



Dr. Rainer Brandsch

Recycelter Karton und Papier für Lebensmittelverpackungen?

Migration von Mineralöl aus Kartonverpackungen in Lebensmittel kann durch Einbringen einer funktionellen Barriere minimiert werden

Das Vorhandensein von Mineralölen in recyceltem Karton und Papier ist seit Jahrzehnten bekannt, weil diese über den Zeitungsdruck in das Kreislaufsystem eingebracht werden und durch den Recyclingprozess nur unvollständig entfernt werden. In Anbetracht vorhandener toxikologischer Studien zu Mineralöl und deren aktueller Bewertung durch die EFSA für den Einsatz in Materialien für den Lebensmittelkontakt (food contact materials - FCM) in Verbindung mit dem Nachweis von hohen Mengen Mineralöl in Lebensmitteln hat die Thematik des Übergangs von Mineralölen aus recyceltem Karton und Papier sehr stark an Bedeutung gewonnen. Insbesondere haben experimentelle Untersuchungen mit aufwendigen analytischen Methoden gezeigt, dass Mineralöle in recyceltem Karton einen Aromatenanteil von ca. 15-20% enthalten können. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Fraktion der aromatischen Mineralöle karzinogene Stoffe enthält. Entsprechend sensibel ist die Frage des Stoffübergangs aus Kartonverpackungen mit Recyclinganteil auf Lebensmittel.

Definition [1]:

MOSH (mineral oil saturated hydrocarbons) sind paraffinartige (offenkettige, meist verzweigte) und naphthenartige (zyklische) Kohlenwasserstoffe

MOAH (mineral oil aromatic hydrocarbons) sind aromatische, vor allem aus hoch alkylierten Systemen bestehende Kohlenwasserstoffe

Mineralöle sind Gemische sehr unterschiedlicher Zusammensetzung, die aufgrund ihrer Viskosität in zwei Gruppen eingeteilt werden können:

(a) Mineralöle mit hoher Viskosität und

(b) Mineralöle mit mittlerer und niedriger Viskosität. Diese werden wiederum in drei weitere Klassen unterteilt (Class I: Molekulargewicht > 480; Class II und III: Molekulargewicht < 480 [1]).

Das Deutsche Institut für Risikobewertung (BfR) hat in der Stellungnahme von 9. Dezember 2009 ein Minimierungsgebot für den Übergang von Mineralöl aus Packstoffen auf Lebensmittel mit folgender Begründung ausgesprochen:

- In dem relativ hohen Aromatenanteil von Mineralölen aus Druckfarben können kanzerogene Substanzen vorhanden sein.

- Ein hoher Übergang von Mineralölen erfolgt insbesondere auf Lebensmittel mit großer spezifischer Oberfläche.
- Mineralöle akkumulieren in menschlichen Geweben.
- Der temporäre ADI-Werte für Class II / III-Mineralöle liegt bei 0,01 mg/kg Körpergewicht.

Toxikologische Eigenschaften von Mineralölen [1]

Die Zusammensetzung dieser Gemische (z.B. Kohlenstoffkettenlänge, paraffinische, naphthenische und aromatische Anteile) bestimmt nicht nur ihre physiko-chemischen Eigenschaften (z.B. Viskosität), sondern auch in sehr starkem Maß ihre toxikokinetischen (Resorption, Akkumulation) und toxikodynamischen Eigenschaften. Die unterschiedliche Toxizität der Gemische führte zur Ableitung von akzeptablen täglichen Aufnahmemengen (ADI), die sich um mehrere Größenordnungen unterscheiden. Am stärksten toxisch sind Verbindungen mit niedrigem Schmelzpunkt und niedriger Viskosität. Für Mineralöle mit niedriger bis mittlerer Viskosität (Class II, Class III) wurde von der JECFA (2002) ein temporärer ADI von höchstens 0,01 mg/kg Körpergewicht pro Tag vorgeschlagen; dagegen wurde der ADI für Mineralöl Class I bei 10 mg/kg Körpergewicht pro Tag festgesetzt. Kürzlich hat die Europäische Lebensmittelsicherheitsbehörde (EFSA, ANS Panel, 2009) für Weißöle mit hoher Viskosität (CAS Nr 80422-47-5, Kohlenstoffzahl C22 bis C60; frei von aromatischen Kohlenwasserstoffen; diese Weißöle werden auch als medizinische Paraffinöle bezeichnet) als Lebensmittelzusatzstoff einen ADI von 12 mg/kg Körpergewicht pro Tag abgeleitet. Aus dem temporären ADI Wert der JECFA von 0,01 mg/kg Körpergewicht lässt sich ein spezifisches Migrationslimit von 0,6 mg/kg Lebensmittel ableiten, wenn die konventionellen Annahmen zugrunde gelegt werden, dass der durchschnittliche Europäer 60 kg wiegt und pro Tag im Durchschnitt 1 kg Lebensmittel (feste Nahrung ohne Getränke) zu sich nimmt.

Migration von Mineralölen

Das Kantonale Labor Zürich hat für einen Reis, der in einer Faltschachtel verpackt war, mit GC/FID Gehalte von 15,4 mg/kg MOSH mit einer Kettenlänge von bis zu C28 bestimmt, davon 14,1 mg/kg mit einer Kettenlänge < C24. Für die MOAH wurden 4,0 mg/kg gemessen. Die Untersuchung erfolgte nach 8-monatiger Lagerung. Der Vergleich der absoluten Gehalte im Reis und im Karton zeigt, dass das Verteilungsgleichgewicht auf der Seite des Lebensmittels liegt [11].

Der Übergang von Mineralöl aus recyceltem Karton oder Papier erfolgt mehrheitlich über die Gasphase. Der Übergang über die Gasphase ist möglich, weil Stoffe im Mineralöl ausreichend flüchtig sind, um von der Kartondecke zu desorbieren und an dem Lebensmittel zu adsorbieren. Es wird gerne zwischen leichtflüchtigen- (VOC - volatile organic compounds), mittelflüchtigen- (SVOC - semi volatile organic compounds), schwerflüchtigen- (LVOC - low volatile organic compounds) und nicht flüchtigen Stoffen (NVOC - non volatile organic compounds) unterschieden. Die Flüchtigkeit eines Stoffes kann durch seinen Dampfdruck bei einer gegebenen Temperatur ausgedrückt werden, wobei zu beachten ist, dass sich der Dampfdruck des reinen Stoffes deutlich von dem Dampfdruck des adsorbierten oder gelösten Stoffes unterscheiden kann.

Der Übergang von Mineralölen auf Lebensmittel wird durch zwei wesentliche Parameter bestimmt: einerseits die spezifische Oberfläche des Lebensmittels an der Stoffe relativ unspezifisch adsorbiert werden, und andererseits der frei verfügbare oder zugängige Fettanteil des Lebensmittels, in dem sich mittel- bis unpolare Stoffe sehr gut lösen, d.h. bevorzugt aufgenommen werden. Eine hohe spezifische Oberfläche von Lebensmitteln wie z.B. bei Mehl, Reis, Cerealien, als auch ein Fettgehalt von einigen Prozent in Lebensmitteln wie z.B. Schokoladenprodukte, Kekse, Nudeln mit Ei, Sandwiches, lässt hohe Migrationswerte an Mineralöl erwarten, sofern recycelter Karton oder Papier zum Verpacken eingesetzt werden.

Rechtliche Anforderungen

Die Verordnung (EG) Nr. 1935/2004 [iv] gilt entsprechend dem Zweck und Gegenstand (Artikel 1) für Materialien und Gegenstände, einschließlich aktiver und intelligenter Lebensmittelkontakt-Materialien und -Gegenstände (nachstehend „Materialien und Gegenstände“ genannt), die als Fertigerzeugnis unter Buchstabe (c) vernünftigerweise vorhersehen lassen, dass sie bei normaler oder vorhersehbarer Verwendung mit Lebensmitteln in Berührung kommen oder ihre Bestandteile an Lebensmittel abgeben. Damit fallen Materialien und Gegenstände die bei normaler oder vorhersehbarer Verwendung ihre Bestandteile an Lebensmittel abgeben unter den Geltungsbereich der Verordnung (EG) Nr. 1935/2004, unabhängig davon, ob sich diese in direktem Kontakt mit dem Lebensmittel befinden oder nicht. Dieses ist insbesondere für Sekundär- oder Tertiärverpackungen von Bedeutung, die aufgrund ihrer Zusammensetzung (z.B. Recyclinganteil) bzw. eingesetzter Druckfarben, Lacke, Klebstoffe oder Beschichtungen flüchtige Stoffe enthalten, die unter den Verwendungsbedingungen auf das Füllgut übergehen können. Der Übergang von Stoffen mit vergleichbarer Flüchtigkeit, wie z.B. Diisopropyl-naphthalin (DiPN) oder Diisobutylphthalat (DiBP) aus Recyclingkarton bzw. Isopropylthioxanton (ITX) oder 4-Methylbenzophenon (4-MBP) aus bedrucktem Karton auf Lebensmittel ist bekannt.

Funktionelle Barriere

Das Konzept der funktionellen Barriere wurde mit der 4. Änderungsrichtlinie 2007/19/EG zur Kunststoffrichtlinie 2002/72/EG durch Artikel 7a eingeführt [v].

- (1) Bei mehrschichtigen Materialien und Gegenständen aus Kunststoff muss die Zusammensetzung jeder Kunststoffschicht dieser Richtlinie entsprechen.
- (2) Abweichend von Absatz (1) gilt für eine Schicht, die nicht unmittelbar mit Lebensmitteln in Berührung kommt und von diesen durch eine funktionelle Barriere aus Kunststoff getrennt ist, unter der Voraussetzung, dass bei den fertigen Materialien oder Gegenständen die in dieser Richtlinie angegebenen spezifischen und Gesamtmigrationsgrenzwerte eingehalten werden,
 - a) dass sie nicht den in dieser Richtlinie festgelegten Beschränkungen und Spezifikationen zu entsprechen braucht,
 - b) dass sie aus anderen Stoffen hergestellt werden darf als denjenigen, die in dieser Richtlinie oder in den nationalen Verzeichnissen für Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen, aufgeführt sind.
- (3) Die Migration der in Absatz 2 Buchstabe b genannten Stoffe in Lebensmittel oder Simulanzlösemittel darf 0,01 mg/kg, bestimmt mit statistischer Sicherheit mit einer Analyseverfahren gemäß Artikel 11 der Verordnung (EG) Nr. 882/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates (1), nicht überschreiten. Dieser Grenzwert ist stets als Konzentration in Lebensmitteln oder Simulanzlösemitteln auszudrücken. Er gilt für eine Gruppe von Verbindungen, sofern sie strukturell und toxikologisch verwandt sind, insbesondere Isomere oder Verbindungen derselben relevanten funktionellen Gruppe, und berücksichtigt eine etwaige Übertragung durch Abklatsch.
- (4) Die in Absatz 2 Buchstabe b genannten Stoffe dürfen nicht zu einer der folgenden Gruppen gehören:
 - a) Stoffe, die in Anhang I der Richtlinie 67/548/EWG des Rates (2) als nachweislich oder vermutlich krebserzeugend, erbgutverändernd oder fortpflanzungsgefährdend eingestuft sind, oder
 - b) Stoffe, die aufgrund der Eigenverantwortungskriterien des Anhangs VI der Richtlinie 67/548/EWG als nachweislich oder vermutlich krebserzeugend, erbgutverändernd oder fortpflanzungsgefährdend eingestuft sind.

Nun ist ein Verpackungssystem mit z.B. Primärverpackung, Sekundärverpackung und Tertiärverpackung auf den ersten Blick kein mehrschichtiges Material oder Gegenstand im Sinne eines Packstoffverbundes aus Kunststoff, stellt aber sehr wohl in Analogiebetrachtung ein mehrschichtiges Verpackungssystem dar, wo ein Packstoff den anderen umschließt, diese sich jedoch nicht im innigem Kontakt miteinander befinden, sondern durch einen mehr oder weniger ausgeprägten Gasraum mit unregelmäßigen Berührungsflächen voneinander getrennt sind. Eine ausreichende Flüchtigkeit enthaltener Stoffe vorausgesetzt, findet ein Stoffübergang aus den unterschiedlichen Verpackungsbestandteilen von außen nach innen in Richtung Füllgut statt, wobei der Gasraum von den Stoffen aufgrund deren Flüchtigkeit überbrückt wird.

Der Mechanismus der Mineralölmigration aus einem Recyclingkarton mit Innenbeutel in das Füllgut läuft in folgenden Schritten ab:

- (1) Wanderung des Mineralöls innerhalb des Kartons von Faser zu Faser
- (2) Verdampfung des Mineralöls von der Kartonfaseroberfläche in den Gasraum
- (3) Kondensation des Mineralöls aus dem Gasraum an der äußeren Oberfläche des Innenbeutels
- (4) Adsorption und Lösung des Mineralöls in dem Innenbeutel
- (5) Migration des gelösten Mineralöls innerhalb des Innenbeutels
- (6) Verdampfung des Mineralöls von der inneren Oberfläche des Innenbeutels
- (7) Kondensation des Mineralöls auf der Füllgutoberfläche
- (8) Wanderung des Mineralöls in das Innere des Füllguts

Handlungsempfehlungen des BfR [1]

Als mögliche kurz- und langfristige Optionen zur Reduzierung der Übergänge von Mineralöl aus Papieren und Kartons aus Recyclingfasern wurden u.a. folgende Handlungsoptionen vorgeschlagen:

1) Kurzfristige Optionen: Verwendungsbeschränkungen für Recyclingpapiere, Ausschluss des direkten Kontaktes von Recyclingpapier und -karton mit trockenen Lebensmitteln mit großer spezifischer Oberfläche durch:

- Verwendung von Frischfasererzeugnissen
- Verwendung von Innenbeuteln (z.B. PET-Folien) mit Barrierewirkung; dabei ist zu beachten, dass wasserdampfdurchlässige Folien zu einem erhöhten Keimwachstum im Lebensmittel führen können

2) Längerfristige Optionen:

- Umstellung der Zusammensetzung von Druckfarben für Zeitungen, Verwendung von längererkettigen Syntheseölen ohne Aromatenanteile oder von sogenannten Öko-Druckfarben, die im Bindemittel Monoester von Pflanzenölfettsäuren enthalten
- Verbesserte Reinigung der Fasern im Recycling-Prozess (jedoch wegen der schlechten Entfernbarkeit von Ölen in diesem Prozess nur wenig erfolgversprechend)
- Ausschleusen von Zeitungspapieren als Rohstoffquelle für die Herstellung von Papier und Karton für den direkten Lebensmittelkontakt

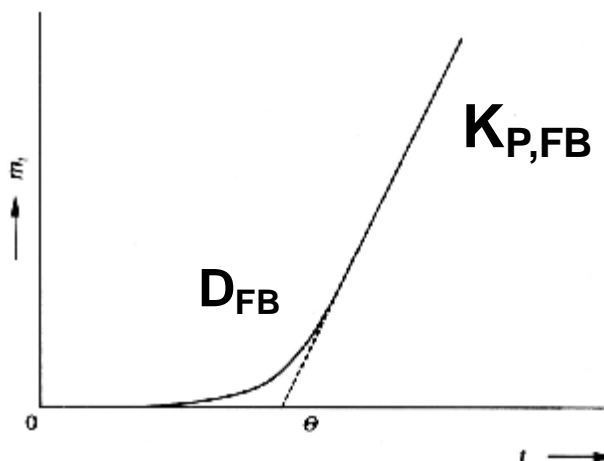
Im Folgenden soll die Handlungsoption aus technologischer Sicht betrachtet werden, in wie fern die Verwendung von Innenbeuteln mit Barrierewirkung zu der Minimierung der Mineralölmigration führen kann. Es wird dargestellt, welche Prozesse dem Stoffübergang zugrunde liegen und welche Minimierungsmöglichkeiten in der Praxis möglich sind.

Der Einsatz von Materialien wie Glas oder Metall als absolute Barriere gegenüber der Migration von Stoffen im Bereich der flexiblen Verpackung dürfte eine hypothetische Option sein und bleiben. Materialien mit funktionellen Barriereigenschaften wie z.B. Kunststoffe und Mehrschichtverbunde stellen hingegen eine technologisch realisierbare Möglichkeit dar. Funktionelle Barriereigenschaften von Kunststoffen und Mehrschichtverbunden scheinen

bisher in der Praxis nicht hinreichend bekannt zu sein. Barriereigenschaften von Kunststoffen und Mehrschichtverbunden werden in der Praxis ausschließlich im Zusammenhang mit Gasen diskutiert und es gibt eine Reihe von wissenschaftlichen und technischen Daten zu den Barriereigenschaften von Kunststoffen gegenüber Gasen wie z.B. Sauerstoff, Kohlendioxid, Stickstoff oder Wasserdampf.

Es ist aus unserer Sicht bisher nicht hinreichend bekannt, dass die funktionellen Barriereigenschaften von Kunststoffen und Mehrschichtverbunden in Form von spezifischen Materialkonstanten und thermodynamischen Stoffkonstanten beschrieben werden können und für eine Reihe von gängigen Kunststoffen bzw. Mehrschichtverbunden in der Literatur oder einschlägigen Fachkreisen verfügbar sind. Diese Konstanten - der Diffusionskoeffizient, D_{FB} - beschreiben einerseits die Geschwindigkeit mit der ein Stoff in einen Kunststoff migriert und andererseits - der Verteilungskoeffizient, $K_{P,FB}$ - die relative Löslichkeit eines Stoffes zwischen benachbarten Schichten/Lagen eines Verbunds. Auf der Basis der beiden Koeffizienten lassen sich die funktionellen Barriereigenschaften von Kunststoffen oder Mehrschichtverbunden im Bezug auf einen Stoff wie z.B. Mineralöl berechnen bzw. abschätzen.

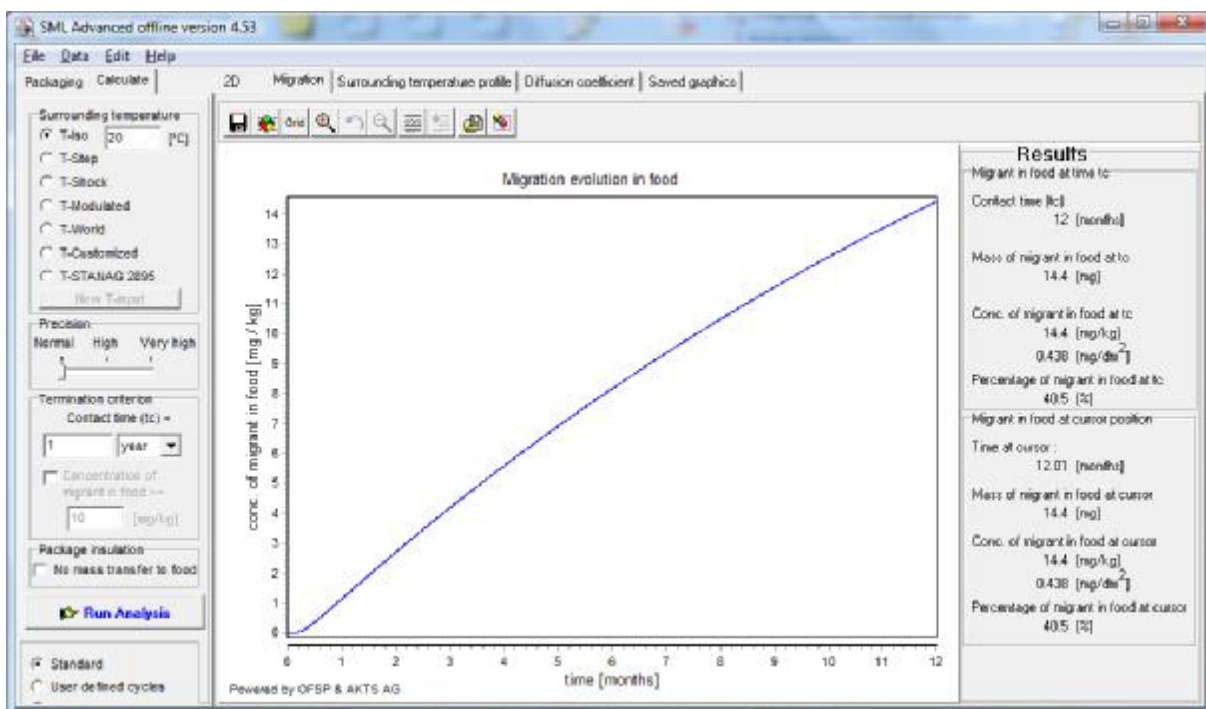
Die Zeit die das Mineralöl benötigt, um aus einem Recyclingkarton (Sekundärverpackung) durch einen Innenbeutel (Primärverpackung) hindurch zu wandern wird auch Durchbruchzeit θ genannt (siehe Grafik). Die Durchbruchzeit ist direkt proportional zu der Dicke des Innenbeutels zum Quadrat und umgekehrt proportional zu dem Diffusionskoeffizienten D_{FB} des Mineralöls in dem Innenbeutelmaterial (= funktionelle Barriere, FB). Die Verteilung, d.h. die relative Löslichkeit des Mineralöls zwischen dem Recyclingkarton und dem Innenbeutel bestimmt die migrierende Menge entscheidend. Beschrieben wird der Verteilungsprozess zwischen Karton und Innenbeutel (= funktionelle Barriere, FB) durch den Verteilungskoeffizienten, $K_{P,FB}$. Diese thermodynamische Größe bestimmt neben dem Diffusionskoeffizienten die Menge des Mineralöls, die auf das Füllgut übergehen kann. Faktisch bestimmt der Diffusionskoeffizient die Zeit bis der Durchbruch stattfindet und der Verteilungskoeffizient bestimmt die Steigung der Migrationskurve (linearer Bereich - siehe Grafik), d.h. Anstieg der Migration nach dem der Durchbruch erfolgt ist. Fällt die Steigung flach aus, bleibt die Migration gering, fällt die Steigung hoch aus ist die Migration hoch. Damit wird die Effektivität einer funktionellen Barriere gegenüber Mineralöl, sowie anderen migrierfähigen Stoffen, durch die Diffusionseigenschaften des Beutelmaterials und der relativen Löslichkeit des Mineralöls zwischen Karton und Innenbeutel bestimmt.



Für die Abschätzung der funktionellen Barriereigenschaften von Kunststoffen oder Mehrschichtverbunden steht die Software SML Advanced der AKTS AG zur Verfügung, die gemeinsam mit dem Schweizer Bundesamt für Gesundheit und der MDCTec Systems GmbH entwickelt bzw. vertrieben wird [VI].

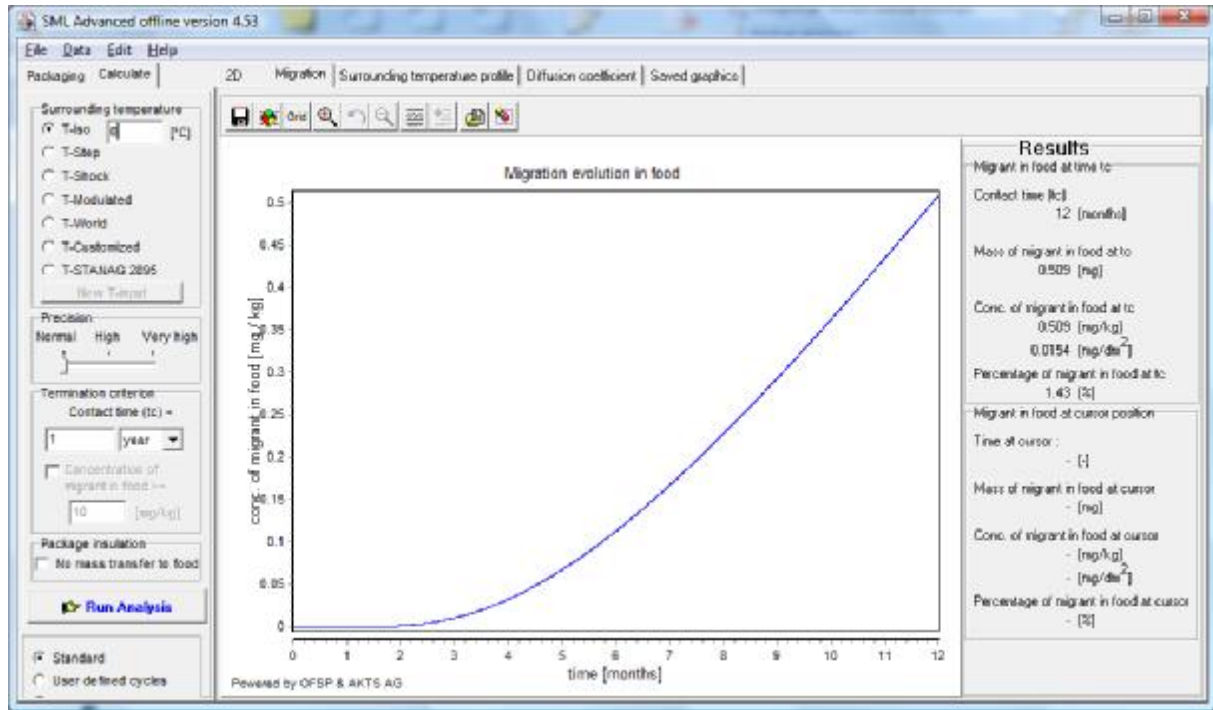


Betrachtet man zum Beispiel die klassische Verpackung von Cornflakes bestehend aus einer bedruckten Schachtel aus Recyclingkarton (z.B. 40 x 25 x 10 cm; Flächengewicht ca. 360 g/m²; Mineralölgehalt ca. 300 ppm) und einem Innenbeutel aus Polypropylen (cPP, Dicke 40 µm) enthaltend 1000 g Füllgut, so lässt sich mit Hilfe der SML Software durch Simulation unter Berücksichtigung der Diffusionseigenschaften des Innenbeutels die Migration von Mineralöl in das Füllgut innerhalb einer Lagerzeit von einem Jahr bei 20°C berechnen.



Während der Lagerung von einem Jahr gehen ca. 14,4 mg Mineralöl auf das Füllgut über. Diese Menge entspricht 40,5% der insgesamt in dem Recyclingkarton enthaltenen Menge Mineralöl. Aus der Migrationskinetik ist zu erkennen, dass der cPP Innenbeutel funktionelle Barriere Eigenschaften aufweist, diese jedoch nicht ausreichen, um das spezifische Migrationslimit von SML = 0,6 mg/kg Lebensmittel einzuhalten.

Würde es sich bei dem Füllgut nicht um Cornflakes sondern um Triefkühlkost handeln, wobei die Lagertemperatur über ein Jahr durchgehende kleiner 0°C beträgt, so ergibt sich ein anderer Sachverhalt:



Während der Lagerung von einem Jahr gehen ca. 0,51 mg Mineralöl auf das Füllgut über. Diese Menge entspricht 1,43% der insgesamt in dem Recyclingkarton enthaltenen Menge Mineralöl. Aus der Migrationskinetik ist zu erkennen, dass der cPP Innenbeutel funktionelle Barriere Eigenschaften aufweist, die ausreichen, um das spezifische Migrationslimit von SML = 0,6 mg/kg Lebensmittel einzuhalten.

Fazit

Der Übergang von Mineralöl aus recyceltem Karton und Papier kann durch gezielte Gestaltung der Verpackungslösung unter Verwendung eines Innenbeutels mit ausreichenden Barriereigenschaften minimiert werden. Welche Kunststoffe oder Mehrschichtverbunde ausreichende Barriereigenschaften gegenüber Mineralöl oder anderen Kontaminanten/Stoffen (z.B. aus der Druckfarbe) aufweisen, hängt entscheidend von der Anwendung (Lagerzeit und Lagertemperatur) ab. Die Barriereigenschaften können im Einzelfall unter Berücksichtigung von Lagerzeit, Lagertemperatur, Verpackungsaufbau und Oberflächen-Volumen Verhältnis berechnet und gegebenenfalls durch abschließende Migrationsprüfungen validiert werden.

Ergänzend zu der materialwissenschaftlichen Betrachtung des Sachverhalts lässt sich der Herstellungsprozess eines Lebensmittels oder Lebensmittelgruppe im Unternehmen mit Hilfe einer Risikoanalyse und begleitender FMEA (Failure Mode and Effects Analysis oder auf Deutsch: Fehler-Möglichkeiten- und Einflussanalyse oder kurz Auswirkungsanalyse) [vii] auf mögliche Kontaminationen durchleuchten. Ein entsprechendes Dienstleistungsangebot kann bei der Innoform Consulting GmbH in Zusammenarbeit mit der Unternehmensberatung Dietz abgerufen werden.

Wie sich der Einsatz von recyceltem Karton und Papier für das Verpacken von Lebensmitteln im Markt entwickeln wird, bleibt abzuwarten. Die wirtschaftlichste Lösung bei ausreichender Sicherheit wird langfristig das Marktgeschehen bestimmen.

06.07.2010 / Dr. Rainer Brandsch / rainer.brandsch@innoform.de

Mitglied von



Innoform Consulting GmbH
Industriehof 3
26133 Oldenburg
www.innoform.de

MDCTec Systems GmbH
Gutenbergstrasse 5
82205 Gilching
www.mdctec-systems.com

Literatur

ⁱ BfR; Übergänge von Mineralöl aus Verpackungsmaterialien auf Lebensmittel; Stellungnahme Nr. 008/2010 des BfR vom 09. Dezember 2009; www.bfr.bund.de

ⁱⁱ EFSA; Scientific Opinion on the use of high viscosity white mineral oils as a food additive. EFSA Journal 7(11): 1387. (www.efsa.europa.eu)

ⁱⁱⁱ Biedermann M, Grob K.; Is recycled newspaper suitable for food contact materials? Technical grade mineral oils from printing inks. European Food Research and Technology 2010, 230, 785-796

^{iv} 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 und zur Aufhebung der Richtlinien 80/590/EWG und 89/109/EWG

^v RICHTLINIE 2002/72/EG DER KOMMISSION vom 6. August 2002 über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen

^{vi} Software SML Advanced 4.5; www.akts.com bzw. www.mdctec-systems.com

^{vii} de.wikipedia.org/wiki/FMEA; www.ub-dietz.com