dabei insgesamt sehr kooperativ. Betriebsbegehungen in Kartonfabriken zur Entnahme von Prozessproben fanden in offener, ziel- und sachorientierter Atmosphäre statt und wurden von den Herstellern aktiv durch Information der Projektnehmer über die Prozessabläufe und geeignete Probenahmestellen im Prozesslauf unterstützt. Bei der Auswahl von Ausgangsstoffen für das Recycling konnte die gesamte Bandbreite an Rohstoffen erfasst werden.
Bezug von Lebensmittelproben für Lagerversuche	Ein großer industrieller Lebensmittelhersteller zeigte sich bei der Durchführung der Lagerversuche Ende 2010 sehr kooperativ und unterstützte das Projekt hier aktiv durch Bereitstellung des Technikums und Personal vor Ort. Lebensmittel für diese Lagerversuche konnten von einer regionalen Mühle bezogen werden.
Lebensmittelproben vom Markt	Im April 2010 wurden in ausgewählten Filialen von Einzelhandelsketten im Raum Stuttgart, die als repräsentativ für den deutschen Einzelhandel gelten können, 119 Lebensmittel (je vier einer Charge) erhoben, welche in Karton verpackt und bei Raumtemperatur angeboten wurden. Die Proben wurden bis zum Ende des MHD bzw. August 2011 gelagert. 45 dieser Proben sind Teil des Projektes.
Aufbau der Analytik: Anpassung der analytischen Trennverfahren und Durchführung der Screening- und spezifischen	Es wurde sowohl die Screeninganalytik mittels GC/MS-ToF, GC-MS (nach Silylierung), LC-GC und GCxGC-MS als auch die Target-Analytik mittels GC-ToF-MS, GC-MS, HPLC-FLD, HPLC-DAD, LC-

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie

„Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

Geplante Ziele	Erreichte Ziele
Analytik	MS/MS, LC-GC, AAS, ICP-MS an die Matrices der sehr verschiedenartigen Proben (Papier, Karton, Pulpen, Kunststoffolien, Prozesschemikalien, Lebensmittel) und die erforderlichen Nachweisgrenzen angepasst und die Analytik durchgeführt.
Überblick über Ausmaß und Anzahl der relevanten Stoffe aus Recyclingmaterialien, Identifikationen kritischer Stoffe bzw. Stoffklassen	Ein Überblick über das Ausmaß und die Anzahl der relevanten Kontaminanten und Kontaminationsquellen im Papierrecycling wurde erarbeitet. Es wurden 250 Substanzen mit einer für die Migration in trockene Lebensmittel möglicherweise genügenden Flüchtigkeit und Konzentration, welche 100 µg/kg im Karton überschreiten und deswegen zu über 10 µg/kg ins Lebensmittel migrieren könnten. Als kritische Stoffe und Stoffklassen wurden insbesondere Mineralöle (MOSH, MOAH), Phthalsäureester und andere Druckfarbenbestandteile identifiziert. Einzelne Belastungsspitzen bei verschiedenen Proben wurden z.B. für PAK, Bisphenol A, 2-Phenylmethoxynaphthalin, DIPN, Diethylenglykoldibenzoat beobachtet.
Simulationsexperimente mit Lebensmitteln und Simulanzen	Es wurden für die als relevant erkannten Parameter Migrationsversuche mit Tenax sowie mit modellhaft ausgewählten Lebensmitteln durchgeführt.
Bestimmung relevanter Kontaminanten in Lebensmitteln (Marktproben)	Die 45 Lebensmittel vom Markt wurden auf die als relevant erkannten Parameter MOSH, MOAH, DIPN, Photoinitiatoren, Weichmacher, DEHM, 2-PhmN untersucht.
Zusammenfassung, Bewertung und Präsentation der Ergebnisse	Die Ergebnisse wurden mit diesem Abschlussbericht zusammengefasst und bewertet und werden im Rahmen des Fachgesprächs am 09.07.2012 in Fellbach präsentiert.

9 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
ADI	acceptable daily intake, akzeptierbare tägliche Aufnahmemenge
ATBC	Acetyltributylcitrat
BBP	Benzylbutylphthalat
4-BBPh	4-Benzylbiphenyl
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
BHT	Butylhydroxytoluol
BMELV	Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz
BPA	Bisphenol A
BPS	Bisphenol S
BSTFA	N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoracetamid
CAS	Chemical Abstracts Service
CPTX	1-Chloro-4-propoxy-9H-thioxanthen-9-on
CSR	Concurrent solvent recondensation
CVUA	Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt
d ₄ -DEHP	3,4,5,6-Tetra-deutero-phthalsäure-bis(2-ethylhexyl)ester
d ₄ -DiBP	3,4,5,6-Tetra-deutero-phthalsäure-diisobutylester
Da	Dalton
DBP	Dibutylphthalat
DBS	Dibutylsebacat
DCHP	Dicyclohexylphthalat
DEGB	Diethylenglykoldibenzoat
DEHA	Di-(2-ethylhexyl) adipat
DEHF	Di-(2-ethylhexyl) fumarat
DEHM	Di-(2-ethylhexyl) maleat
DEHP	Bis(2-ethylhexyl)phthalat
DEP	Diethylphthalat
DETX	2,4-Diethyl-9H-thioxanthen-9-on
DiBP	Diisobutylphthalat
DIN	Deutsches Institut für Normung
DINCH	1,2-Cyclohexandicarbonsäurediisononylester
DINP	Di(isononyl)phthalat
DMP	Dimethylphthalat
DOS	Di-octyl-sebacat
EFSA	European Food Safety Authority
2EhDpPh	2-Ethylhexyl-diphenyl-phosphat
EH-Projekt	Entscheidungshilfe-Projekt
EI	Elektronenstoss-Ionisierung
EPA	US-Environmental Protection Agency

FCM	Food Contact Material
FID	Flammenionisationsdetektor
FSA	Food Standards Agency
GC	Gaschromatographie
GMP	Good Manufacturing Practice
HDDA	1,6-Hexandioldiacrylat
HDPE	High Density Polyethylen
H-NMR	Nuclear Magnetic Resonance, Protonenresonanzspektroskopie
HPLC	High-performance liquid chromatography
ICP	Inductively Coupled Plasma
ITX	2-Isopropyl-9H-thioxanthen-9-on
JECFA	Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives
KLZH	Kantonales Labor Zürich
kPa	Kilopascal
LC	Liquid Chromatography
LM	Lebensmittel
mbar	Millibar
MDEA	N-Methyldiethanolamin
MHD	Mindesthaltbarkeitsdatum
MOAH	mineral oil aromatic hydrocarbons
MOSH	mineral oil saturated hydrocarbons
MPPO	modifiziertes Polyphenylenoxid
MS	Massenspektrometrie
MTBE	<i>tert</i> -Butylmethylether
NWG	Nachweisgrenze
paA	Primäre aromatische Amine
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PAO	Poly-alpha-Olefine
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
2-PhmN	2-Phenylmethoxynaphthalin
POSH	Polyolefin oligomeric saturated hydrocarbons
ppb	parts per billion
PSA	Amino-SPE-Sorbens (primäre und sekundäre Amine)
PTV	Programmed Temperature Vaporization
QuEChERS	Quick Easy Cheap Effective Rugged Safe
RP-HPLC-FLD	reverse phase - high-performance liquid chromatography - fluorescence detection
SML	specific migration limit, Spezifischer Migrationsgrenzwert
SPE	solid phase extraction, Festphasenextraktion
T2BePh	Tris(2-butoxyethyl)phosphat
T2ClePh	Tris-(2-chlorethyl)phosphat
TBPh	Tributylphosphat
TDI	Tolerable Daily Intake, Tolerierbare tägliche Aufnahmemenge
TIC	Total Ion Current, Totalionenstrom

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie

„Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

TKPh	Trikresylphosphat
TM	Trockenmasse
TMPB	Trimethylpentandioldiisobutyrat
TMDPM	Trimethyldiphenylmethan
TMS	Trimethylsilyl
Tof	Time of Flight
TPPh	Triphenylphosphat
TXIB	Trimethylpentandioldiisobutyrat
U/min	Umdrehungen pro Minute
UVD	UV-Detektion

10 Anlagen

Anlage 1 Ergebnisse Rohstoffe Screening GC-MS

- 1a GC-MS nach Silylierung
- 1b GC-ToF-MS

Anlage 2 Ergebnisse Rohstoffe Target Analytik

- 2a MOSH, MOAH, DIPN
- 2b PAK
- 2c Bisphenol A
- 2d Optische Aufheller
- 2e Weichmacher
- 2f Elemente
- 2g Primäre aromatische Amine und Konservierungsstoffe

Anlage 3 Prozessschritte der Kartonfabriken

- 3a Firma 1
- 3b Firma 2
- 3c Firma 3
- 3d Firma 4

Anlage 4 Ergebnisse Pulpfen Target Analytik

- 4a MOSH, MOAH, DIPN
- 4b PAK
- 4c Bisphenol A
- 4d Photoinitiatoren
- 4e Weichmacher
- 4f Elemente

Anlage 5: Ergebnisse Rohkartons Screening

Massenspektren

Anlage 6: Ergebnisse Rohkartons Target Analytik

6a MOSH, MOAH, DIPN

6b PAK

6c Photoinitiatoren

6d Weichmacher

6e Bisphenol A

6f Elemente

6g Optische Aufheller

Anlage 7 Ergebnisse Lagerversuche

7a MOSH,MOAH, DIPN

7b Weichmacher

7c Photoinitiatoren

7d Bisphenol A

7e Elemente

Anlage 8: Ergebnisse Lebensmittel vom Markt

8a Lebensmittel- Übersicht

8b Lebensmittel MOSH, MOAH, DIPN

8c Verpackung MOSH, MOAH, DIPN

8d Weichmacher

8e Photoinitiatoren

Anlage 9 Literatursammlung

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie
„Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“

Fellbach, den 30. Mai 2012

gez. Harling

Dr. Antje Harling, Laborleiterin Bedarfsgegenstände, CVUA Stuttgart

gez. Helling

Rüdiger Helling, Fachgebietsleiter Bedarfsgegenstände, LUA Dresden

gez. Simat

Prof. Dr. Thomas Simat, Professur für Lebensmittelkunde und Bedarfsgegenstände, TU Dresden

gez. Grob

Dr. Konrad Grob, Abteilungsleiter, Kantonales Labor Zürich

11 Literaturverzeichnis

- [1] BfR, *Übergänge von Mineralöl aus Verpackungsmaterialien auf Lebensmittel. Stellungnahme Nr. 008/2010 des BfR vom 09. Dezember 2009.* http://www.bfr.bund.de/cm/216/uebergaenge_von_mineraloel_aus_verpackungsmaterialien_auf_lebensmittel.pdf, **2009**.
- [2] Vollmer, A., Biedermann, M., Grundböck, F., Ingenhoff, J.-E., Biedermann-Brem, S., Altkofer, W., Grob, K., *Migration of mineral oil from printed paperboard into dry foods: survey of the German market.* *European Food Research and Technology*, **2011**. 232(1): p. 175-182.
- [3] Bradley, E.L., Honkalampi-Hämäläinen, U., Weber, A., Andersson, M.A., Bertaud, F., Castle, L., Dahlman, O., Hakulinen, P., Hoornstra, D., Lhuguenot, J.-C., Mäki-Paakkanen, J., Salkinoja-Salonen, M., Speck, D.R., Severin, I., Stamatii, A., Turco, L., Zucco, F., Von Wright, A., *The BIOSAFEPAPER project for in vitro toxicity assessments: Preparation, detailed chemical characterisation and testing of extracts from paper and board samples.* *Food and Chemical Toxicology*, **2008**. 46(7): p. 2498-2509.
- [4] BfR, KantonalesLaborZürich, *Messung von Mineralöl-Kohlenwasserstoffen in Lebensmitteln und Verpackungsmaterialien.* BfR-Homepage, **2012**. Mai.
- [5] BfR, KantonalesLaborZürich, *Bestimmung von Kohlenwasserstoffen aus Mineralöl (MOSH und MOAH) oder Kunststoffen (POSH, PAO) in Verpackungsmaterialien und trockenen Lebensmitteln mittels Festphasenextraktion und GC-FID.* BfR-Homepage, **2012**. Mai.
- [6] (FSA), F.S.A., *A 4-Year Rolling Programme Of Surveys On Chemical Migrants From Food Packaging Materials And Articles, Survey 4: Migration Of Selected Ink Components From Printed Packaging Materials Into Foodstuffs And Screening Of Printed Packaging For The Presence Of Mineral Oil.* **2011**. December 2011(03): p. 1-127.
- [7] WHO, *Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA; 2002).* WHO Technical Report Series 913, http://whqlibdoc.who.int/trs/WHO_TRS_913.pdf, **2002**. 59th report: p. 11-20.
- [8] Biedermann, M., Grob, K., *On-Line coupled high performance liquid chromatography - gas chromatography (HPLC-GC) for the analysis of mineral oil. Part 1: method of analysis in foods, environmental samples and other matrices. A review.* *Journal of Chromatography A*, **2012**. in press.
- [9] Biedermann, M., Uematsu, Y., Grob, K., *Mineral Oil Contents in Paper and Board Recycled to Paperboard for Food Packaging.* *Packaging Technology & Science*, **2011**. 24(2): p. 61-73.
- [10] Lorenzini, R., Fiselier, K., Biedermann, M., Barbanera, M., Braschi, I., Grob, K., *Saturated and aromatic mineral oil hydrocarbons from paperboard food packaging: estimation of long-term migration from contents in the paperboard and data on boxes from the market.* *Food Additives and Contaminants: Part A*, **2010**. 27(12): p. 1765-1774.
- [11] DIN, *DIN EN 645: Papier und Pappe vorgesehen für den Kontakt mit Lebensmitteln - Herstellung eines Kaltwasserextraktes.* **1994**. EN 645:1993: p. 1-2.

- [12] Schäfer, A., *Bestimmung von Bisphenol A-Diglycidether (BADGE) und seinen Hydrolyse- und Hydrochlorierungsprodukten in fettreichen Lebensmitteln, Wissenschaftliche Abschlussarbeit.* Universität Hamburg, **1999**.
- [13] DIN, *DIN 32645 Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung.* **2008**. 2008-11.
- [14] Weber, A., von Wright, A., Honkalampi-Hämäläinen, U., Järvinen, M., Lhuguenot, J.-C., Severin, I., Dahbi, L., Stamatii, A., Zuccato, F., Turco, L., Dahlman, O., Bertaud, F., Mäki-Paakkanen, J., Hakulinen, P., Castle, L., Bradley, E., Salkinoja-Salonen, M., Andersson, M., Hoornstra, D., Renn, O., Schweizer, P.-J., *Biosafepaper - Application of bioassays for safety assessment of paper and board for food contact (final report).* EU - Projekt, **2006**: p. 1-134.
- [15] Severin, I., Dahbi, L., Lhuguenot, J.-C., Andersson, M.A., Hoornstra, D., Salkinoja-Salonen, M., Turco, L., Zucco, F., Stamatii, A., Dahlman, O., Castle, L., Savolainen, M., Weber, A., Honkalampi-Hämäläinen, U., von Wright, A., *Safety assessment of food-contact paper and board using a battery of short-term toxicity tests: European union BIOSAFEPAPER project.* Food Additives and Contaminants, **2005**. 22(10): p. 1032-1041.
- [16] EFSA, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food: Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain.* The EFSA Journal, **2008**. 724: p. 1-114.
- [17] Fiselier, K., Rutschmann, E., McCombie, G., Grob, K., *Migration of di(2-ethylhexyl) maleate from cardboard boxes into foods.* European Food Research and Technology, **2010**. 230(4): p. 619-626.
- [18] (BDE), B., (bvse), B.e.V., (VDP), V., *Altpapier - Liste der europäischen (DEPI / B.I.R.) Standard-sorten und ihre Qualitäten.* **2000**. 2000: p. 1-25.
- [19] (ASPI), A.S.P.-I., Österreichs, F.d.P., (VAP), V.d.A.d.D.P.e.V., *Taschenbuch Papiertechnologie.* **2007**: p. 1-444.
- [20] Dima, G., Verzera, A., Grob, K., *Migration of mineral oil from party plates of recycled paperboard into foods: 1. Is recycled paperboard fit for the purpose? 2. Adequate testing procedure.* Food Addit. Contam., Part A, **2011**. 28(11): p. 1619-1628.
- [21] BfR, *7. Sitzung der BfR-Kommission für Bedarfsgegenstände, Protokoll der Sitzung vom 14. April 2011.*
http://www.bfr.bund.de/cm/343/7_sitzung_der_bfr_kommission_fuer_bedarfsgegenstaende.pdf, **2011**: p. 9-11.
- [22] Biedermann, M., Grob, K., *Is recycled newspaper suitable for food contact materials? Technical grade mineral oils from printing inks.* European Food Research & Technology, **2010**. 230(5): p. 785-796.
- [23] Biedermann, M., Grob, K., *On-Line coupled high performance liquid chromatography - gas chromatography (HPLC-GC) for the analysis of mineral oil. Part 2: migrated from paperboard into dry foods: interpretation of chromatograms. A review.* Journal of Chromatography A, **2012**. in press.
- [24] SCF, *Scientific Committee for Food (SCF), Opinion on Mineral and Synthetic Hydrocarbons.* **1995**. 22 September 1995.
- [25] SCF, *Opinion of the Scientific Committee on Food on the risks to human health of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in food.* **2002**.

- [26] Landesanstalt für Umwelt, Messung und Naturschutz, Baden-Württemberg: Bewertung mit Hilfe von Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF); URL: <http://www.fachdokumente.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/10100/tba34-970058.html?COMMAND=DisplayBericht&FIS=161&OBJECT=10100&MODE=BER&RIGHTMENU=null>. Stand Mai 2012.
- [27] EFSA, *Opinion of the scientific panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food on a request from the Commission related to 2,2-Bis(4-Hydroxyphenyl)propane (Bisphenol A)*. The EFSA Journal, **2006**. 428: p. 1-75.
- [28] EU, *Verordnung (EU) Nr. 10/2011 der Kommission vom 14. Januar 2011 über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen*. Amtsblatt der Europäischen Union, **2011**. L 12: p. 1-89.
- [29] DIN, *DIN EN 14338 Papier und Pappe vorgesehen für den Kontakt mit Lebensmitteln - Voraussetzungen für die Bestimmung des Übergangs von Papier und Pappe durch die Anwendung von modifizierten Polyphenylenoxiden (MPPO) als ein Simulanz, Deutsche Fassung EN 14338:2003*. **2004**: p. 1-6.
- [30] Fiselier, K., Grob, K., *Barriers against the migration of mineral oil from paperboard food packaging: Experimental determination of breakthrough periods*. Packaging Technology and Science, **2012**. submitted.
- [31] Feigenbaum, A., Dole, P., Aucejo, S., Dainelli, D., de la Cruz Garcia, C., Hankemeier, T., N'Gono, Y., Papaspyrides, C.D., Paseiro, P., Pastorelli, S., Pavlidou, S., Pennarun, P.Y., Saillard, P., Vidal, L., Vitrac, O., Voulzatis, Y., *Functional barriers: properties and evaluation*. Food Additives and Contaminants, **2005**. 22(10): p. 956-967.
- [32] BfR, *XXXVI. Empfehlung Papiere, Kartons und Pappen für den Lebensmittelkontakt*. BfR Empfehlungen, **2012**. 01.01.2012.
- [33] Concin, N., Hofstetter, G., Plattner, B., Tomovski, C., Fiselier, K., Gerritzen, K., Fessler, S., Windbichler, G., Zeimet, A., Ulmer, H., Siegl, H., Rieger, K., Concin, H., Grob, K., *Mineral Oil Paraffins In Human Body Fat And Milk*. Food Chem Toxicol, **2008**. 46: p. 544-552.
- [34] Biedermann, M., Ingenhoff, J.-E., Barbanera, M., Garbini, D., Grob, K., *Migration of Mineral Oil into Noodles from Recycled Fibres in the Paperboard Box and the Corrugated Board Transport Box as well as from Printing Inks: A Case Study*. Packaging Technology & Science, **2011**. 24: p. 281-290.
- [35] Roth, Daunderer, *Giftliste, 2-(Phenylmethoxy)naphthalin*. Toxikologische Enzyklopädie, Verlagsgruppe Hüthig Jehle Rehm GmbH, Heidelberg München Landberg Frechen, **2011**. 129. Ergänzungslieferung 09/2011: p. 67.
- [36] CEPI, *Industry Guideline for the Compliance of Paper & Board Materials and Articles for Food Contact*. **2010**.
- [37] EU, *Verordnung (EU) Nr. 835/2011 der Kommission vom 19. August 2011 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 im Hinblick auf Höchstgehalte an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Lebensmitteln*. **2011**.