

9. BfR-Forum Verbraucherschutz

Kontaminanten in Recyclingpapier - Problemstoffe, Problemlösungen -

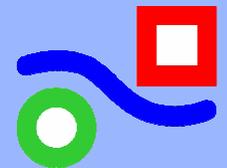
Dr. Beate Brauer
Berlin, 28. 10. 2010

Papier/Kartonagen spielen eine große Rolle im Kontakt mit Lebensmitteln!



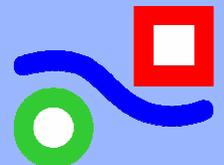
Vielfältige Anwendungen:

- Verpackung von trockenen Lebensmitteln, wie Mehl, Müsli, Reis, Backmischungen, Kakao, Zucker
- Kontakt mit feuchten, fettigen Lebensmitteln: z.B. Imbisssteller, Pizzakarton, Sahneabdeckpapier
- Papiere, die mit wässrigen LM in Berührung kommen, z.B. Filterpapiere
- Papiere, Kartons und Pappen für Backzwecke, z.B. Backpapier, Muffinförmchen
- Saugpads für Frischfleisch, Geflügel, Fisch



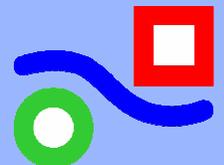
Deutsche BfR-Empfehlungen für Papier und Kartonage

- Empfehlung XXXVI - Geltungsbereich:
 - Verpackung von trockenen Lebensmitteln:
z.B. Mehl, Müsli, Reis
 - Kontakt mit feuchten, fettenden Lebensmitteln:
z.B. Imbisssteller, Pizzakarton
=> Recyclat ist erlaubt
- Für andere Anwendungen ist Recyclat gemäß den Empfehlungen des BfR nicht erlaubt.
(Kaffeefilterpapier, Backpapier, Saugpads)



Rohstoff Altpapier - Problematik -

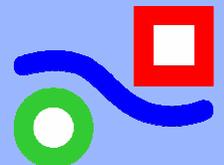
- Rohstoffe stammen aus dem Nicht-Lebensmittel-Kontakt (z.B. Bücher, Zeitschriften, Büroabfälle).
- Enthalten sind Stoffe, die nicht für den LM-Kontakt vorgesehen waren:
 - keine Regelung vorhanden
- Nicht alle Stoffe lassen sich beim Recyclingvorgang entfernen.
- Ein Reinigungsschritt wird nicht durchgeführt.
- Die in den Recyclingfasern verbliebenen Stoffe gelangen in das LM-Kontaktpapier



Kontaminanten in Recyclingpapier und -karton

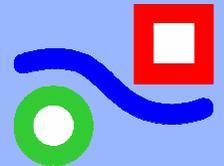
- **Bekannte hydrophobe Kontaminanten:**
 - Diisopropylnaphthalin** - aus Selbstdurchschreibepapier
 - Benzophenone** - aus Druckfarben
 - Phthalate (DiBP)** - aus Klebstoff
 - Mineralöl** - aus Zeitungsdruck
- **Übergänge ins Lebensmittel über den Dampfraum**

- **Betroffen sind trockene LM, verpackt in Kartonagen (Faltschachteln).**



Diisobutylphthalat (DiBP)

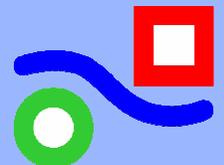
- **Seit 2007: Befunde von DiBP in recycelten Papieren/-Kartonagen im LM-Kontakt sowie im verpackten LM**
- **Verwendung:**
als Weichmacher in Dispersionsklebern, eingesetzt z.B. in Wellpappe, Kleberücken von Zeitschriften, Büchern
- **Ursachen der Kontamination:**
 - Eintrag über Recyclat
 - Z.T. Verwendung DiBP-haltiger Kleber zum Verkleben von Faltschachteln für den LM-Kontakt



Diisobutylphthalat

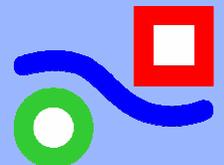
- Toxikologie, Beurteilung, Maßnahmen -

- keine Bewertung durch EFSA
- aber: SML von Di-n-butylphthalat (DBP): 0,3 mg/kg in spezifischer Kunststoffregelung
- Studien an Ratten zeigen für DiBP und DBP vergleichbare entwicklungstoxische Wirkungen
- BfR empfiehlt auf der Basis einer realistischen Expositionsabschätzung und Datenerhebung: temporärer Richtwert von
 - 1 mg/kg LM für die Summe von DiBP und DBP
 - bzw. 0,5 mg/kg Säuglingsnahrung
- Selbstverpflichtung der Papierindustrie: Minimierung der Übergänge auf $< 0,3$ mg/kg LM bis zum Jahr 2010
- Verzicht der europäischen Klebstoffindustrie auf DiBP



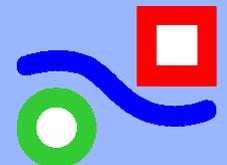
Diisobutylphthalat - Behördenmaßnahmen

- Kontrolle des Marktes durch die Länder
– auch im Rahmen von BÜp-Programm
- Befunde ab 1 mg/kg LM (bzw. 0,5 mg/kg) : nicht rechtskonform
- Halbjährliche Meldepflicht der Untersuchungseinrichtungen gegenüber BVL
- Zusammengefasster Bericht des BVL halbjährlich an BfR
- BfR entscheidet über Dauer des befristet geltenden Richtwertes



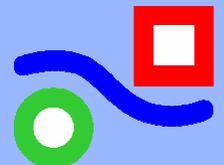
DiBP-Übergänge - Welche Lebensmittel sind betroffen?

Lebensmittel (2008)	Maximalübergänge [mg/kg]
Mikrowellenpopcorn	bis 30
(Bio-) Mehl, Backmischungen	bis 10
Paniermehl	bis 4
Kakao	2-3
Puderzucker	2-3
Knäckebrötchen	ca. 2
Babytrockenbrei	1-2
Reis, Haferflocken, Couscous	ca. 1
TK Spinat, Erbsen	-



Von Einfluss auf die Migration sind:

- Art des Lebensmittels
hohe Adsorptionskraft feinkörniger LM (Mehl)
- Lagerdauer
Übergänge ins LM sind um so höher, je weiter
Ablauffrist des MHD fortgeschritten ist.
- Zwischenverpackung
aus Papier: keine Barriere
aus Polyethylen: unzureichende Barriere
aus Laminaten, z.B. mit Aluminium, PET, Polyamid:
gute Barriere

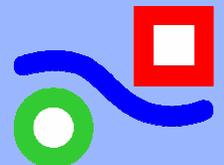


Befunde bzgl. DiBP/DBP im LM (CVUA-MEL)

Jahr	Probenzahl	Übergänge > 0,3-1 mg/kg	Übergänge > 1 mg/kg
2007	58	50 %	22 %
2008	87	9 %	20 %
2009	81	20 %	9 %
2010 (1. HJ)	35	8,5 %	3 %

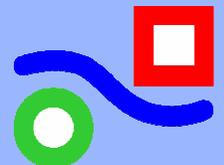
- Minimierungsstrategie der Industrie zeigt Wirkung:
abnehmender Anteil an auffälligen Proben

→ Rücknahme des BfR-Richtwerts von 1 auf 0,3 mg/kg im Jahr 2011



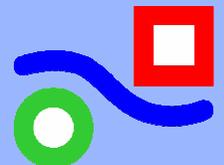
Herkömmliche Strategien der Problemlösung:

- Identifizierung eines Problemstoffes
- Abschätzung der toxikologischen Eigenschaften - ggf. Festlegung eines Beurteilungswertes
- Ursachenforschung: Woher kommt der Stoff?
- Verschließen der Eintragsquelle –
 - Eliminierung des Papierrohstoffes vom Recycling
 - Substitution des Stoffes
- Minimierungsprozess erfolgt zeitverzögert
 - Allmähliches Ausschleusen aus dem Faserpool
- Kontrolle der Minimierung



Gibt es einen besseren Weg?

- **Statt Problemlösung – Problemvermeidung**
- **Die Entdeckung bisher unbekannter Stoffe ist nicht auszuschließen.**
- **Ausgehend von VO (EG) Nr. 2023/2006 (GMP-VO) ist die Rechtskonformität von LM-Kontaktmaterialien zu gewährleisten.**
- **Eine prophylaktische Vorgehensweise ist notwendig.**



3 Ansatzpunkte für Qualitätssicherung bei Recyclingpapier

1. Rohstoffquelle:

Ausschluss unerwünschter Stoffe nicht möglich:

- heterogene Zusammensetzung
- keine Information über Stoffe

2. Recyclingvorgang:

Reinigung ineffizient

3. Analytische Kontrolle des Faserproduktes:

sauberes Produkt

kontamin. Produkt

- geeignet für LM-Kontakt

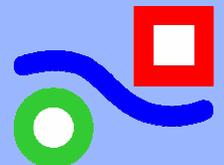
- Zwischenbeutel notwendig



Quelle: VDP

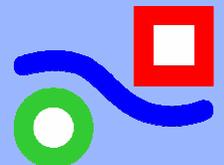
Anforderungen an Methode zur Feststellung – auch unbekannter – Kontaminanten

- **Multimethode**
Erfassung zahlreicher Stoffe
- **Unspezifischer Detektor**
Erfassung unterschiedlicher Stoffe
- **Hohe Empfindlichkeit**
(10 ppb für unbewertete Stoffe)
- **Abgrenzung von zulässigen Stoffen**
 - nach Empfehlung XXXVI
 - Holzinhaltsstoffe
- **Berücksichtigung der Art des Kontaktes/Übergangs**



Untersuchung entsprechend Kontaktart

- **Verpackungsmittel für trockene LM:**
 - Übergang von Stoffen über die Gasphase
 - Untersuchung des Lebensmittels (od. Tenax)
 - Untersuchungsmethode: GC-MS
- **Verpackungsmittel für feuchte LM:**
 - Migration i.S. eines Diffusionsvorgangs
 - Untersuchung im Kaltwasserextrakt
 - Untersuchungsmethode: HPLC



Bestimmung von Kontaminanten in Papier/Kartonage und in trockenen LM'n mittels GC-MS

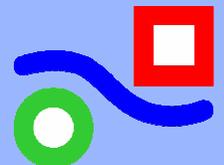
- 1.) 2-3 g Lebensmittel (bei Übergängen > 0,3 mg/kg)
- 2.) 1 g Papier

↓
Accelerated Solvent Extraction (ASE)
Hexan (gereinigt über Aluminiumoxid)

Achtung: Blindwertproblematik beachten!

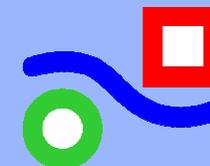
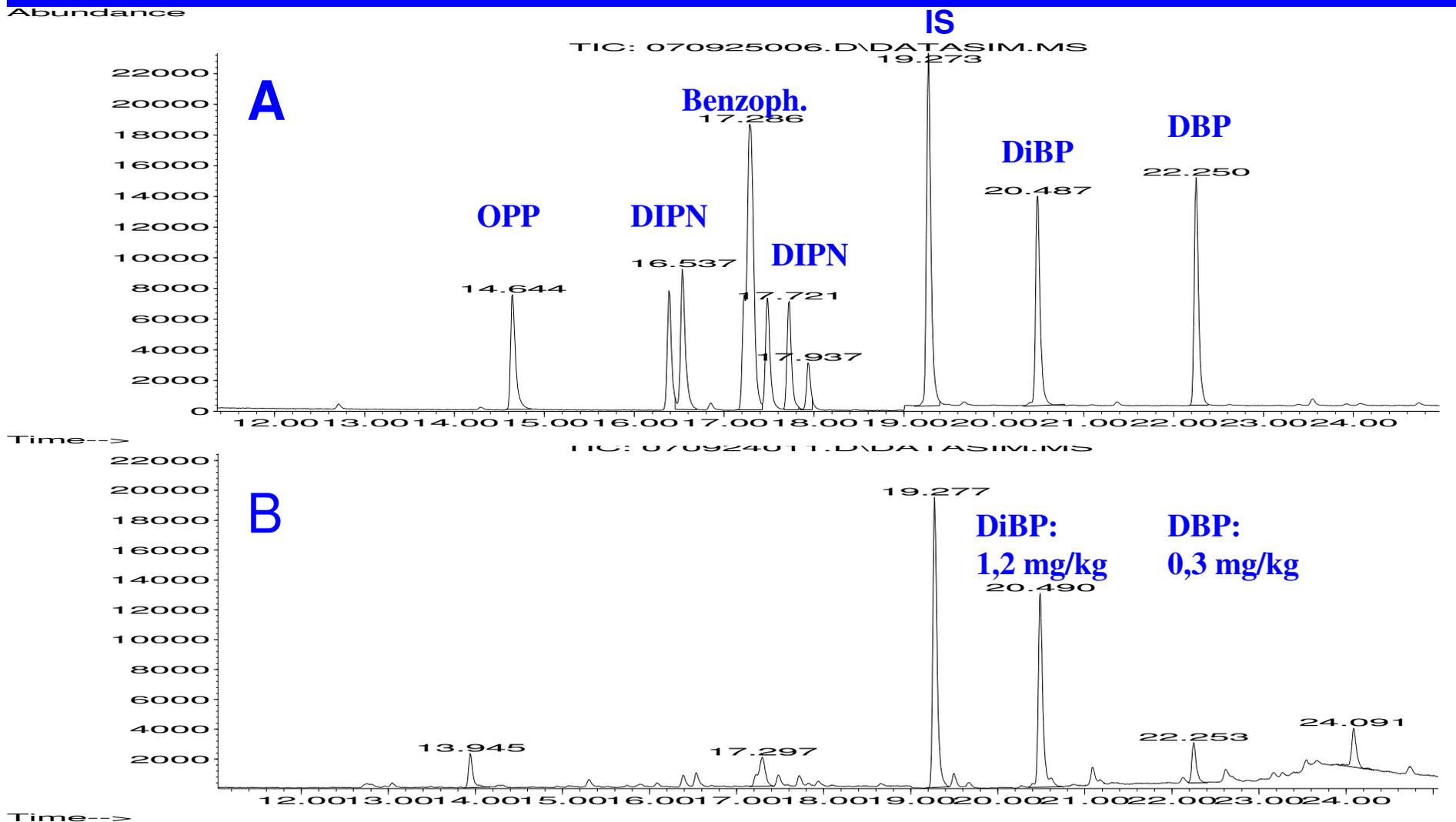
GC-Vial + Interner Standard (Di-n-propylphthalat)

↓
GC/MS



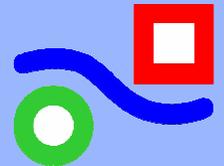
GC-MS-Chromatogramme

- Standards (0,1 µg/ml) (A) und Extrakt von Reis in Kartonverpackung (B) -



Problematik der GC-MS-Methode

- **Ausreichende Empfindlichkeit und Selektivität werden nur mit SIM-Technik (selected ion monitoring) erzielt.**
- **Zur Anwendung der SIM-Technik müssen die Analyten bekannt sein.**
- **Im TIC (Totalionenstrom)**
 - werden zwar alle Stoffe detektiert
 - gehen in Matrix unter
 - sofern nicht in großen Mengen vorhanden



Bestimmung von Kontaminanten in Kaltwasserextrakten (KWE) mit HPLC (Examensarbeit: Inga Riemann, WWU Münster 2010)

KWE



Anreicherung 50:1
(Strata XRP-Säule, Evaporator)

Konzentrat



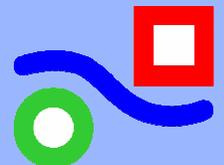
→ **Empfindlichkeit**

HPLC - DAD/FLD/CLND (stickstoffspez.)

→ **breites Stoffspektrum, Selektivität**

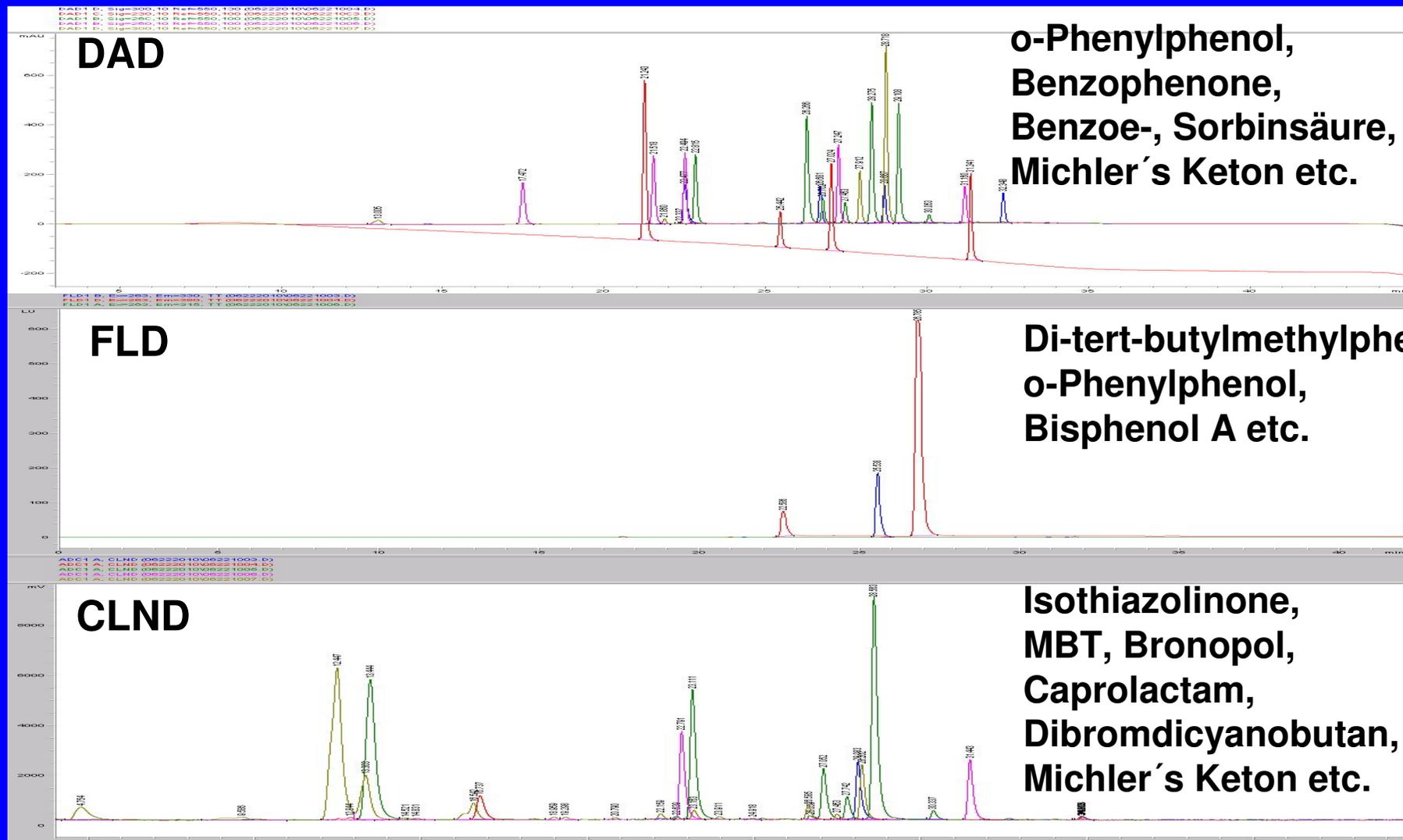
Bestandsaufnahme

→ **Abgrenzung d. unerwünschten Stoffe gegen**
- **zulässige Stoffe n. Empf. XXXVI**
- **Holzinhaltstoffe**

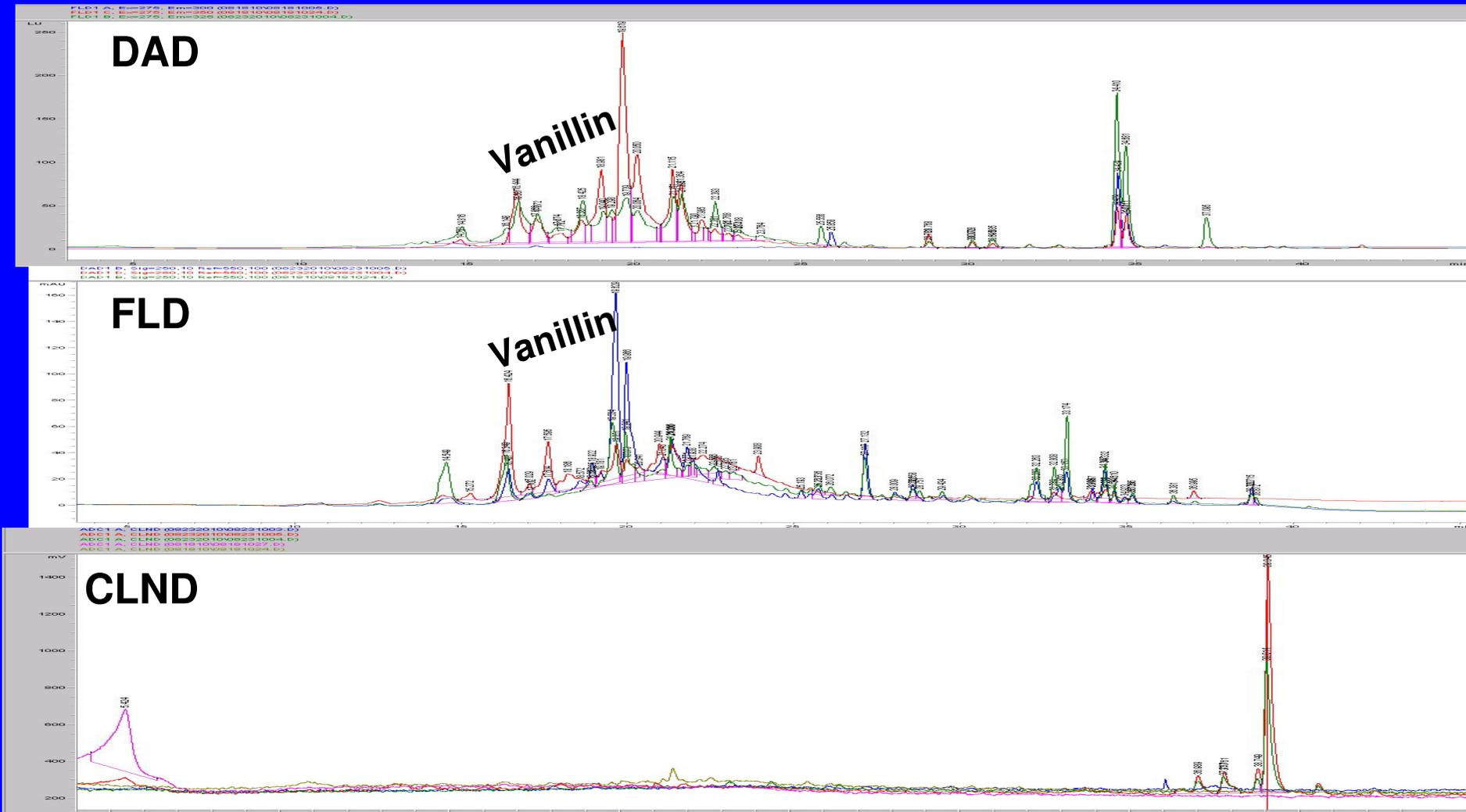


HPLC: zulässige Stoffe nach Empf. XXXVI d.BfR – und Kontaminanten

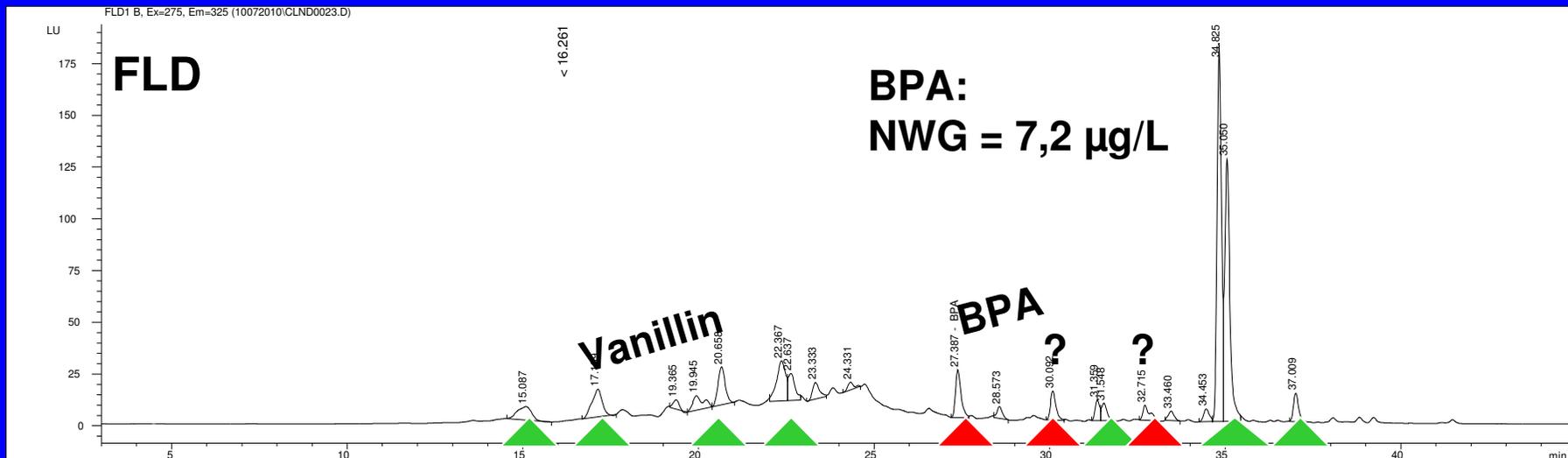
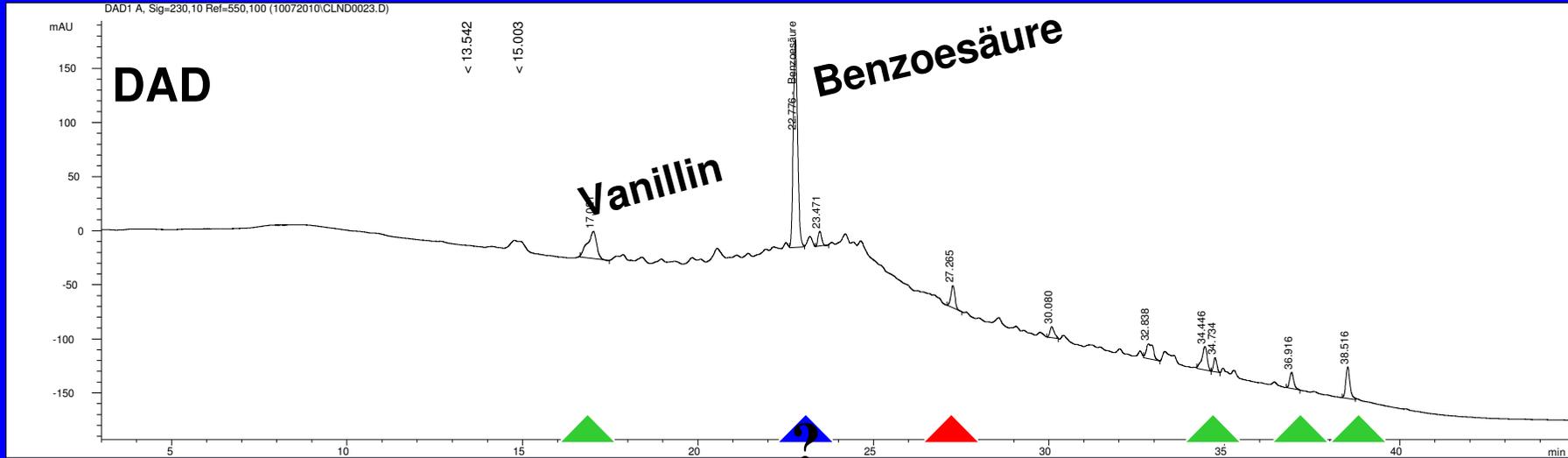
Zuordnung nach Retentionszeiten, ggf. Spektren,
ggf. Verhältnis d. Peakflächen bei versch. Detektoren



HPLC: Holzinhaltstoffe (Fichte, Pappel)

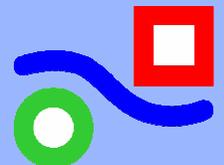


Kaltwasserextrakt einer Pizzabox



Schlussfolgerungen

- **Feststellung unbekannter Stoffe bedarf entweder einer vielfältigen oder unselektiven Detektion**
- **Ohne Optimierung des Analysenverfahrens keine ausreichende Empfindlichkeit**
- **Ohne Kenntnis des Stoffes keine Optimierung**
- **Eine lückenlose analytische Qualitätssicherung am Fertigprodukt – Erfassung von Stoffen ab 10 ppb – ist derzeit nicht möglich.**
- **Die Anforderung der GMP-VO, Gewährleistung der Konformität, kann allein mittels Analytik nicht eingehalten werden.**
- **Also:** - Verlagerung der GMP auf Herstellung oder
- Verwendung von Zwischenbeuteln



Vielen Dank für Ihr Interesse!



CVUA-MEL, Postfach 1980
48007 Münster
Tel.: 0251/9821211
beate.brauer@cvua-mel.de

