

Übergänge von Mineralöl aus Verpackungsmaterialien auf Lebensmittel

Stellungnahme Nr. 008/2010 des BfR vom 09. Dezember 2009

Karton für Verpackungen wird aus ökologischen Erwägungen zu einem großen Teil aus recykliertem Altpapier hergestellt. Untersuchungen aus der Schweiz zeigen, dass Recyclingkartons hohe Mineralölanteile enthalten können. Ursprung der Mineralöle sind Druckfarben, wie sie üblicherweise im Zeitungsdruck verwendet werden. Werden Lebensmittel wie zum Beispiel Reis in derartigen Kartons verpackt, können Mineralöle aus dem Karton in größeren Mengen in das Lebensmittel übergehen. Wegen des hohen Anteils an Mineralölfractionen mit kürzerkettigen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sind derartige Kontaminationen von Lebensmitteln unerwünscht. Kürzerkettige Kohlenwasserstoffe werden vom Körper leicht aufgenommen, so dass bei häufigerem Verzehr derart belasteter Lebensmittel die toxikologischen Grenzwerte überschritten werden können. Aus tierexperimentellen Studien ist bekannt, dass Mineralölgemische mit niedriger Viskosität im Körper gespeichert werden und zu Ablagerungen und Schäden in der Leber, den Herzklappen und den Lymphknoten führen können. Aufgrund dieser Daten kam das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) in seiner Bewertung zu dem Schluss, dass der Übergang von Mineralölen auf Lebensmittel dringend minimiert werden sollte.

Zur Reduzierung dieser Stoffübergänge war das BfR vom Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV) um Übermittlung von Handlungsoptionen gebeten worden. Für Lebensmittel, die besonders leicht durch Mineralöle kontaminiert werden können, weist das BfR zum einen auf die Möglichkeit hin, über den Einsatz eines Innenbeutels den Stoffübergang aus dem Karton zu verhindern. Zum anderen ist für diese Lebensmittel auch die Verwendung von Kartons aus Frischfasern denkbar. Zudem sollte die Möglichkeit geprüft werden, die Zusammensetzung der im Zeitungsdruck verwendeten Druckfarben zu verändern und auf gesundheitlich bedenkliche Mineralöle zu verzichten. Dieser Vorschlag wird zusätzlich dadurch gestützt, dass eine Aufnahme von Mineralölen aus Zeitungsdruckfarben auch über den Hautkontakt erfolgen könnte.

1 Gegenstand der Bewertung

Untersuchungsergebnisse des Kantonalen Labors Zürich zeigen, dass Kartonverpackungen für Lebensmittel hohe Mineralölanteile enthalten, die auf das Recycling von Zeitungspapieren und die darin enthaltenen Druckfarben zurückgeführt werden konnten. Ein Übergang dieser Mineralöle auf Reis wurde in Mengen bis zu 19,4 mg/kg bestimmt. Es handelt sich dabei um kürzerkettige Mineralölfractionen mit Kohlenstoff-Zahlen unterhalb von 25 (< C25) und einem hohen Anteil an Aromaten (10-25 %).

2 Ergebnis

In tierexperimentellen Studien sind nach Gabe von Mineralölen mit niedriger bis mittlerer Viskosität toxische Wirkungen in Leber und Lymphknoten gefunden worden. In diesen Organen werden Ablagerungen von mineralischen Kohlenwasserstoffen auch beim Menschen nachgewiesen. Daher sind relevante Übergänge von resorbierbaren Mineralölgemischen aus Recyclingkarton-Verpackungen auf Lebensmittel unerwünscht und sollten soweit wie möglich reduziert werden. Insbesondere sollte die Aufnahme von Mineralölgemischen mit hohem Aromatenanteil wegen der potentiellen Belastung mit kanzerogenen Stoffen vermieden werden. Um das potentielle Gesundheitsrisiko durch Mineralöle besser zu charakterisieren, werden vom BfR Vorschläge zur Verbesserung der Bewertungsgrundlagen (z.B. Prüfung der Migrate auf das Vorhandensein von Kanzerogenen, toxikologische Prüfung der eingesetzten

Mineralöle) unterbreitet. Außerdem werden kurzfristige (z.B. Verwendung von Frischfaserzeugnissen bzw. von Innenbeuteln als Migrationsbarriere) und längerfristige Handlungsoptionen (Ersatz von Mineralölen in Druckfarben) zur Minimierung der Belastung von Papieren und Kartons für den Lebensmittelkontakt aufgezeigt.

3 Begründung

3.1 Risikobewertung

3.1.1 Agens

Recyclingkartons enthalten typischerweise 300-1000 mg/kg Mineralöl mit einer relativ geringen molaren Masse (hauptsächlich n-C18 bis n-C22) und einem Gehalt von aromatischen Anteilen zwischen 15-20 %. Bei den in den Kartons nachgewiesenen Mineralölgemischen handelt es sich um paraffinartige (offenkettige, meist verzweigte) und naphthenartige (zyklische) Kohlenwasserstoffe, die als „mineral oil saturated hydrocarbons“ (MOSH) bezeichnet werden, sowie um aromatische Kohlenwasserstoffe, „mineral oil aromatic hydrocarbons“ (MOAH), die vor allem aus hoch alkylierten Systemen bestehen (Biedermann et al., 2009).

3.1.2 Gefährdungspotential

Mineralöle sind Gemische sehr unterschiedlicher Zusammensetzung, die aufgrund ihrer Viskosität in 2 Gruppen eingeteilt werden: einerseits Mineralöle mit hoher Viskosität und andererseits solche mit mittlerer und niedriger Viskosität, die in 3 weitere Klassen unterteilt werden (Class I: Molekulargewicht > 480; Class II und III: Molekulargewicht < 480; EFSA, 2009). 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. Diese Weißöle führten in (sub)chronischen Studien an Ratten zwar zu Ölablagerungen in der Leber und zur Granulombildung in mesenterischen Lymphknoten, aber zu keinen eindeutig adversen Effekten (bis zur höchsten Dosis von 1200 mg/kg Körpergewicht). Dagegen wurden in einer Reihe von tierexperimentellen Studien mit Mineralölen niedrigerer Viskosität Entzündungsreaktionen in der Leber und an den Mitralklappen des Herzens sowie Histiozytose in Lymphknoten beschrieben (Fleming et al., 1998). Die toxikologischen Unterschiede zwischen den verschiedenen Mineralölgemischen führten zur Definition von Spezifikationen für mineralische Kohlenwasserstoffe für die Anwendung in Lebensmitteln (SCF, 1995).

Tierexperimentelle Ergebnisse zeigen, dass die Toxizität der Mineralöle mit ihrer Akkumulation im Körper korreliert (O'Hagan et al., 1996). Entscheidend für die Akkumulation ist vor allem die Resorption der Verbindungen (normale Paraffine < verzweigte Paraffine < zyklische Paraffine). Der Zusammenhang zwischen der gastrointestinalen Resorption und der

Länge der Kohlenwasserstoffketten ergibt sich aus folgenden Angaben: für C28-Verbindungen liegt die Resorption bei bis zu 5 % und für C14-Verbindungen bei 60 % (EFSA, 2009).

Auch beim Menschen kommt es aufgrund von natürlichen sowie artifiziellen Einträgen von mineralischen Kohlenwasserstoffen in Lebensmittel zur Anreicherung im Körperfett (durchschnittlich etwa 60 mg/kg) und in ähnlichen Konzentrationen in der Muttermilch (Biedermann et al., 2009). Ablagerungen von Mineralölen wurden wiederholt in Leber, Milz, Lymphknoten und anderen Geweben des Menschen nachgewiesen. Eine klinische Signifikanz dieser Ablagerungen und den damit einhergehenden histopathologischen Veränderungen (intra- und extrazelluläre Öltröpfchen mit minimaler Makrophagen-Reaktion) konnte bisher nicht eindeutig nachgewiesen werden (EFSA, 2009).

Für niedrigviskose Paraffinwachse (Ref.Nr. 95858, durchschnittliches Molekulargewicht mindestens 350, Viskosität mindestens 2,5 cSt bei 100 °C, Gehalt an mineralischen Kohlenwasserstoffen mit einer Kohlenstoffzahl kleiner als 25: nicht mehr als 40 Gew.-%), die als Additive zur Herstellung von Kunststoffen verwendet werden, wurde ein Migrationsgrenzwert von 0,05 mg/kg abgeleitet (EFSA, 2006). Dieser Migrationsgrenzwert beruht auf dem Nachweis der Abwesenheit eines genotoxischen Potentials von Extrakten aus den Paraffinwachsen in drei verschiedenen *in vitro* Mutagenitätstests; darüber hinaus gehende toxikologische Daten lagen bei dieser Bewertung nicht vor.

Während für Weißöle in *in vitro*- und *in vivo*-Studien kein genotoxisches Potential nachgewiesen wurde (EFSA, 2009), führt die Anwesenheit von aromatischen Verbindungen – vor allem polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) – in einigen anderen Mineralölgemischen zu mutagenen und kanzerogenen Wirkungen (Doak et al., 1983; Siemiątycki et al., 2004). Im Unterschied zu den PAK bestehen die in Druckfarben vorkommenden aromatischen Kohlenwasserstoffe (MOAH) aus einer großen Zahl von Verbindungen mit ein bis vier aromatischen Ringen, die zu mehr als 97 % alkyliert sind. Es ist bekannt, dass die Einführung von Alkylgruppen in aromatische Ringe zu veränderten toxikologischen Eigenschaften führen kann.

3.1.3 Exposition

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 (Biedermann, Grob 2010).

Es ist davon auszugehen, dass der gemessene Übergang zu einem wesentlichen Anteil über die Gasphase erfolgt. Die festgestellten Werte sind vergleichbar mit den Daten, die zum Übergang von Stoffen mit vergleichbarer Flüchtigkeit, wie z.B. Diisopropynaphthalin (DiPN) oder Diisobutylphthalat (DiBP), aus Recyclingkarton auf Lebensmittel bekannt sind.

Weitere Daten zum Übergang auf Lebensmittel liegen bislang nicht vor, eine Expositionsabschätzung ist deshalb nur begrenzt möglich. Der Verzehr einer Portion des untersuchten Reises würde unter der Annahme einer Portionsgröße von 100 g für eine Person mit einem Körpergewicht von 60 kg zu einer Aufnahme von 0,026 mg MOSH und 0,007 mg MOAH pro kg Körpergewicht führen.

Die Mineralölfractionen haben eine sehr komplexe Zusammensetzung. Angaben zu Einzelsubstanzen liegen nicht vor. Für die MOAH ist lediglich angegeben, dass es sich um alkylierte Benzole, Naphthaline und Benzothiophene, Fluorene und andere 3-Ringverbindungen sowie um 4-Ringverbindungen handelt. Das Vorhandensein von kanzerogenen Substanzen in dieser Fraktion kann nicht ausgeschlossen werden. Eine weitere analytische Auftrennung ist jedoch nach Auskunft des Kantonalen Labors Zürich nicht möglich.

3.1.4 Risikocharakterisierung

Im Unterschied zu den „Food grade“ Mineralölen mit genauen Spezifikationen haben die in Druckfarben vorkommenden Mineralöle andere Eigenschaften, da sie fast nur Kohlenstoff-Zahlen unterhalb von 25 und einen hohen Anteil an Aromaten (10-25 %) aufweisen. Daher ist bei letzteren mit einer stärkeren Resorption als bei den für Lebensmittel bewerteten Weißölen zu rechnen. Toxikologische Untersuchungen mit speziellen Mineralölgemischen, die für Druckfarben typisch sind, sind dem BfR nicht bekannt. Da die Stoffgemische aus MOSH und MOAH noch nicht ausreichend charakterisiert sind und auch keine toxikologisch relevante Leitsubstanz genannt werden kann, ist derzeit eine tägliche tolerierbare Aufnahmemenge (ADI) nicht ableitbar. Für die Risikoabschätzung können aber Mineralöle mit niedriger Viskosität und solche mit Aromatenanteilen herangezogen werden. Aufgrund der unter 3.1.2 beschriebenen Wirkungen können keine spezifischen toxikologischen Grenzwerte für Mineralöle in rezyklierten Fasern für den Lebensmittelkontakt abgeleitet werden, da in diesen Studien keine Gemische mit aromatischen Kohlenwasserstoffen geprüft wurden. Für die gesundheitliche Bewertung dieser Verbindungen ist vor allem der Anteil an resorbierbarem Material entscheidend, bei dem davon auszugehen ist, dass er nur langsam wieder aus dem menschlichen Körper entfernt wird und auch ohne klaren Nachweis einer klinischen Signifikanz zu einer prinzipiell unerwünschten Akkumulation führt. Daher ist unter Berücksichtigung

- des relativ hohen Aromatenanteils in Mineralöl aus Druckfarben und der Möglichkeit des Vorhandenseins von kanzerogenen Substanzen,
- der hohen Übergänge von Mineralölen insbesondere auf Lebensmittel mit großer spezifischer Oberfläche,
- der Akkumulation von Mineralölen in menschlichen Geweben sowie
- des temporären ADI-Wertes von 0,01 mg/kg Körpergewicht für Class II / III-Mineralöle

eine Minimierung des Übergangs von Mineralölen aus Druckfarben auf Lebensmittel dringend geboten.

4 Handlungsrahmen/Maßnahmen

Der Übergang von Mineralölen aus Kartonverpackungen auf Lebensmitteln wurde im Ausschuss Papier (19.10.2009), im Ausschuss Toxikologie (16.11.2009) und im Plenum der 4. Sitzung der BfR-Kommission für Bedarfsgegenstände (17.11.2009) diskutiert. Zusammenfassend wurde die Einschätzung des BfR, dass die Minimierung der Übergänge von Mineralöl aus Druckfarben erforderlich ist, bestätigt. 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) Verbesserung der Datenlage zur Bewertung von Mineralölgemischen:

- Messungen zum Gehalt in Recycling-Papier
- experimentelle Erhebung einer breiteren Datenbasis zum Übergang auf verschiedene Lebensmittel mit großer Oberfläche (Reis, Nudeln etc.);
- analytische Identifizierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit bekanntem kanzerogenen Potential in der MOAH-Fraktion
- Literatur-Recherche zum Vorliegen toxikologischer Daten für verschiedene Mineralölgemische ohne bzw. mit aromatischen Kohlenwasserstoffen
- toxikologische Prüfung der in Zeitungsdruckfarben verwendeten Mineralöle
- Informationen zur dermalen Belastung mit Mineralölbestandteilen aus Zeitungsdruckfarben

2) 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 wasserdampfundurchlässige Folien zu einem erhöhten Keimwachstum im Lebensmittel führen können

3) Längerfristige Optionen:

- Umstellung der Zusammensetzung von Druckfarben für Zeitungen, Verwendung von längerkettigen 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 Entfernbarekeit von Ölen in diesem Prozess nur wenig erfolgversprechend)
- Ausschleusen von Zeitungspapieren als Rohstoffquelle für die Herstellung von Papier und Karton für den direkten Lebensmittelkontakt

Es werden gemeinsame Anstrengungen der beteiligten Industriezweige (Druckfarben, Zeitungsdruck, Erfassung von Altpapier, Papierherstellung, Verpackungsmittelherstellung, Lebensmittelabfüllung) für erforderlich gehalten, um den Eintrag von mittel- und niedrigviskosen Mineralölen mit Aromatenanteilen in Lebensmittel zu verringern.

Es wird darauf hingewiesen, dass eine Änderung der Zusammensetzung von Zeitungsdruckfarben auch unter dem Aspekt der möglichen Exposition über den Hautkontakt wünschenswert ist.

5 Referenzen

Biedermann M, Fiselier K, Grob K, 2009

Aromatic hydrocarbons of mineral oil origin in foods: Method for determining the total concentration and first results. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57: 8711-8721.

Biedermann M, Grob K, 2010

Is recycled newspaper suitable for food contact materials? Technical grade mineral oils from printing inks. *European Food Research and Technology* 230: 785-796

Doak SMA, Brown VKH, Hunt PF, Smith JD, Roe FJC, 1983
The carcinogenic potential of twelve refined mineral oils following long-term topical application. *British Journal of Cancer* 48: 429-436.

EFSA, 2006
Opinion of the Scientific Panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food (AFC) related to a 13th list of substances for food contact materials .
EFSA Journal 418-427: 1-25.
(http://www.efsa.europa.eu/EFSA/efsa_locale-1178620753812_1178620770938.htm)

EFSA, 2009
Scientific Opinion on the use of high viscosity white mineral oils as a food additive. *EFSA Journal* 7(11): 1387.
(http://www.efsa.europa.eu/EFSA/efsa_locale-1178620753812_1211903071498.htm)

Fleming KA, Zimmerman H, Shubik P, 1998
Granulomas in the livers of humans and Fischer rats associated with the ingestion of mineral hydrocarbons: A comparison. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 27: 75-81.

O'Hagan S, Heller E, Barlow S, 1996
Mineral hydrocarbons: An overview. Department of Health, Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, London, UK. CS/ADD/MsAD/121-Rev. 4.

Scientific Committee on Food, 1995. Opinion on mineral synthetic hydrocarbons. Reports of the Scientific Committee for Food (37th series published in 1997)

Siemiatycki J, Richardson L, Straif K, Latreille B, Lakhani R, Campbell S, Rousseau M-C, Boffetta P, 2004
Listing occupational carcinogens. *Environmental Health Perspectives* 112(15): 1447-A89.

Vavasour E, Chen J
Mineral oils (medium- and low- viscosity) and paraffin waxes (first draft). WHO Food Additives Series 50.
(<http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v50je04.htm>, 01.12.2009)