

Ergebnisse aus dem Entscheidungshilfeprojekt » Altpapier « des BMELV

Dr. Antje Harling

CVUA Stuttgart

BfR Workshop, Berlin, 22. September 2011

Mineralöle in Lebensmittelverpackungen – Entwicklungen und Lösungsansätze



Die Ziele des Altpapierprojekts

Entscheidungshilfe für das BMELV

- Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmitteln
 - Welche Stoffe kommen in den **Recyclingkreislauf**
 - Welche Stoffe findet man in Recycling-**Verpackungsmaterialien**
 - Welche Stoffe können **übergehen**?
 - Welche **Konzentrationen** können in Lebensmitteln erreicht werden?
 - Wie ist der **toxikologische** Bewertungsstatus der übergehenden Stoffe?
 - Gibt es besonders **risikoreiche** Verpackungsarten/Lebensmittel?
- Gibt es rechtlichen **Regelungsbedarf** ?

Die Aufgabe

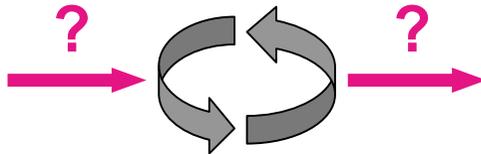
- Ermittlung der über das Recycling eingetragenen Stoffe
- Ermittlung der potentiell übergehenden Stoffe
- Worst-case-Abschätzung des Übergangs
- Alle Stoffe > 10 ppb im Lebensmittel quantifizieren
- Bewertung der Stoffübergänge

Die Vorgehensweise

Keiner kann Alles – Zusammenarbeit bringt Erfolg

- Bildung einer Kooperation:
 - CVUA Stuttgart
 - LUA Dresden
 - TU Dresden
 - Kantonales Labor Zürich
- Aufteilung der Arbeiten nach Kompetenz der Partner
 - Probenerhebung
 - Betriebsbegehungen und Erhebung von Dokumenten
 - Spezifische und Screeninganalytik
 - Quantifizierungen im Verpackungsmaterial und im Lebensmittel

Probenerhebung: Ebenen und Ziele



Rohstoffe Papier-Recycling

Identifizierung kritischen Substanzen, Rohstoffqualitäten

Recyclingprozess

An- / Abreicherung, Prozess-Chemikalien, Strich

Unverarbeitete Kartons ab Hersteller

Kartons ohne Druckfarbe, Stanzung, Klebung

Definierte Lagerversuche

Einflussfaktor Innenverpackung, LM-Oberfläche, Kinetik

Lebensmittel in Kartonverpackung

Reale Marktsituation

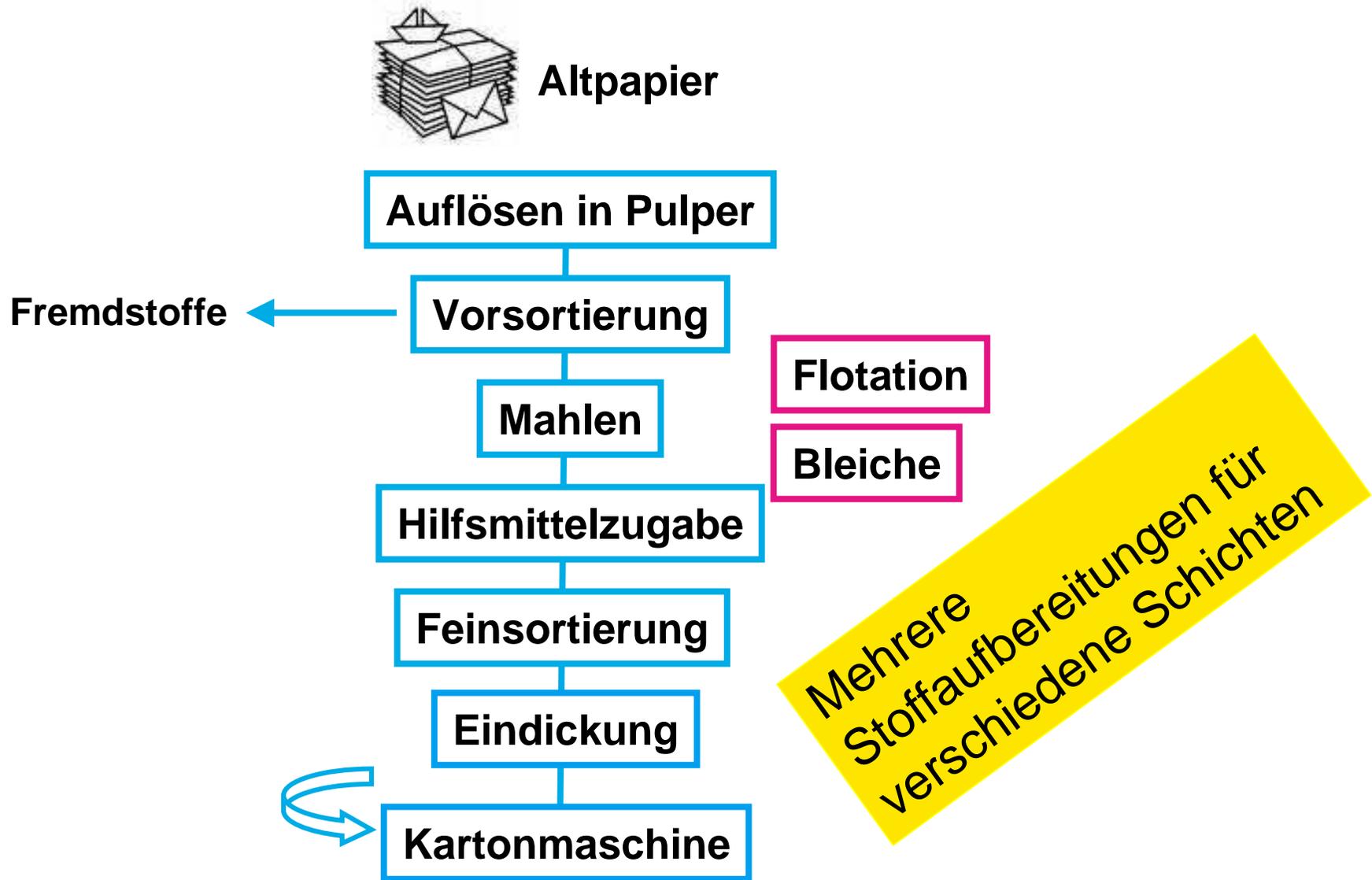
Kartonaufbau

Druckseite

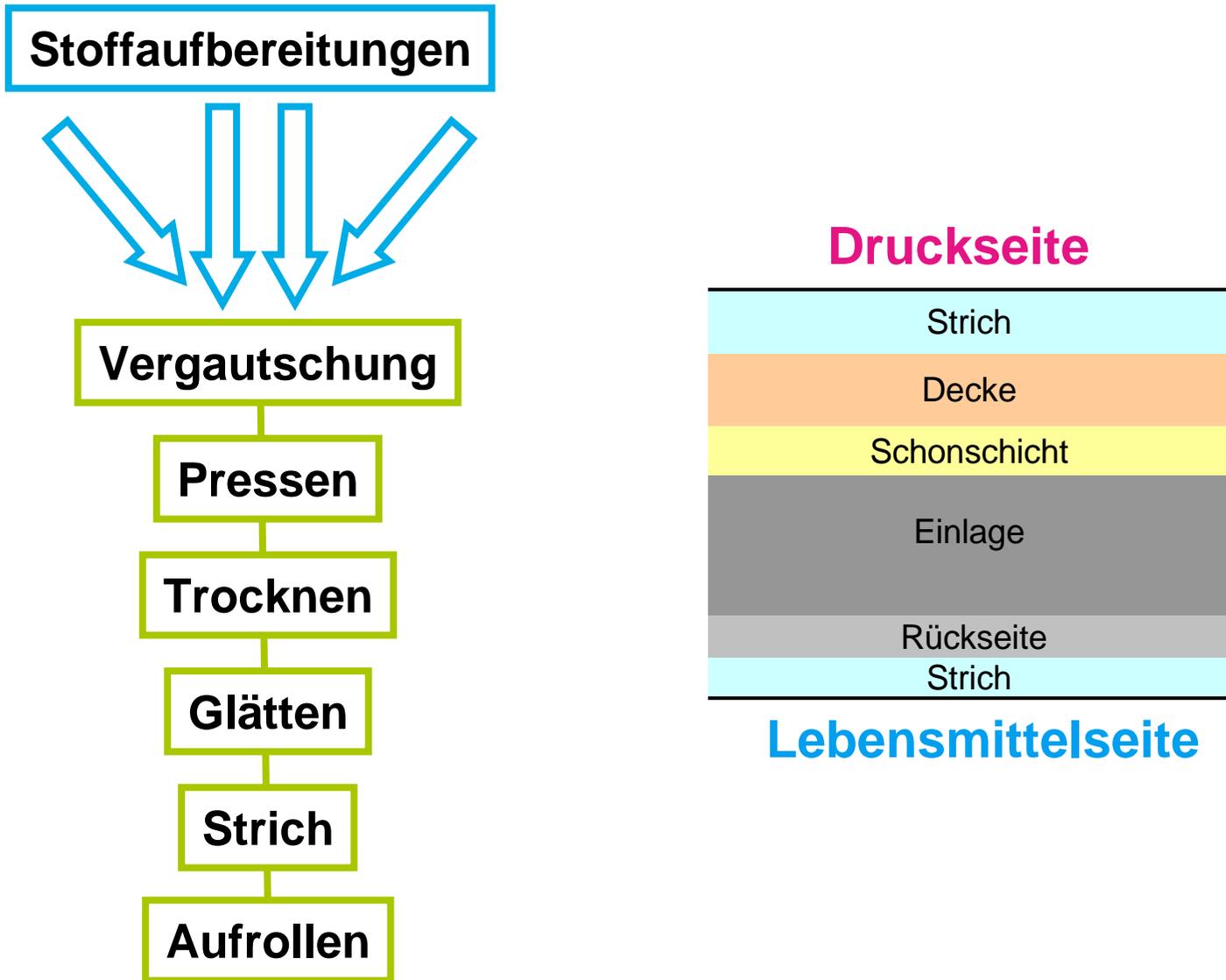


Lebensmittelseite

Kartonherstellung- Stoffaufbereitung



Kartonherstellung - Kartonmaschine



Probenahme Kartonfabriken

4 Kartonfabriken besichtigt und beprobt

1 x Nordrhein-Westfalen

1 x Rheinland-Pfalz

2 x Baden-Württemberg



Probenahme Kartonfabriken

- **Kooperationsbereitschaft**

- interessiert an Zusammenarbeit
- offene Atmosphäre bei Betriebsbesichtigungen
- Technische Hilfe bei Probenahme
- Bereitstellung von Informationen über Prozessablauf und QM
- Interesse an Fortgang des Projektes

Kartonfabriken Rohstofflager - Probenahme



Probenerhebung

✓ 85 Proben **Rohstoffe** für Kartonherstellung

- Zeitungen, Zeitschriften, Flyer, Werbeprospekte, Spezialpapiere wie Thermo- und Durchschreibpapiere, verklebte Produkte, Wellpappe, Kartonagen, Holzschliff, Zellstoff

→ Target- und Screeninganalytik

✓ 25 Proben aus dem **Recyclingprozess**

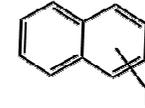
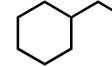
- **Pulpen** verschiedener Kartonschichten
- **Prozesschemikalien**: Retentionsmittel, Strich, Bindemittel
- Fertiger Recycling-**Rohkarton** ab Tambour

Mineralöl in Recycling-Rohstoffen

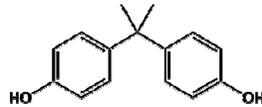
Rohstoffe	MOSH < C24 (mg/kg)			MOAH < C24 (mg/kg)		
	min	max	Mittelwerte	min	max	Mittelwerte
Zeitungen	1540	7890	3937	135	1650	707
Spezialpapiere	10	5223	801	n.n.	1700	183
Werbematerial	34	1233	453	n.n.	193	75
Büroabfälle	19	332	242	1	132	31
Karton	90	556	213	12	55	29
Zeitschriften	47	415	143	24	67	38
verklebte Produkte	5	233	119	n.n.	313	52

Target-Analytik in 85 Proben Rohstoffe

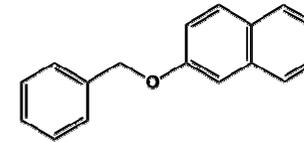
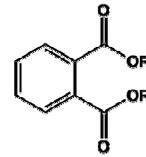
✓ MOSH, MOAH



✓ Bisphenol A



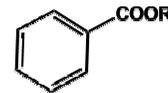
✓ Weichmacher



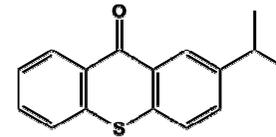
✓ (2-Phenyl-methoxy)naphthalin

✓ Elemente Pb, Cd, Hg,...

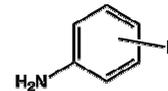
✓ Konservierungsstoffe



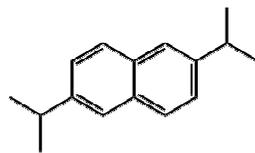
✓ Photoinitiatoren



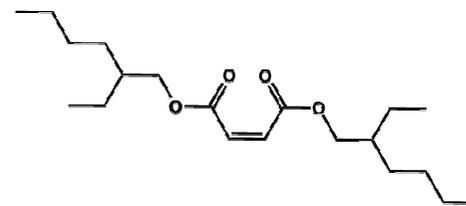
✓ Primäre aromatische Amine



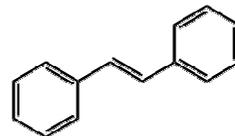
✓ DIPN



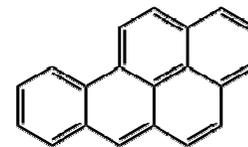
✓ DEHM



✓ Optische Aufheller

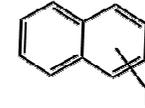
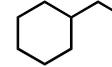


✓ PAK

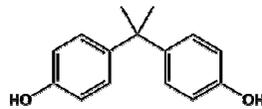


Target-Analytik in 85 Proben Rohstoffe

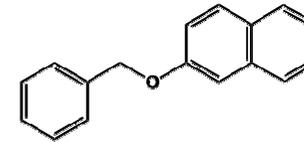
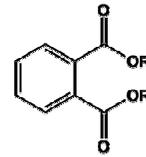
✓ MOSH, MOAH



✓ Bisphenol A



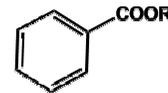
✓ Weichmacher



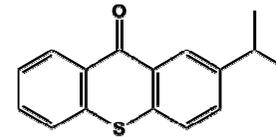
✓ (2-Phenyl-methoxy)naphthalin

✓ Elemente Pb, Ba, Cd, Hg,...

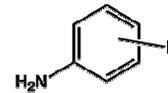
✓ Konservierungsstoffe



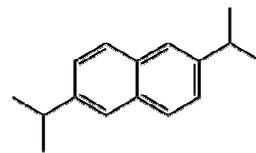
✓ Photoinitiatoren



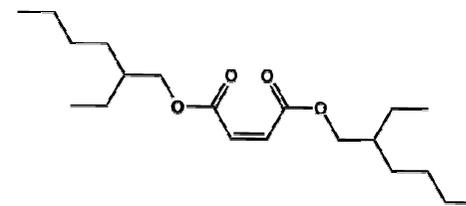
✓ Primäre aromatische Amine



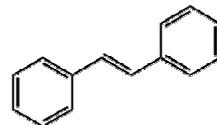
✓ DIPN



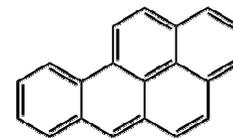
✓ DEHM



✓ Optische Aufheller



✓ PAK

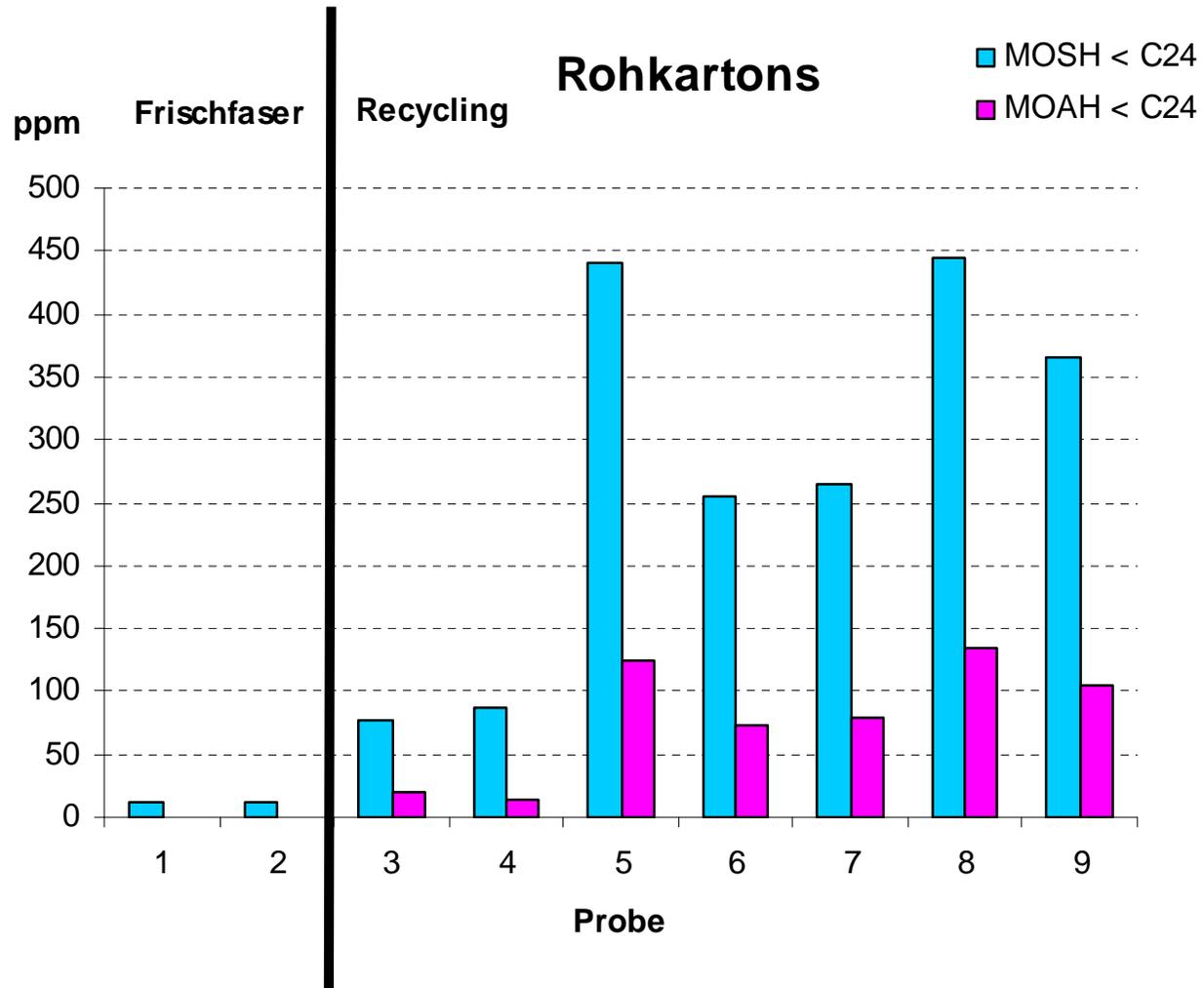


Non-Target Screening 85 Proben Rohstoffe

zusätzlich zu der gezielten Target-Analytik wurden v.a. die folgenden Substanzen nachgewiesen:

- Aliphatische und aromatische Carbonsäuren
- Fettsäureester und Fettsäureamide
- Langkettige Monoalkohole
- Polyole (Glycerin, Diethylenglykole), Polyether
- Terpene, Harzsäuren und –derivate
- Acrylate
- Antioxidantien
- Siloxane (nur bei Klebeetiketten)

Mineralöl in Rohkartons

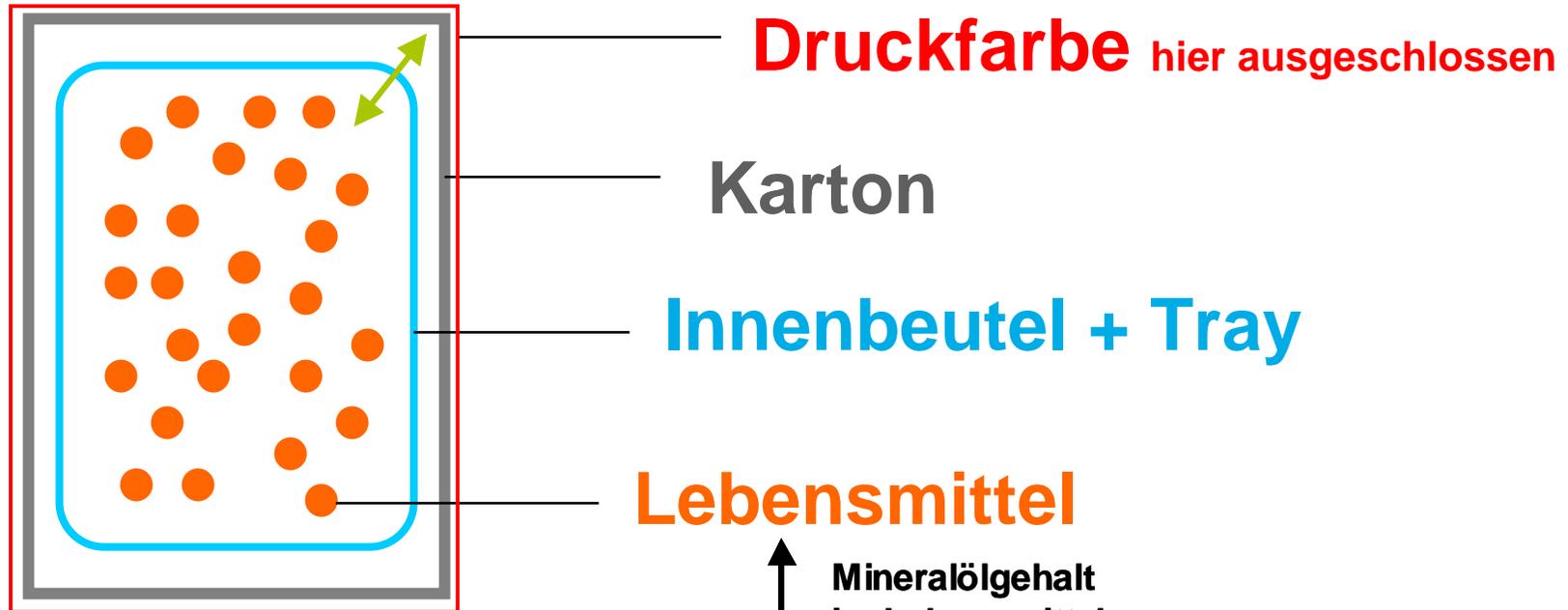


Lebensmittelproben: Lagerversuche

- Kooperation mit großem industriellen Lebensmittelhersteller
- Kombination 5 Lebensmittel mit 4 Folien in Recyclingkarton-Schachtel
- Bestimmung von Blindwerten: Lebensmittel, Verpackungsmaterialien, Klebstoff
- Analytik der Lebensmittel auf relevante Substanzen nach 2, 4 und 9 Monaten Lagerung bei Raumtemperatur, einzeln in Alufolie eingeschlagen

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

Migration ins Lebensmittel

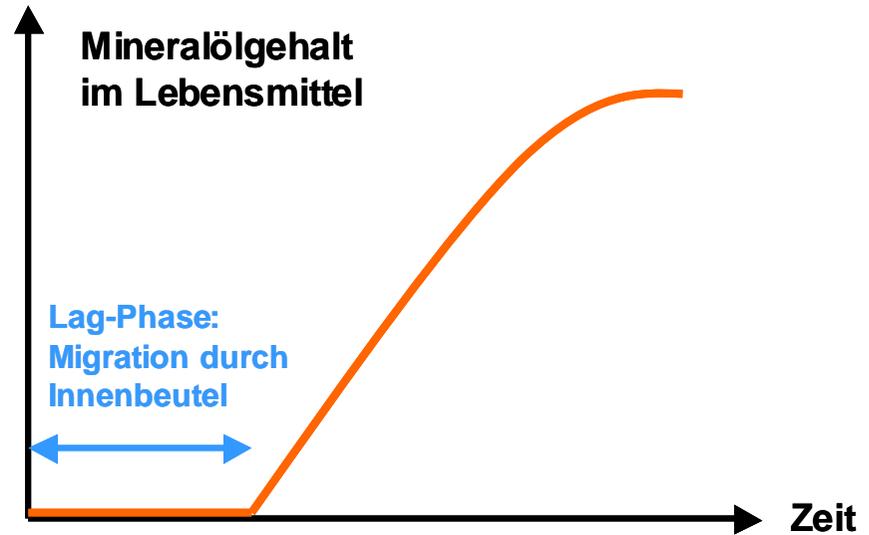


Druckfarbe hier ausgeschlossen

Karton

Innenbeutel + Tray

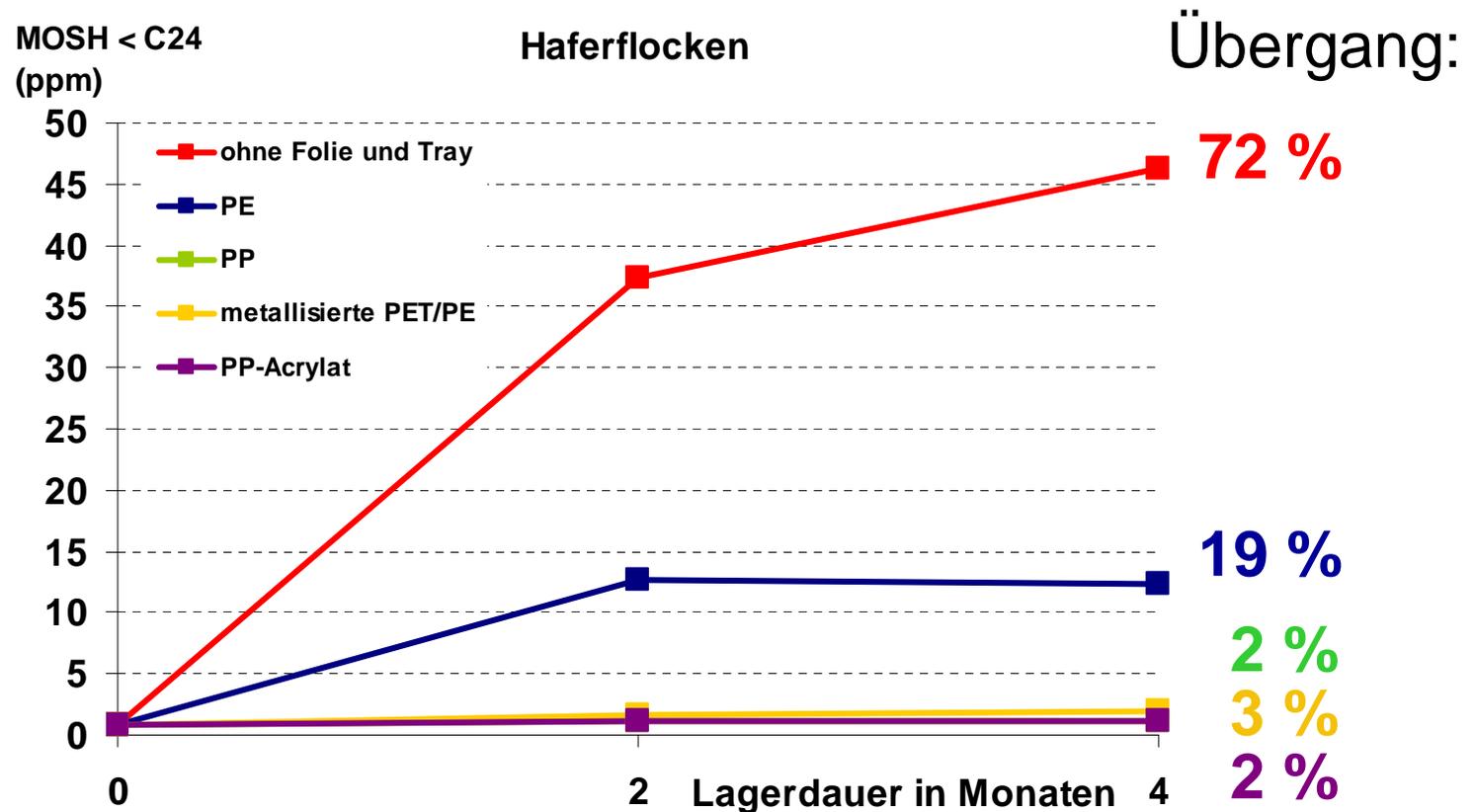
Lebensmittel



Lebensmittelproben: Lagerversuche

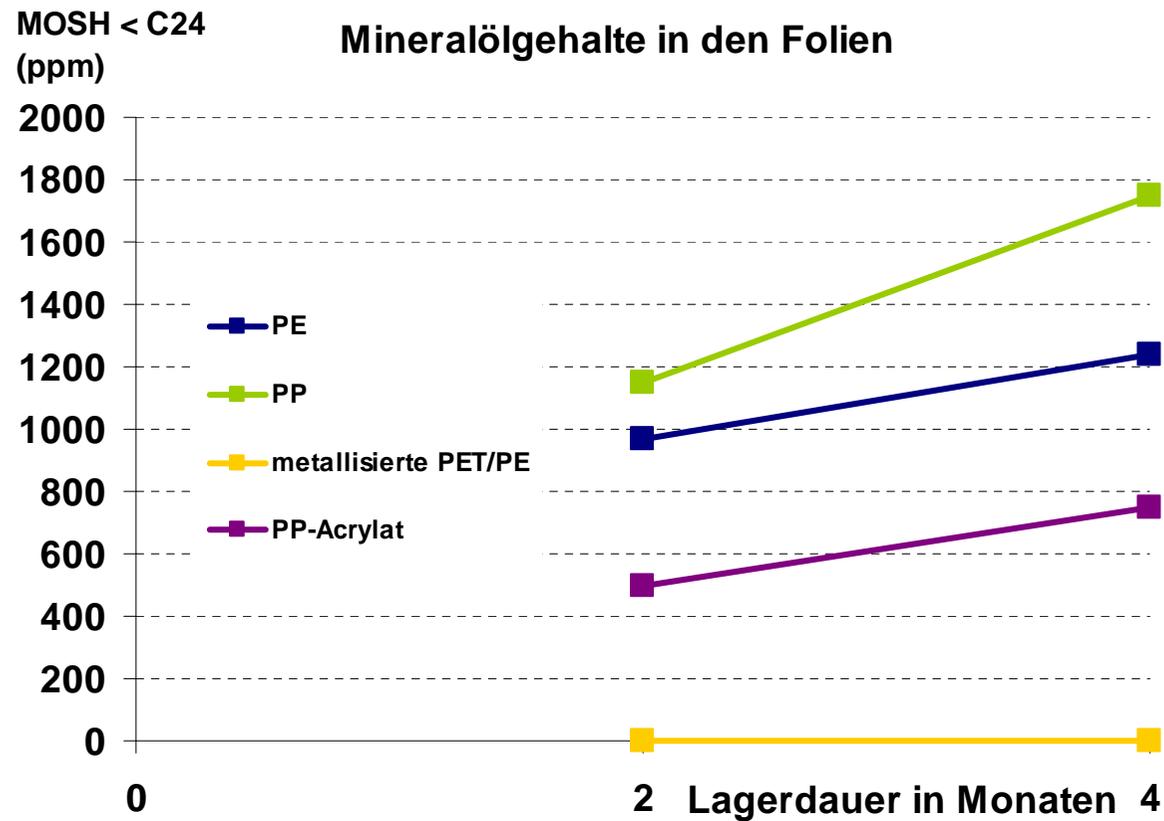


Lagerversuche: MOSH Lebensmittel



Karton: 368 mg/kg MOSH < C24; 17,5 g; 6,4 mg MOSH absolut
 100g Haferflocken => max. 64 ppm in Haferflocken erreichbar (100% Übergang)

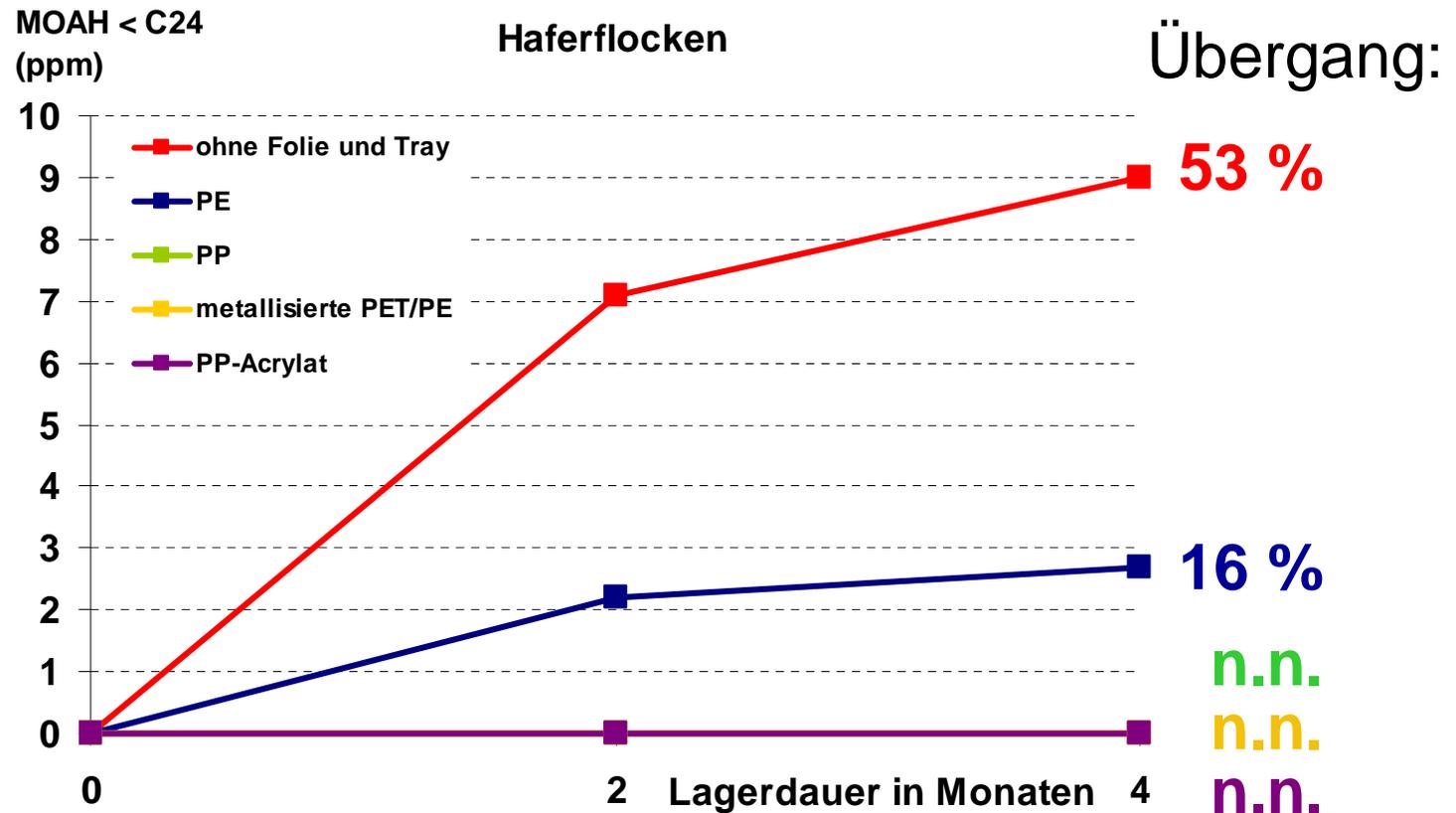
Lagerversuche: MOSH in Folien



Karton: 368 mg/kg **MOSH** < C24; 17,5 g => 6,4 mg MOSH abs.

Folien: 1,40 - 2,95 g => max. 4600 ppm in Folie möglich (100% Übergang)

Lagerversuche: MOAH Lebensmittel



Karton: 96 mg/kg MOAH < C24, 17,5 g; 1,7 mg MOAH absolut
 100g Haferflocken => max. 17 ppm in Haferflocken erreichbar (100% Übergang)

Lebensmittel: 119 Proben April 2010

- „repräsentativ ausgewählte verpackte Lebensmittel“
- Hintergrund der vorgezogenen Probenentnahme:
schnell große Datenmenge zur **Mineralölbelastung von trockenen Lebensmitteln in Kartonverpackungen** mit Recyclinganteil gewünscht



Eur Food Res Technol (2011) 232:175–182
DOI 10.1007/s00217-010-1376-6

ORIGINAL PAPER

Migration of mineral oil from printed paperboard into dry foods: survey of the German market

Antje Vollmer · Maurus Biedermann · Florian Grundböck ·
Jan-Erik Ingenhoff · Sandra Biedermann-Brem ·
Werner Altkofer · Koni Grob

Received: 28 July 2010 / Revised: 19 September 2010 / Accepted: 4 October 2010 / Published online: 19 October 2010
© Springer-Verlag 2010

Lebensmittel: 119 Proben April 2010

Probenauswahl

- **trockene** Lebensmittel
- Lagerung **Raumtemperatur**
- soweit ersichtlich **Recyclingkartons**
- **Deutscher Einzelhandel**, Filialen Raum Stuttgart
 - ALDI Süd
 - Spar
 - EDEKA
 - Kaufland
 - Lidl
 - Netto
 - Norma
 - Rewe
- Alter der Proben: i.d.R. ~ **3 von ~12-24 Monaten MHD** erreicht
(Stichproben Anfragen)

→ je 4 Proben identischer Charge
→ in Alufolie eingewickelt bis zur Analyse gelagert

Lebensmittel: 119 Proben April 2010

Innenverpackungen

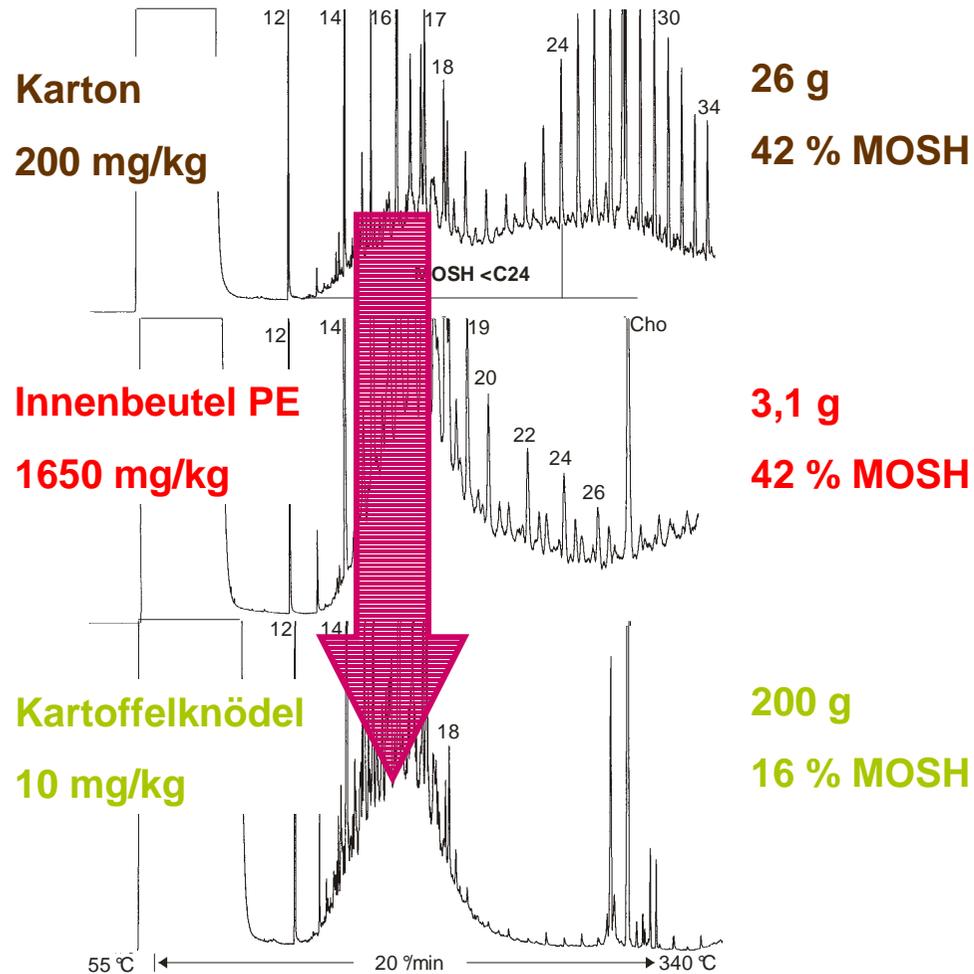
Infrarotspektroskopie, Mikrotomschnitte

- ohne Innenbeutel: 27
- Papier: 21
- Polyethylen (PE): 31
- Polypropylen (PP): 17
- Polypropylen (PP) Acrylat beschichtet: 5
- Polyethylenterephthalat/PE (PET/PE): 5
- Aluminium (bedampft): 15

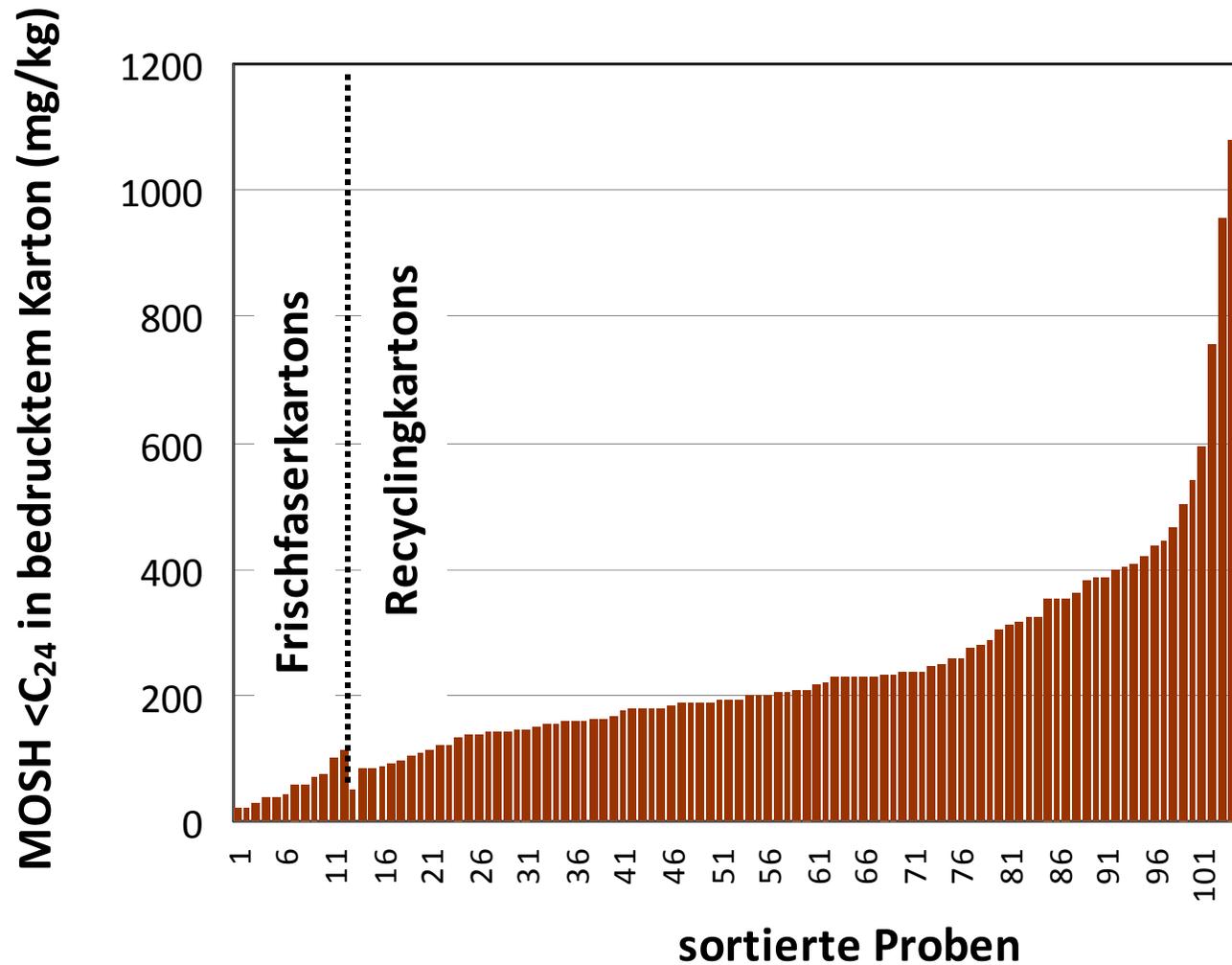
Produktgruppen: 119 Proben April 2010

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

Lebensmittel: 119 Proben April 2010



Lebensmittel: 119 Proben April 2010



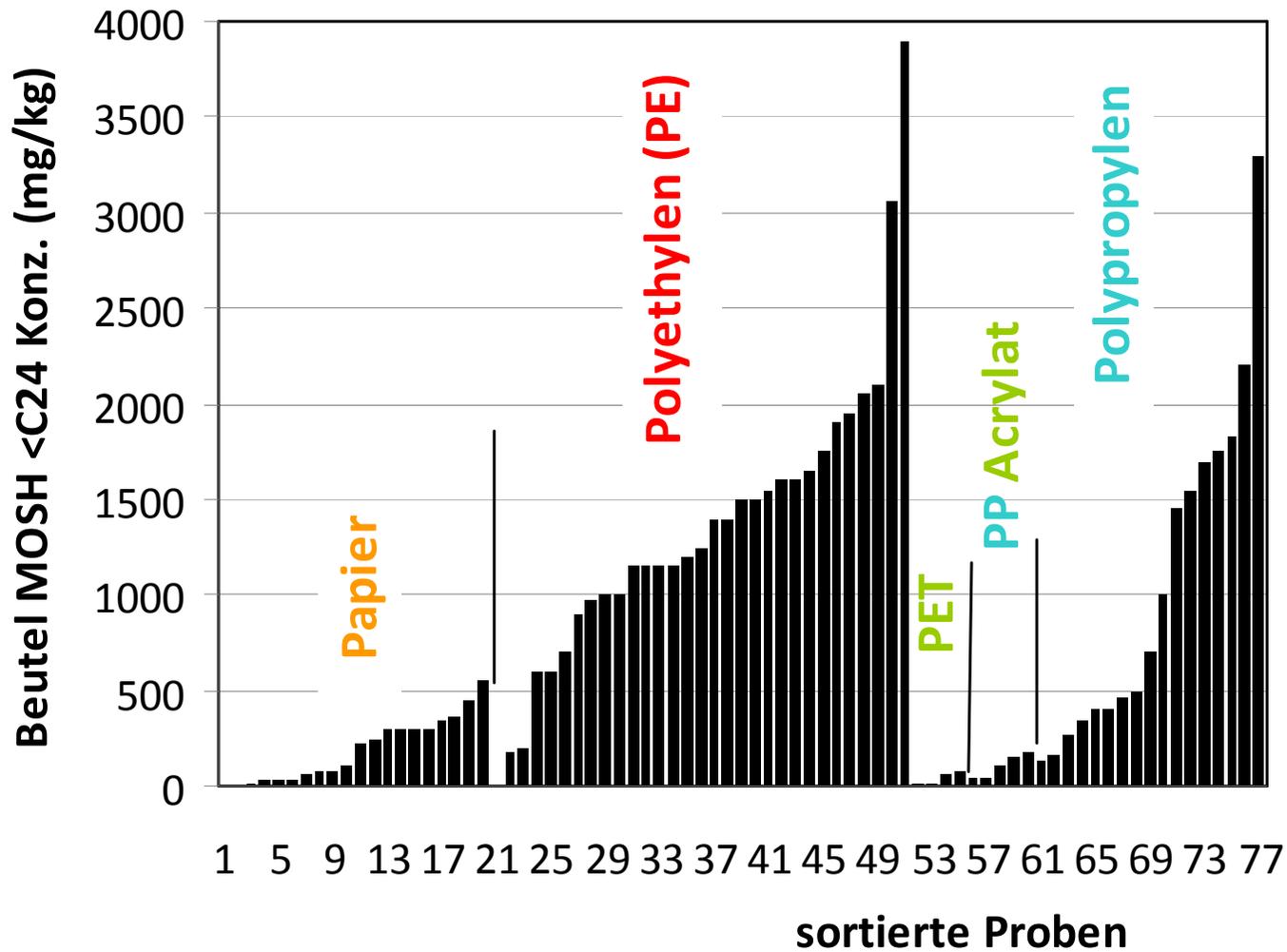
Karton

MOSH-
Analytik

Ergebnisse
04/2010

~3 Monate
Lagerung

Lebensmittel: 119 Proben April 2010



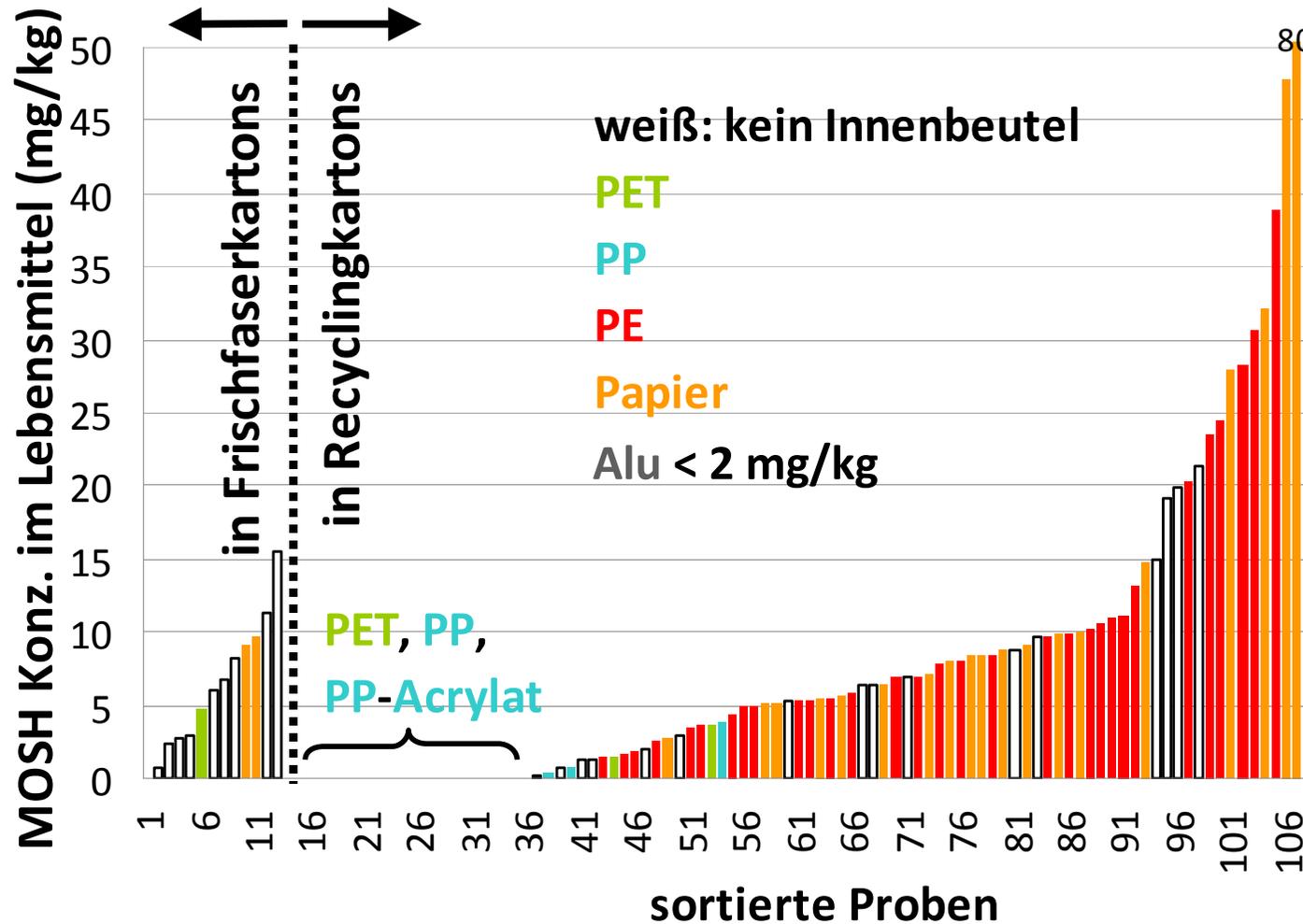
Innen-
beutel

MOSH-
Analytik

Ergebnisse
04/2010

~3 Monate
Lagerung

Lebensmittel: 119 Proben April 2010



LM

MOSH-
Analytik

Ergebnisse
04/2010

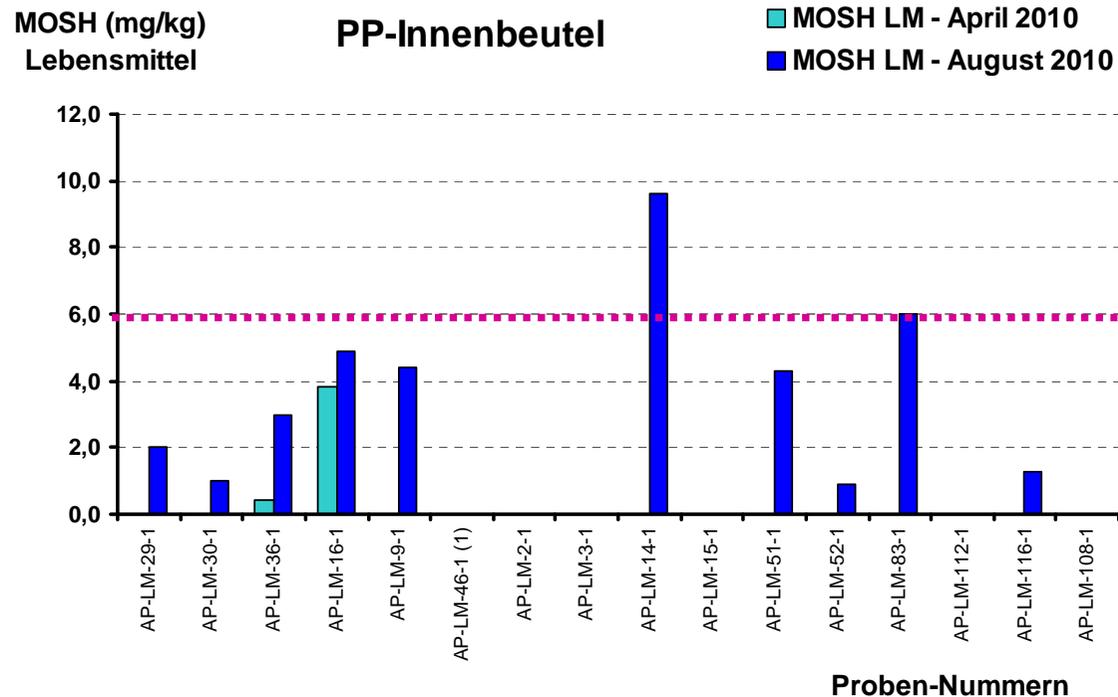
~3 Monate
Lagerung

119 Lebensmittel – Follow Up

April 2010 (LM 2-3 Monate alt): 14 von 16 **PP**-Beuteln dicht

August 2010 (LM 6-7 Monate alt): 6 von 16 **PP**-Beuteln dicht

Bei 8 im April noch dichten **PP**-Beuteln ist Mineralöl ins Lebensmittel migriert
z.T. > 6 mg/kg



→ alle **PP-Acrylat**- und **PET**-Beutel im August 2010 noch dicht

→ Ergebnisse am Ende des MHD ca. **August 2011** liegen demnächst vor

Ausblick - ausstehende Ergebnisse

– Pulpen

- Mineralölgehalte
- weitere Substanzen

– Lagerversuche

- Ergebnisse weitere Substanzen im Lebensmittel (nach 2, 4, 9 Monaten)
- Mineralölgehalte nach 9 Monaten

– 119-Lebensmittel

- Mineralölgehalte nach Ablauf des MHD
- weitere Substanzen nach Ablauf des MHD

Die Finanzierung dieses Vorhabens erfolgt durch das deutsche Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV) über die Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung (BLE).

Fragen ?



Kontakt

Dr. Antje Harling

CVUA Stuttgart
Schaflandstraße 3/2
D-70736 Fellbach

Antje.Harling@cvuas.bwl.de

<http://www.cvuas.de>

