

Beantragung der Aufnahme von Substanzen in die BfR-Empfehlungen XXXVI, XXXVI/1, XXXVI/2 oder XXXVI/3 („Papier-Empfehlungen“)

Hinweise des BfR vom 1. August 2013

Die nachfolgend aufgeführten Hinweise stellen keinen abschließend festgelegten Prüfumfang dar. Jeder eingereichte Antrag wird nach dem aktuellen Stand des Wissens individuell geprüft, wodurch sich ergänzende Nachforderungen ergeben können.

1 Einleitung

Bei der Beantragung der Aufnahme von Substanzen in die BfR-Empfehlungen zu Materialien für den Lebensmittelkontakt ist ein Dossier vorzulegen, das verlässliche Aussagen über die Art und Menge des Übergangs von antragsrelevanten Stoffen aus dem Papier in die damit in Kontakt tretenden Lebensmittel unter den ungünstigsten vorgesehenen Anwendungsbedingungen erlaubt und andererseits entsprechende toxikologische Datensätze beinhaltet. Die Ermittlung dieser Daten basiert auf dem Fragebogen der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (Note for Guidance), welcher für Substanzen entwickelt worden ist, die bei der Herstellung von Kunststoffen für den Lebensmittelkontakt eingesetzt werden sollen. Da bei der Beantragung von Substanzen zur Herstellung von Papieren, Kartons und Pappen in manchen Punkten abweichende Angaben erforderlich sind, hat das BfR hierzu einige ergänzende Hinweise zusammengestellt.

Bei der Bewertung der beantragten Chemikalien werden nicht nur die Aktivsubstanzen selbst betrachtet, sondern auch deren Verunreinigungen sowie Reaktions- und Abbauprodukte. Der im Folgenden verwendete Begriff „Substanzen“ schließt diese mit ein.

Eine gravimetrische Prüfung des Globalmigrates bzw. des Trockenrückstandes von Extrakten ist bei Papier in der Regel nicht sinnvoll, da dessen Größe zu sehr von freigesetzten Fasern bestimmt wird und somit bezüglich einer beantragten Substanz (z. B. eines Papierausrüstungsmittels) wenig oder gar nicht aussagekräftig ist. Daher wird in den Extrakten und Migraten spezifisch auf die vorgenannten Substanzen geprüft.

2 Grundsätzliche Überlegungen und Vorgehensweisen zur Ermittlung des Übergangs von Stoffen aus Papier

Im Folgenden werden unterschiedliche Ansätze beschrieben, um den Übergang von Substanzen aus einem Papier auf das darin enthaltene Lebensmittel zu beschreiben.

Für den Nachweis der Unbedenklichkeit für den beantragten Einsatzzweck gilt grundsätzlich immer die Migration ins Lebensmittel. Da diese jedoch oft schwer zu bestimmen ist, wurden Modelle (Konventionen) entwickelt. Diese sind normalerweise konservativ. Weil sie in gewissen Situationen die real auftretende Belastung unterschätzen, müssen sie mit Vorsicht angewendet werden. Umgekehrt können die Modelle die reale Belastung weit überschätzen. Dann steht es dem Antragsteller frei, eine der Realität nähere Belastung herzuleiten.

Grundsätzlich sollte der Antragsteller bei seinen Betrachtungen von einem Verhältnis von Oberfläche Papier zu Masse Lebensmittel ausgehen, das die typischen bzw. üblicherweise vorhersehbaren (ungünstigen) Anwendungen berücksichtigt. Wird auf die im Kunststoffbereich verwendete Konvention zurückgegriffen, dass 6 dm² Verpackung in Kontakt mit 1 kg Lebensmittel stehen, ist dies anhand von Applikationsbeispielen zu belegen und die Anwen-

dung für ungünstigere Verhältnisse ggf. entsprechend einzuschränken. Auch bezüglich des Flächengewichtes ist von typischen bzw. üblicherweise vorhersehbaren (ungünstigen) Anwendungen auszugehen. Liegen keinerlei Anhaltspunkte für die tatsächliche Anwendung vor, ist ein Flächengewicht von 300 g/m² anzunehmen.

Alle getroffenen Annahmen sind nachvollziehbar zu begründen.

Die im Folgenden aufgeführten Modellsysteme bauen hierarchisch aufeinander auf. Sollte der Nachweis der Unbedenklichkeit für den beantragten Einsatzzweck mit einem der Modelle gelingen, so kann auf die Durchführung der nachfolgend aufgeführten Untersuchungen verzichtet werden.

2.1 Theoretische Berechnung unter der Annahme des vollständigen Übergangs, ausgehend von der im Prozess eingesetzten Einsatzmenge

In diesem Fall geht man von der Annahme aus, dass die gesamte eingesetzte Menge der Substanzen während der Papierherstellung im/auf dem Papier verbleibt und auf das Lebensmittel übergeht. Dazu ist von der analytisch bestimmten Zusammensetzung des Handelsproduktes auszugehen. Diese Berechnung ist unabhängig von den weiterhin durchgeführten Bestimmungen obligatorisch.

2.2 Theoretische Berechnung unter der Annahme des vollständigen Übergangs, ausgehend vom Gehalt im Papier

In der Regel muss in Zuge der Antragsstellung ein Testpapier (üblicherweise 300g/m² bzw. Umrechnung der Ergebnisse auf 300g/m², s. Punkt 2) mit einer handelsüblichen Zusammensetzung und der maximalen Einsatzmenge der beantragten Substanz hergestellt werden. Dabei ist ggf. eine Anreicherung der Aktivsubstanz im Prozesswasser zu berücksichtigen. Die auf dem Prüfpapier aufgezogene Menge der Substanzen muss analytisch bestimmt werden, wobei bei der Anwendung von Extraktionsmethoden die Vollständigkeit der Extraktion zu belegen ist. Anschließend wird unter der Annahme eines vollständigen Übergangs aus dem Papier der Gehalt im Lebensmittel berechnet.

2.3 Migrationsmessung

2.3.1 Migrationsmessung in Simulanzen

Ausgangspunkt für diese Berechnungen sind Ergebnisse der Bestimmung der Substanzen in Migrationslösungen, die mit dem fertigen Papier erhalten wurden (vgl. 3.2.-3.4.):

- Bedingungen in Anlehnung an die Vorgaben des Anhangs V, Kapitel 2, der Verordnung (EU) Nr. 10/2011
- Bestimmung des Übergangs von Papier und Pappe durch die Anwendung von modifizierten Polyphenylenoxiden (MPPO) (DIN EN 14338)

Migrate im Sinne dieses Dokumentes können auch mit den folgenden Konventionsmethoden hergestellt werden:

- Kaltwasserextrakt entsprechend DIN EN 645
- Heißwasserextrakt entsprechend DIN EN 647

- Organischer Lösemittelextrakt entsprechend DIN EN 15519

Es wird davon ausgegangen, dass der im Simulanz gemessene Übergang dem Übergang ins Lebensmittel entspricht.

Im Antrag ist unter 2.1.4 Löslichkeit (Solubility) auch die Löslichkeit der Substanz in den verwendeten Simulanzien anzugeben.

Die verwendeten Simulanzien können entsprechend dem aktuellen Stand der Wissenschaft eingeschränkt oder an die physikalisch-chemischen Eigenschaften der zu bestimmenden Substanzen angepasst werden.

2.3.2 Migrationsmessungen in Lebensmittel

Dieser Ansatz ist dann nötig, wenn Zweifel daran bestehen, dass eine Bestimmung der realen Migration mit Simulanzien möglich ist. Die Auswahl der Prüflebensmittel und der Kontaktbedingungen hat nach dem Stand der wissenschaftlichen Erkenntnis zu erfolgen.

2.4 Angabe der Ergebnisse

Die Ergebnisse nach 2.1 bis 2.3 sind in einer tabellarischen Übersicht darzustellen und auf Plausibilität zu diskutieren (Verbleib der aktiven Substanz im Prozesswasser, irreversibles Aufziehen auf die Papiermatrix). Eine Vorlage für die Übersicht ist zu finden unter:

http://www.bfr.bund.de/cm/343/vorlage_stoffuebersicht.xls

3 Prüfbedingungen für die einzelnen Empfehlungen

Die unter 2. festgelegte Vorgehensweise kann mittels einer der im Folgenden angegebenen Prüfansätze umgesetzt werden.

3.1 Vorbemerkung zu den Extraktions- bzw. Migrationsuntersuchungen (für alle nachfolgend aufgeführten Empfehlungen geltend)

Der Antragsteller steht in der Verantwortung, die passenden Prüfbedingungen auszuwählen. Dazu ist es notwendig, die Eigenschaften (z. B. Löslichkeit, Polarität oder Flüchtigkeit) der möglicherweise übergehenden Substanzen zu kennen sowie Informationen über den Einsatz des fertigen Papiers zu haben. Bei amphiphilen Substanzen ist bei der Auswahl der Extraktionslösemittel bzw. Simulanzien darüber hinaus zu berücksichtigen, dass in Lebensmitteln vorkommende emulgierend wirkende Stoffe Einfluss auf die Höhe der Übergänge haben. Papiere stehen oft im Kontakt mit trockenen Lebensmitteln. In diesem Fall kann der Übergang über Verdampfung aus dem Papier und Rekondensation im Lebensmittel erfolgen, wofür bereits ein geringer Dampfdruck ausreicht. Bei der Auswahl der Prüfbedingungen ist auch bei niedrigen Temperaturen die Möglichkeit eines solchen Gasphasenübergangs zu berücksichtigen.

Die Prüfbedingungen müssen die ungünstigsten in der Praxis vorkommenden Bedingungen abbilden (worst case). Bei allen Extraktions- und Migrationsexperimenten ist ein mit der maximal vorgesehenen Einsatzmenge hergestelltes Papier ohne Vorbehandlung zu verwenden. Bei den Untersuchungen ist es gegebenenfalls sinnvoll, zusätzlich auch das nicht ausgerüstete Papier zu untersuchen, um so erkennen zu können, welche Substanzen bzw. Signale nicht aus der Verwendung des beantragten Stoffes, sondern aus dem Papier stammen.

Auf Grund der genannten Überlegungen sind die nachfolgend aufgeführten Extraktionsmittel/Simulanzien/Prüflebensmittel nur als Beispiele zu verstehen, bei denen der Antragsteller zu prüfen hat, ob sie tatsächlich den worst case abbilden oder eine Alternative zu wählen ist. Dabei sind Löslichkeitsbetrachtungen sowie Wiederfindungsexperimente in der Regel wichtige Hilfen. **Sofern belegt werden kann, dass die mit einem Simulanz bzw. Extraktionslösemittel gemessenen Übergänge den ungünstigsten Fall darstellen, ist die alleinige Prüfung mit demselben hinreichend.**

3.2 Papiere nach Empfehlung XXXVI

Migrationsberechnung basierend auf Konventionsmethoden:

- Kaltwasserextrakt gemäß DIN EN 645
 - organischer Lösemittel-extrakt (Isooctan/95 % Ethanol) gemäß DIN EN 15519
- oder
- Migrationsversuche in Anlehnung an die Vorgaben der Verordnung (EU) Nr. 10/2011
 - ggfs. Bestimmung des Übergangs von Papier und Pappe durch die Anwendung von modifizierten Polyphenylenoxiden (MPPO) (DIN EN 14338)

3.3. Papier nach Empfehlung XXXVI/1

Migrationsberechnung basierend auf Konventionsmethoden:

- Heißwasserextrakt gemäß DIN EN 647
- organischer Lösemittel-extrakt mit Isooctan/95 % Ethanol, gemäß DIN EN 15519 (nur wenn aufgrund der Polarität des Lebensmittels erforderlich)

Migrationsversuche sind in diesem Fall nicht vorgesehen, da die Papiere im Rahmen ihrer Verwendung extrahiert werden.

3.4. Papier nach Empfehlung XXXVI/2

Migrationsberechnung basierend auf Konventionsmethoden:

- Heißwasserextrakt (DIN EN 647)
 - organischer Lösemittel-extrakt (Isooctan/95 % Ethanol) gemäß DIN EN 15519
- oder
- Migrationsversuche:
 - 2 h bei 220 °C unter Verwendung von modifizierten Polyphenylenoxiden (MPPO) als Simulanz (DIN EN 14338)
- alternativ:
- 2 h bei 220 °C mit Prüfteig gem. DIN 10955, Abschnitt 11.2.5.4

Bei ausschließlicher Verwendung der Papiere oder Kartons in Mikrowellengeräten sind die Migrationsversuche 30 min bei 150 °C durchzuführen.

Thermostabilität:

Bei Substanzen, die in die Empfehlung XXXVI/2 aufgenommen werden sollen, ist die Prüfung der Thermostabilität erforderlich. Dabei ist die beantragte Substanz (ohne Papiermatrix) mittels Thermogravimetrie wie folgt zu prüfen: Eine geeignete Probemenge wird auf 220 °C erhitzt und anschließend für 2 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Dann wird die Probe

weiter auf 250 °C erwärmt und dort für 10 Minuten belassen. Für Mikrowellenanwendungen wird die Probenmenge auf 150 °C erhitzt und anschließend für 30 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Als Aufheizrate sollten 10 °C pro Minute gewählt werden; die Prüfung erfolgt unter Einfluss von Luftsauerstoff (keine Stickstoff-Spülung). Die Genauigkeit des verwendeten Verfahrens ist anzugeben. Die thermogravimetrische Untersuchung muss den Zersetzungspunkt mit einschließen; ggf. muss auf eine höhere Temperatur als 250 °C erwärmt werden. Flüchtige Freisetzungserzeugnisse sind qualitativ und quantitativ anzugeben. Zeigt die Probe bis zum Erreichen der 250 °C Anzeichen einer Zersetzung, so sind auch die entstehenden Zersetzungserzeugnisse qualitativ und quantitativ zu bestimmen und in die Antragstellung einzubeziehen. Geeignete Verfahren hierzu sind beispielsweise Thermodesorption und purge and trap. Mögliche Reaktionen mit Bestandteilen von Lebensmitteln gemäß 2.2.7 des Note for Guidance sind zu diskutieren.

4 Weitere Hinweise

4.1 Beantragung von perfluorierten Substanzen

Bei Anträgen zur Aufnahme von Substanzen, die Fluoratome enthalten, ist folgende Problematik zu beachten: Der Atomradius von Fluor ist wesentlich geringer als der von Wasserstoff. Dadurch können Moleküle, bei denen mehrere Wasserstoffatome durch Fluor ersetzt sind, ein wesentlich höheres Molekulargewicht besitzen, ohne dass sich das tatsächliche Molekülvolumen ändert. Zudem erhöht die Perfluorierung die Flüchtigkeit und damit auch die Migrationsfreudigkeit von solchen Substanzen. Die Annahme, dass Stoffe mit einem Molekulargewicht > 1000 Dalton aufgrund ihrer Molekülgröße nicht mehr im Gastrointestinaltrakt resorbiert werden und deshalb kein toxikologisches Risiko darstellen, kann deshalb nicht übertragen werden. Aus diesem Grund ist bei Anträgen für polymere perfluorierte Substanzen im Hinblick auf die Molekulargewichtsverteilung anzugeben, wie groß der Anteil von Molekülen bis 1500 Dalton ist.

4.2 Screening

Herstellungsbedingte Verunreinigungen in der beantragten Substanz müssen analytisch erfasst und sowohl qualitativ als auch quantitativ charakterisiert werden. Bei der bestimmungsgemäßen Verwendung der beantragten Substanz (Papierherstellungsprozess) können weitere Reaktions- und Abbauprodukte auftreten. Diese können aus der Chemie des Anwendungsprozesses abgeleitet werden, müssen aber analytisch verifiziert und quantifiziert sowie auf Vollständigkeit überprüft werden. Aus diesem Grund ist ein Screening erforderlich. Beim Screening sollte eine möglichst umfassende Analytik angewandt werden, welche alle relevanten Komponenten erfasst.

4.3 Analysenmethode für die amtliche Überwachung

Wie in 5.1.8 und 6.5 des Note for Guidance beschrieben, ist eine Methode zur Bestimmung der Substanz im fertigen Papier vorzulegen, die von der amtlichen Überwachung genutzt werden kann.

4.4 Nachvollziehbarkeit, Rohdaten

Alle Stoffangaben müssen nachvollziehbar dokumentiert sein. Dies gilt insbesondere für analytische Angaben (z. B. Stoffübergänge). Es sind alle Rohdaten (Peakflächen etc.) beizule-

gen, bei chromatographischen Methoden sind zusätzlich mindesten beispielhaft typische Chromatogramme (Standards, Proben, Blanks) mitzuliefern. Dabei ist auf gute Lesbarkeit aller relevanten Details zu achten.