

Koni Grob

Kantonales Labor
Zürich



Migration von Mineralöl aus Karton-
verpackungen in trockene Lebensmittel

Daten

Ausgangspunkte

- Mineralöl besteht aus
 - gesättigten Kohlenwasserstoffen: MOSH (mineral oil saturated hydrocarbons)
 - (poly)aromatischen Kohlenwasserstoffen: MOAH (mineral oil aromatic hydrocarbons)
 - damit verwandt: POSH: Polyolefin oligomeric saturated hydrocarbons, Oligomere aus Polyethylen und Polypropylen
- Für die MOSH aus Karton gilt der (seit 1989 provisorische) Acceptable daily intake (ADI) von 0.01 mg/kg Körpergewicht
 - abgeleitet: maximale sichere Konzentration im Lebensmittel **0.6 mg/kg**
 - gilt diese Grenze auch für die POSH?
- für die MOAH wird angenommen, dass sie Kanzerogene enthalten, also im Lebensmittel nicht geduldet werden sollten

Migration in trockene Lebensmittel

Direkter (benetzender) Kontakt ist vernachlässigbar

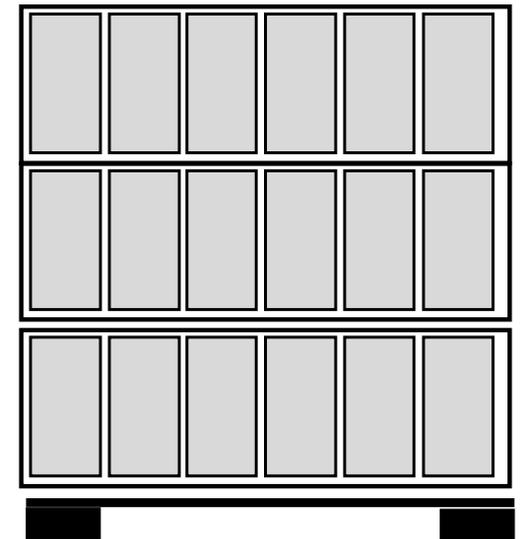
- Transfer über die Gasphase: Verdampfung und Rekondensation
- durchdringt Karton und Papier in Tagen, PE in Wochen/Monaten

Setzt genügenden Dampfdruck voraus; Faustregel: bis **C24**

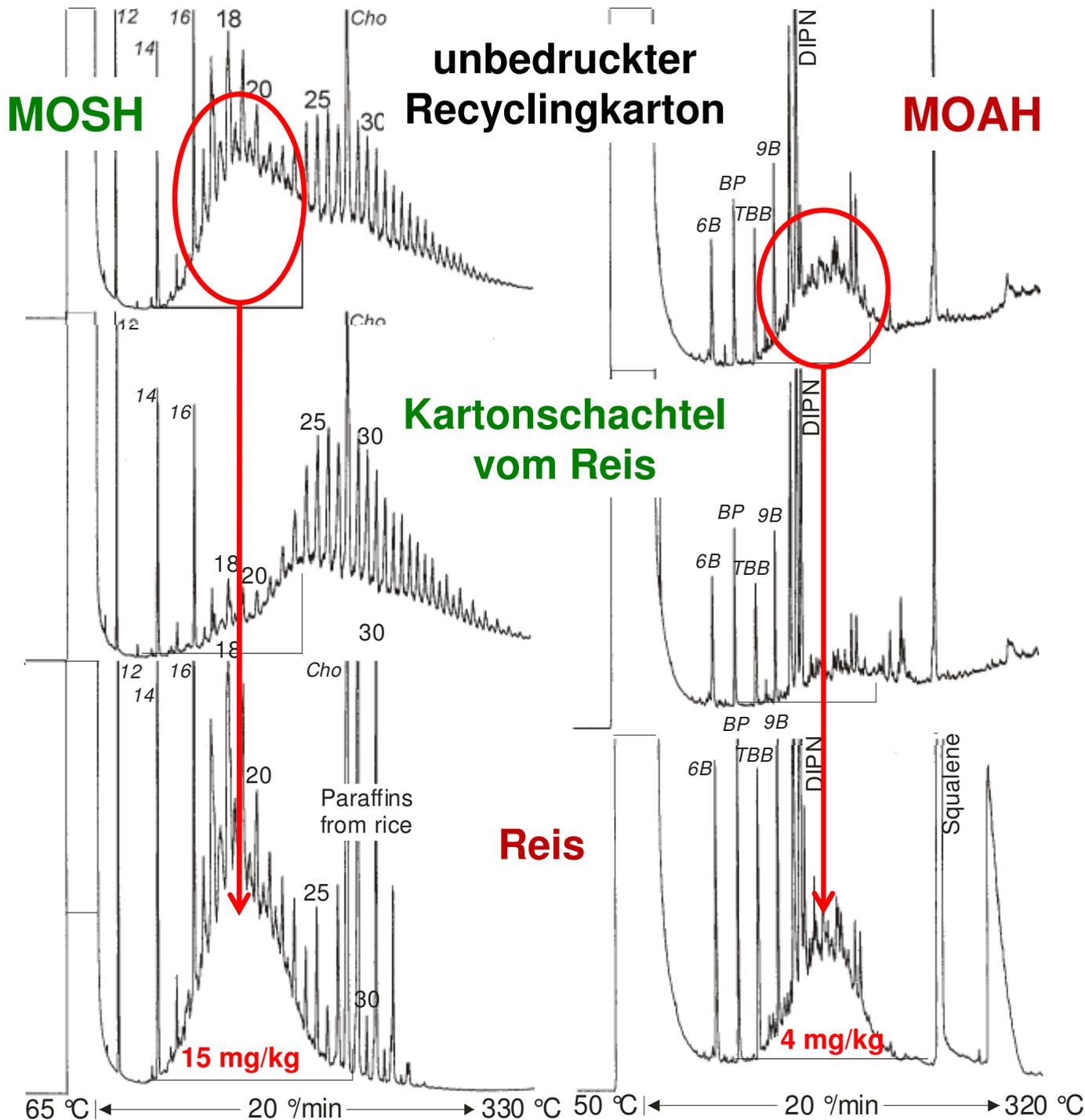
Migration einwärts ins Lebensmittel in Konkurrenz zur Verdampfung nach aussen

- hohe Migration ins Lebensmittel für in Umkartons gelagerte Schachteln

→ **Migration hängt von der Geschichte der Probe ab**



Ausgangslage



Migration ins Lebensmittel: ein Beispiel

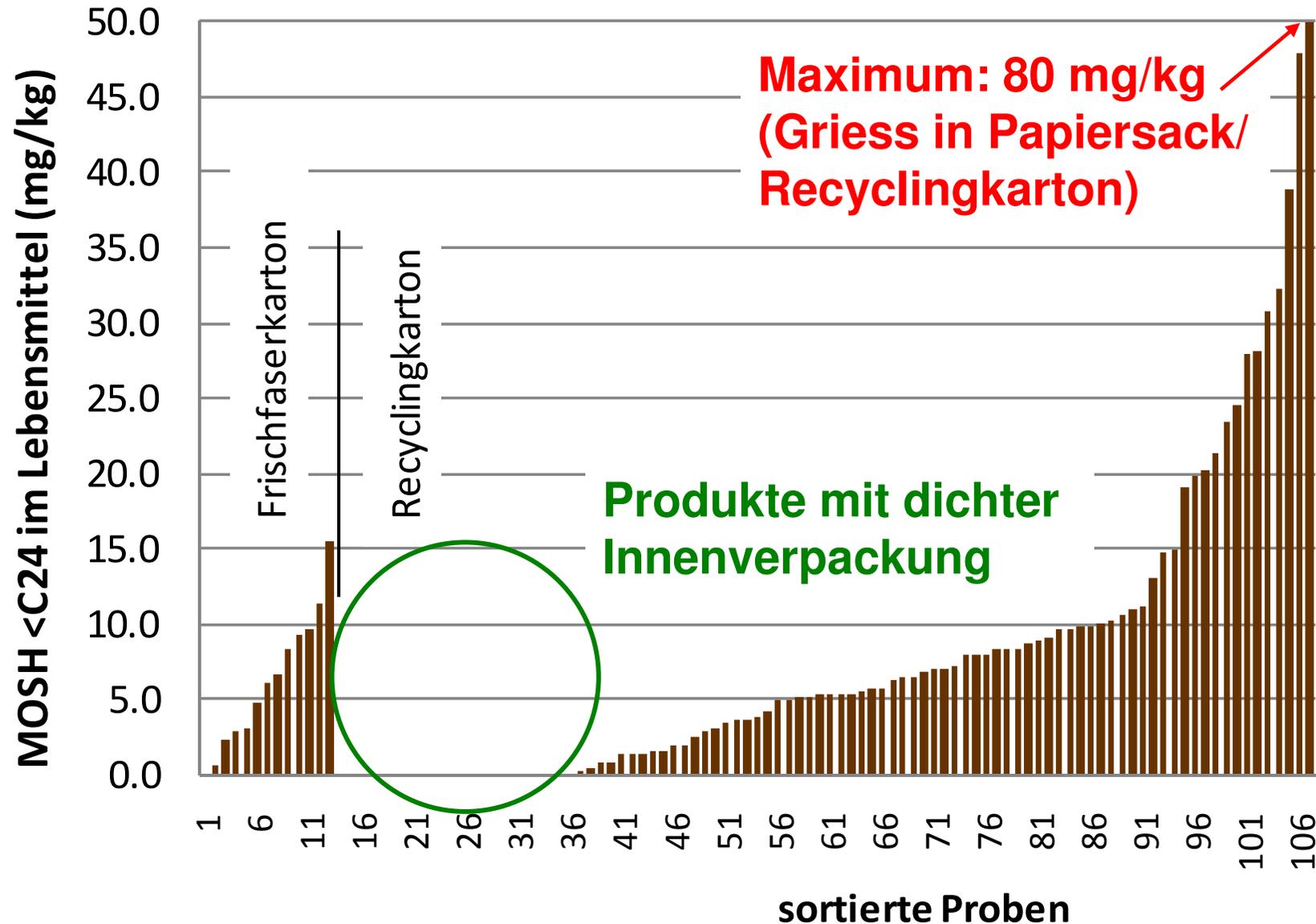
direkt in Recyclingkarton verpackter Reis

500 g Reis, 23 g Karton;
mineralölfreie Druckfarbe;
Alter: 8 Monate

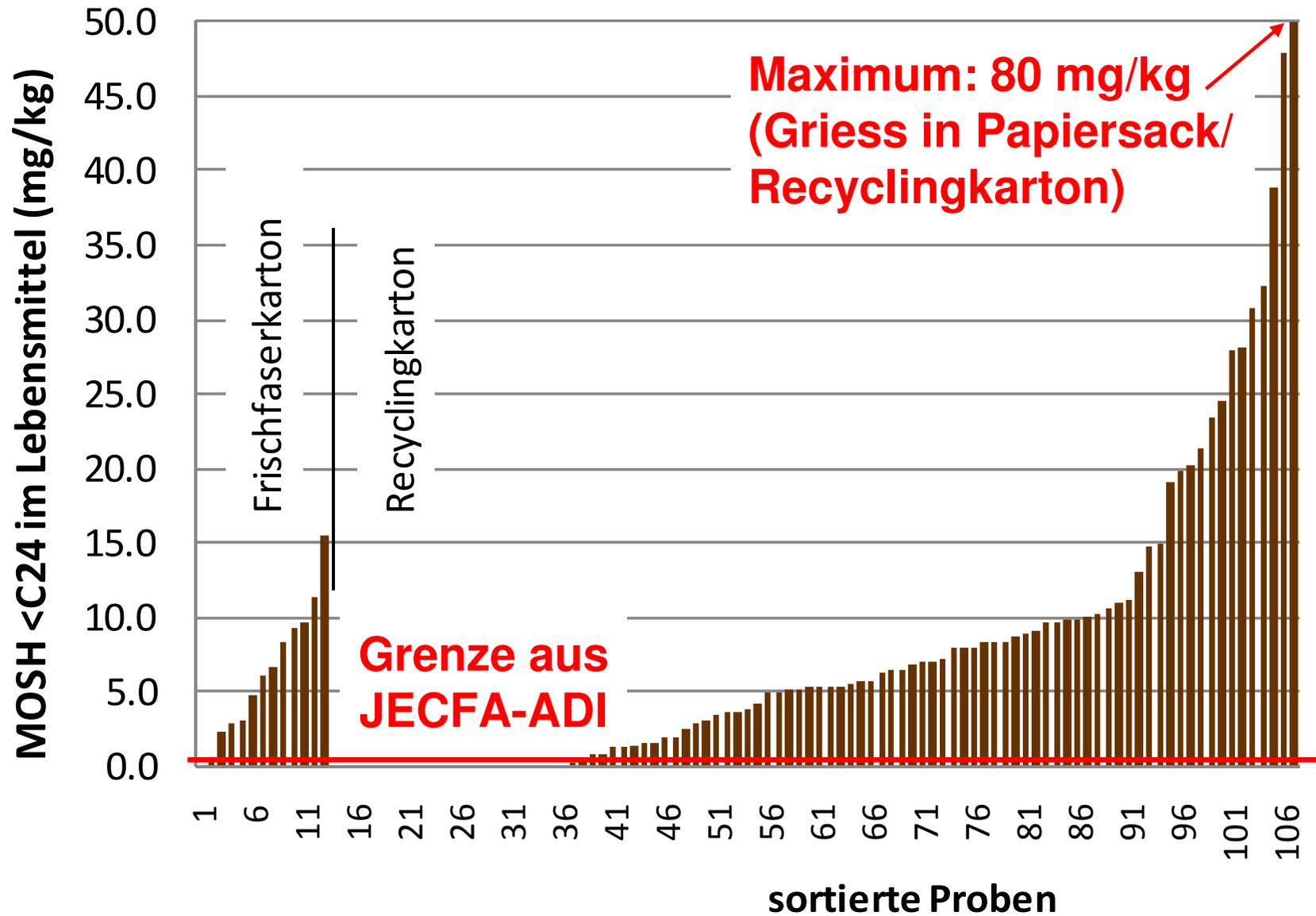
Analyse mit on-line gekoppelter HPLC-GC-FID

ca. 80 % der <C24 MOSH und MOAH im Karton gingen in den Reis über!

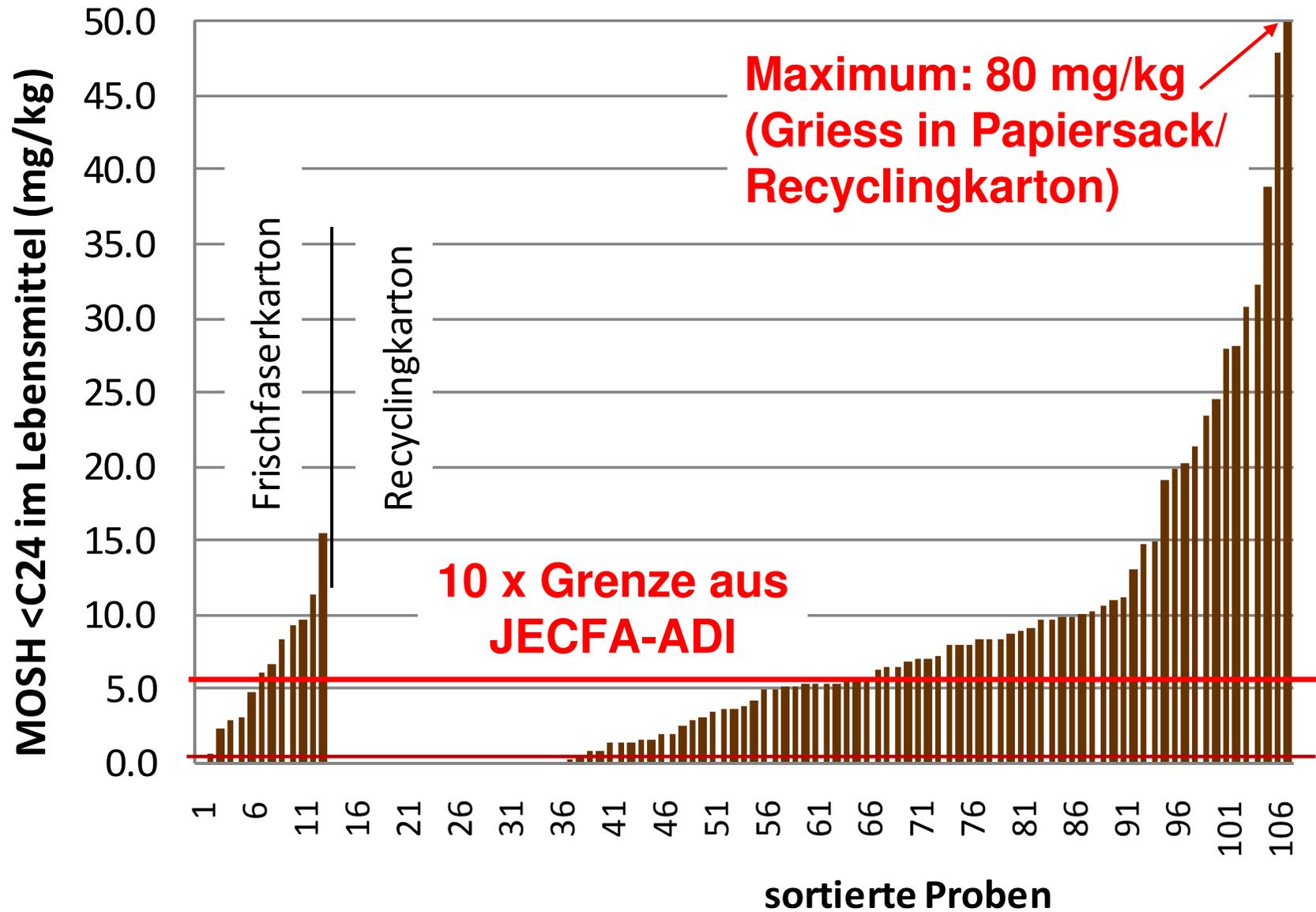
MOSH aus bedruckten Faltschachteln im Lebensmittel: BMELV-EH-Projekt, April 2010 ohne Proben mit Aluminium-Innenbeutel



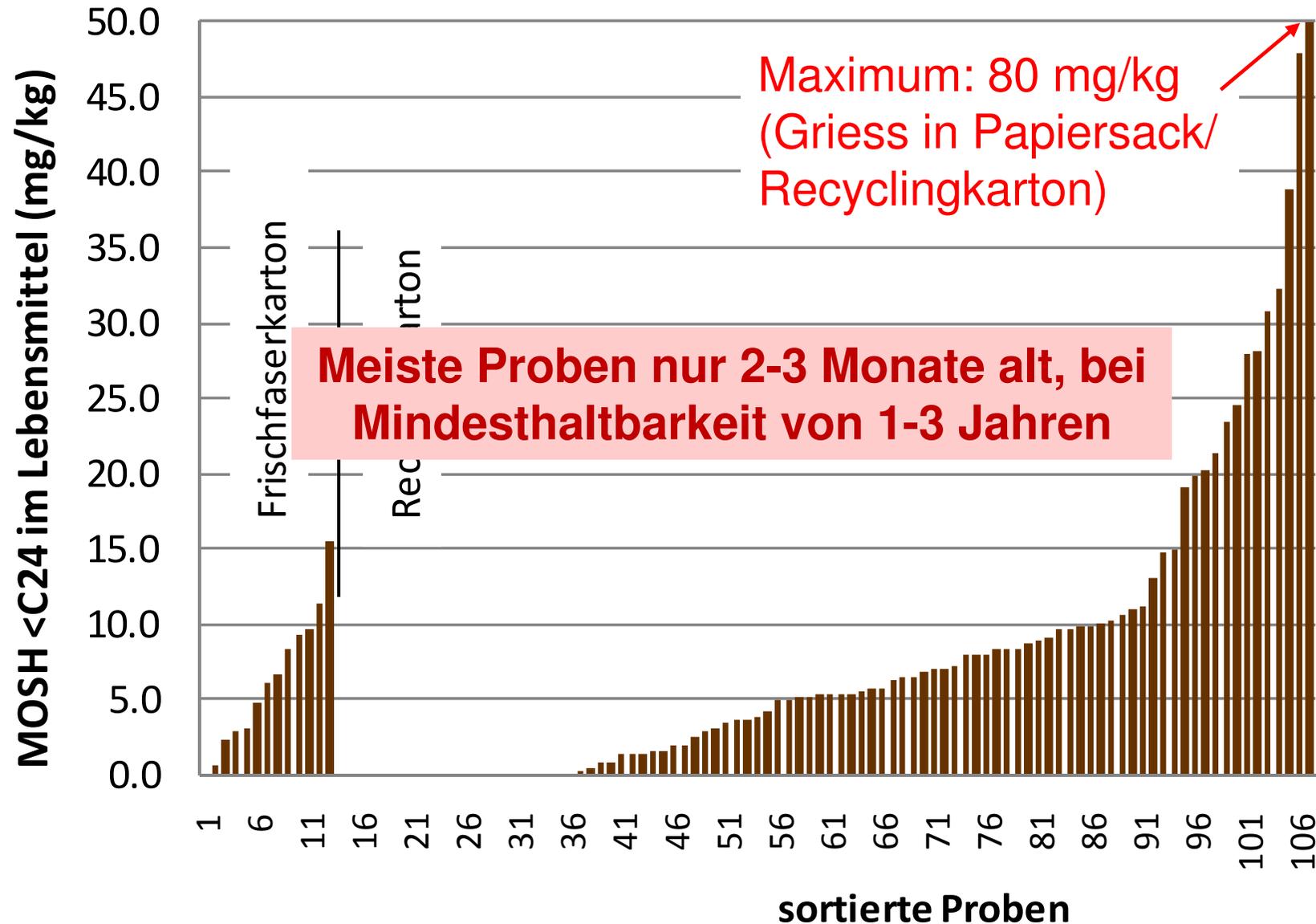
Gemessene Migration



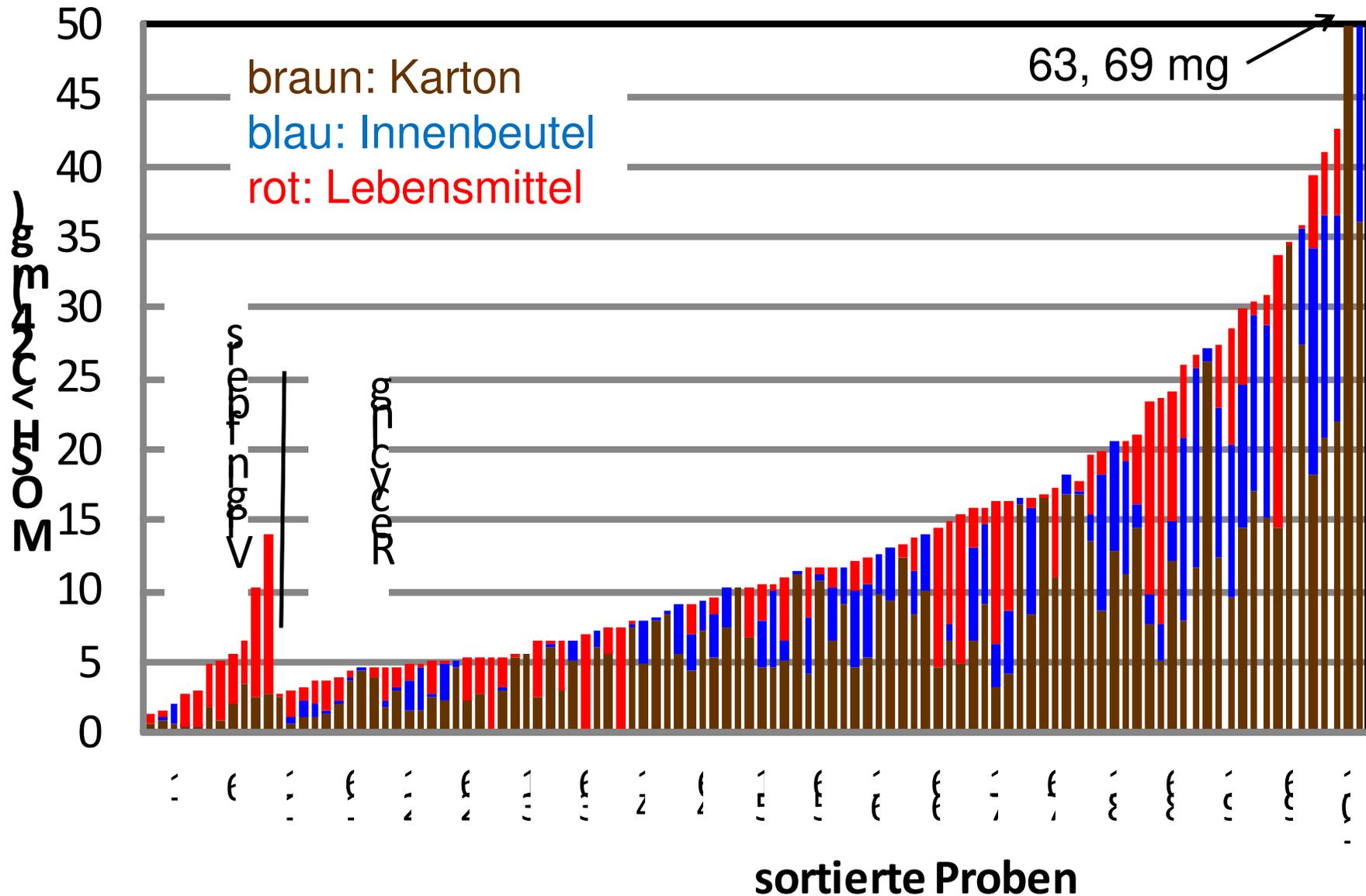
Gemessene Migration



MOSH aus bedruckten Faltschachteln im Lebensmittel: BMELV-EH-Projekt, April 2010 ohne Proben mit Aluminium-Innenbeutel

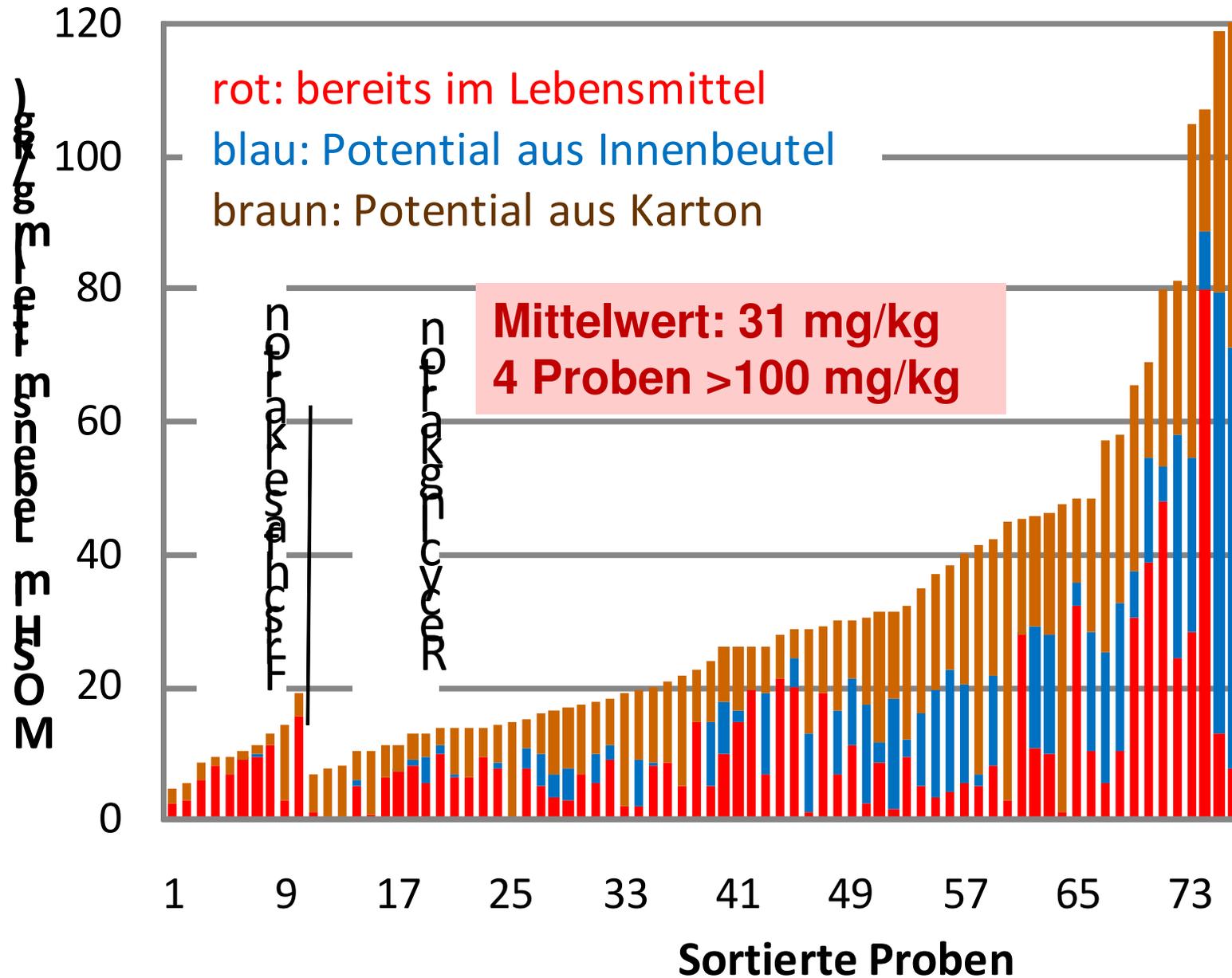


<C24 MOSH in der Packung zum Zeitpunkt der ersten Analyse



Extrapolation für länger gelagerte Lebensmittel

70 % aus Karton und Innensack; Proben >3 mg/kg (76 von 104)



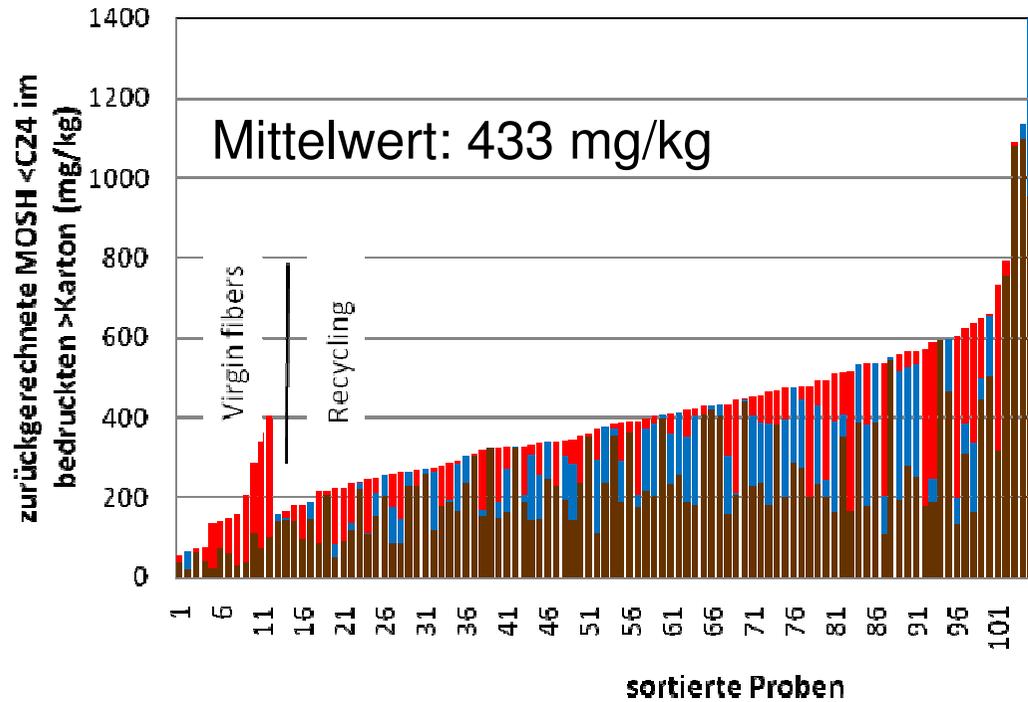
MOAH im Lebensmittel

Produkt	MOSH	MOAH		
	gemessen	gemessen	/Mineralöl	Potential
	(mg/kg)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)
Paniermehl	3.0	0.5	14	0.8
Gebäck	3.8	0.7	16	1.5
Paniermehl	11.3	1.5	12	4.9
Gebäck	7.0	1.6	19	2.9
Gebäck	8.8	1.7	16	1.8
Paniermehl	9.7	1.9	16	7.2
Feingebäck	10.2	1.9	16	2.4
Backmischung	9.6	1.9	17	2.0
Cerealien	8.0	2.0	20	12.5
Cerealien	9.9	2.0	17	4.5
Kartoffelknödel/-püree	10.9	2.4	18	9.7
Reis	19.1	3.0	14	4.5
Reis	28.2	3.2	10	20.9
Backmischung	30.7	6.1	17	6.7

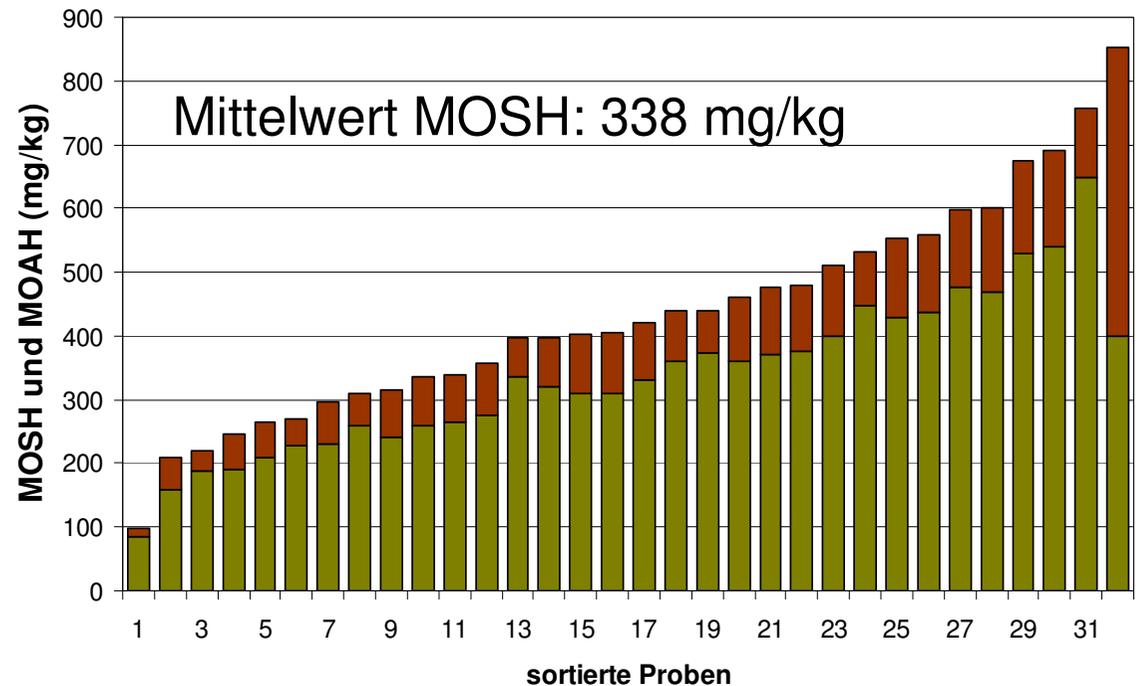
Schlüsse zur Migration aus Faltschachteln

- Lange bei Raumtemperatur gelagerte Produkte ohne Barriere:
 - MOSH-Migration meistens mehr als 10-fach über 0.6 mg/kg Grenze
 - Extrapolation auf MHD: alle Proben ausser Speisesalz >10 fach über Limite, 12 % mehr als 100-fach darüber, Mittelwert 31 mg/kg
 - MOAH oft 1-3 mg/kg, überschreiten längerfristig auch 10 mg/kg
- Tiefgekühlte Produkte
 - von 7 in Kunststofffolie verpackte Pizzen alle <0.6 mg/kg MOSH
 - 4 tiefgekühlte panierte Fischstäbchen ohne Innenbeutel: 0.8-2.2 mg/kg
- Barrieren
 - April 2010: 42 von 119 Proben mit wirksamer Barriere
 - davon 20 mit Aluminium und PET (abgesicherte Barrieren)
 - August 2010: nur noch 32 Proben mit wirksamer Barriere

Auf frische Faltschachteln zurückgerechnete MOSH <C24 in bedruckten Kartons vom Markt



MOSH <C24 in unbedrucktem Recyclingkarton



Quellen des Mineralöls

Mittelwert im Recyclingkarton:
78 % des MOSH-Gehalts der Faltschachteln

→ 22 % aus Druckfarben etc.

Druckfarben verantwortlich für höchste Werte

Umkarton: experimentelle Verpackung



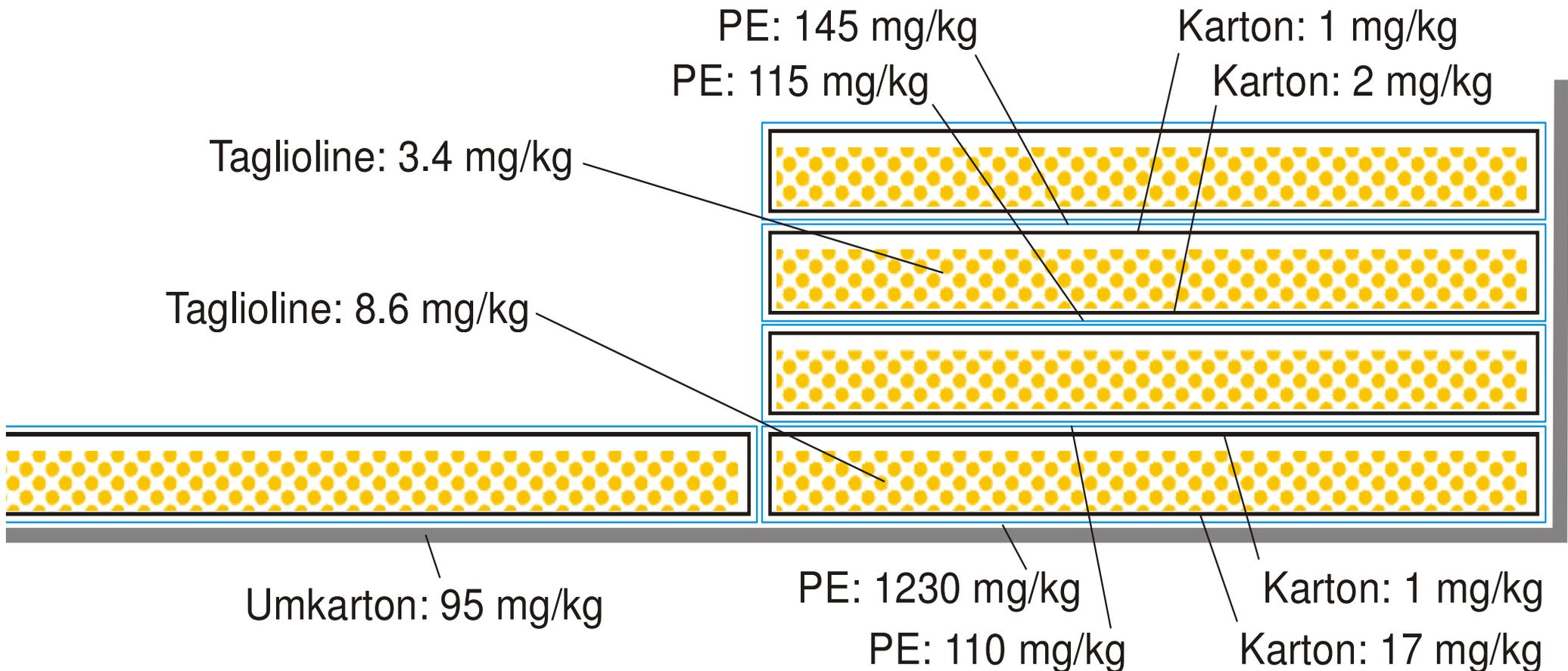
- Faltschachtel aus Frischfaser: ca. 1 mg/kg MOSH
- Papier: <1 mg/kg MOSH
- Druckfarbe: <0.1 % MOSH
- Aussenhülle aus Polyethylen
- unverpackte Tagliolini bereits mit 2.5 mg/kg MOSH (!)

Umkarton: 95 mg/kg MOSH,
einzige Quelle von MOSH

Migration aus Umkarton in 65 Tagen

Migration aus Umkarton

- unterste Schachtel: 6.1 mg/kg, mittlere Schachtel: 0.9 mg/kg
- Mittelwert: 3.0 mg/kg
- Potential, Mittel aller Schachteln: 10.3 mg/kg



Umkartons, Transportkartons

- ungenügende Datenlage! Vermutung:
 - Migration oft über 0.6 mg/kg, auch über 6 mg/kg
- Migration geringer als aus Faltschachteln
 - günstigeres Massenverhältnis Karton/Lebensmittel
 - Wellpappe enthält ca. halb so viel Mineralöl wie Karton
- betrifft auch alle Produkte in Papiertüten und die Mehrheit jener in Kunststoffbeuteln
- betroffene Kartonmenge ca. 10 x grösser als für Faltschachteln
 - alle Wellpappe aus Recycling

Erforderliche Verbesserung

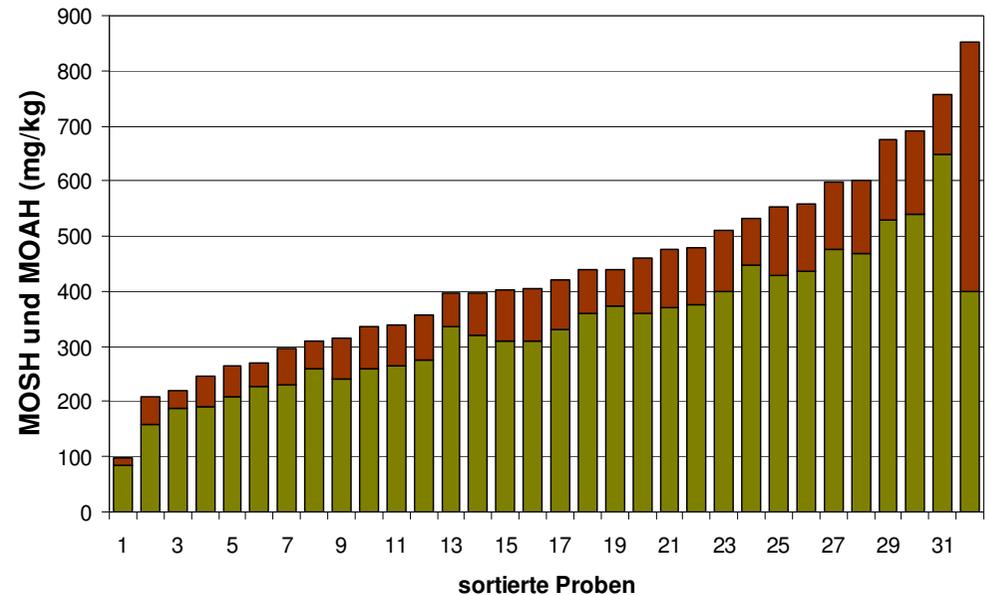
Druckfarben ohne Mineralöl (<0.1 %; überfällig!)

Recyclingkarton:

heutige Mittelwerte <C24:

338 mg/kg MOSH

97 mg/kg MOAH



Sichere Einhaltung der 0.6 mg/kg Limite für MOSH:

Massenverhältnis Karton:Lebensmittel = 1:5,

70 % der <C24 MOSH migrieren

→ **<4 mg/kg <C24 MOSH im Karton**

nötige Verbesserung: Faktor 100!

Reinigung im Recyclingprozess?

- Heute keine signifikante Reinigung für Lebensmittelverpackung
 - intensive Reinigung für Hygienepapiere
- Deinking für Zeitungspapier: reduziert Mineralöl um Faktor 2.5-3
 - eliminiert nur Mineralöl auf Pigmentpartikeln (Wasser wäscht kein Mineralöl aus)
- Flotation für Hygienepapiere eliminiert auch Mineralstoffe
 - erhöhte (nicht quantifizierte) Reinigungswirkung
 - >40 % Materialverlust (Entsorgung!)
- Trocknungsprozess dampft etwas <C24 Mineralöl ab
 - Faktor 3 für Zeitungspapier
 - 30 % für Karton

relative geringe Wirkung bei grossem Aufwand

Gezielte Auswahl günstiger Ausgangsstoffe?

Materialtyp	Zahl	MOSH <C ₂₄ (mg/kg)		MOSH+MOAH<C ₂₄
	Proben	Bereich	Mittel	Mittel (mg/kg)
Zeitungen	17	1100-5700	2650	3240
Broschüren	8	780-4200	1900	2300
Recyclingkarton	54	50-3800	711	845
Illustrierte	6	205-710	440	258
Frischfaserkarton	30	5-1900	230	262
Berichte	6	2-579	180	218
Wellpappe	30	37-270	127	156
Bücher	4	4-230	80	94
Büropapier	5	18-50	35	40

kein Ausgangsmaterial erreicht Limite nur annähernd