

## 9. BfR-Forum Verbraucherschutz

# Kontaminanten in Recyclingpapier - Problemstoffe, Problemlösungen -

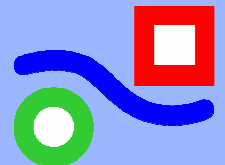
Dr. Beate Brauer  
Berlin, 28. 10. 2010

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



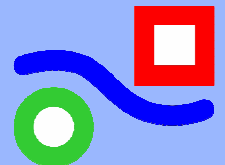
## Vielfältige Anwendungen:

- 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

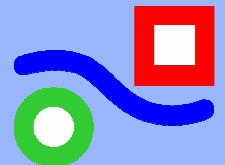
- Empfehlung XXXVI - Geltungsbereich:
  - Verpackung von trockenen Lebensmitteln:  
z.B. Mehl, Müsli, Reis
  - Kontakt mit feuchten, fettenden Lebensmitteln:  
z.B. Imbisssteller, Pizzakarton  
=> Recyclat ist erlaubt
- Für andere Anwendungen ist Recyclat gemäß den Empfehlungen des BfR nicht erlaubt.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



# Rohstoff Altpapier

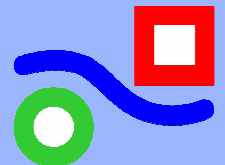
## - Problematik -

- 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



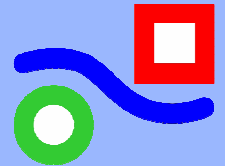
# Kontaminanten in Recyclingpapier und -karton

- **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)

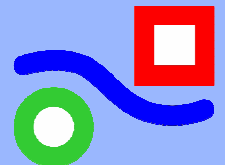
- **Seit 2007: Befunde von DiBP in recycelten Papieren/-Kartonagen im LM-Kontakt sowie im verpackten LM**
- **Verwendung:**  
als Weichmacher in Dispersionsklebern, eingesetzt z.B. in Wellpappe, Kleberücken von Zeitschriften, Büchern
- **Ursachen der Kontamination:**
  - Eintrag über Recyclat
  - Z.T.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



# Diisobutylphthalat

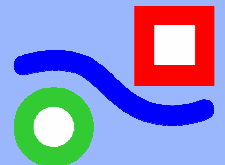
## - Toxikologie, Beurteilung, Maßnahmen -

- 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

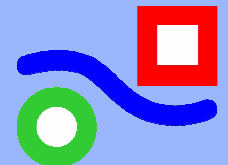
- Kontrolle des Marktes durch die Länder  
– auch im Rahmen von BÜp-Programm
- Befunde ab 1 mg/kg LM (bzw. 0,5 mg/kg) : nicht rechtskonform
- Halbjährliche Meldepflicht der Untersuchungseinrichtungen gegenüber BVL
- Zusammengefasster Bericht des BVL halbjährlich an BfR
- BfR entscheidet über Dauer des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





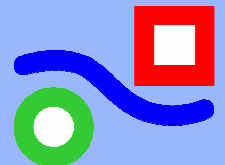
# DiBP-Übergänge - Welche Lebensmittel sind betroffen?

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

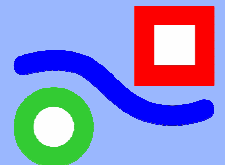


# Befunde bzgl. DiBP/DBP im LM (CVUA-MEL)

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 %

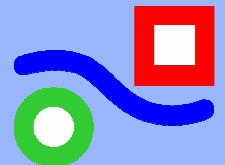
- Minimierungsstrategie der Industrie zeigt Wirkung: abnehmender Anteil an auffälligen Proben

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



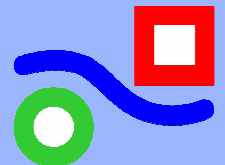
# Herkömmliche Strategien der Problemlösung:

- 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

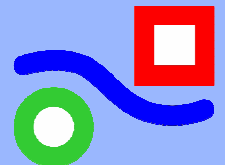
- Zwischenbeutel notwendig



*Quelle: VDP*

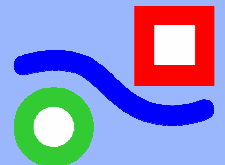
# Anforderungen an Methode zur Feststellung – auch unbekannter – Kontaminanten

- **Multimethode**  
Erfassung zahlreicher Stoffe
- **Unspezifischer Detektor**  
Erfassung unterschiedlicher Stoffe
- **Hohe Empfindlichkeit**  
(10 ppb für unbewertete Stoffe)
- **Abgrenzung von zulässigen Stoffen**
  - nach Empfehlung XXXVI
  - Holzinhaltstoffe
- **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

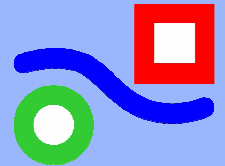
- 1.) 2-3 g Lebensmittel (bei Übergängen > 0,3 mg/kg)
- 2.) 1 g Papier

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

**Achtung: Blindwertproblematik beachten!**

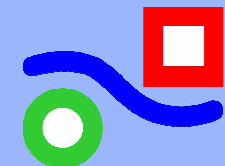
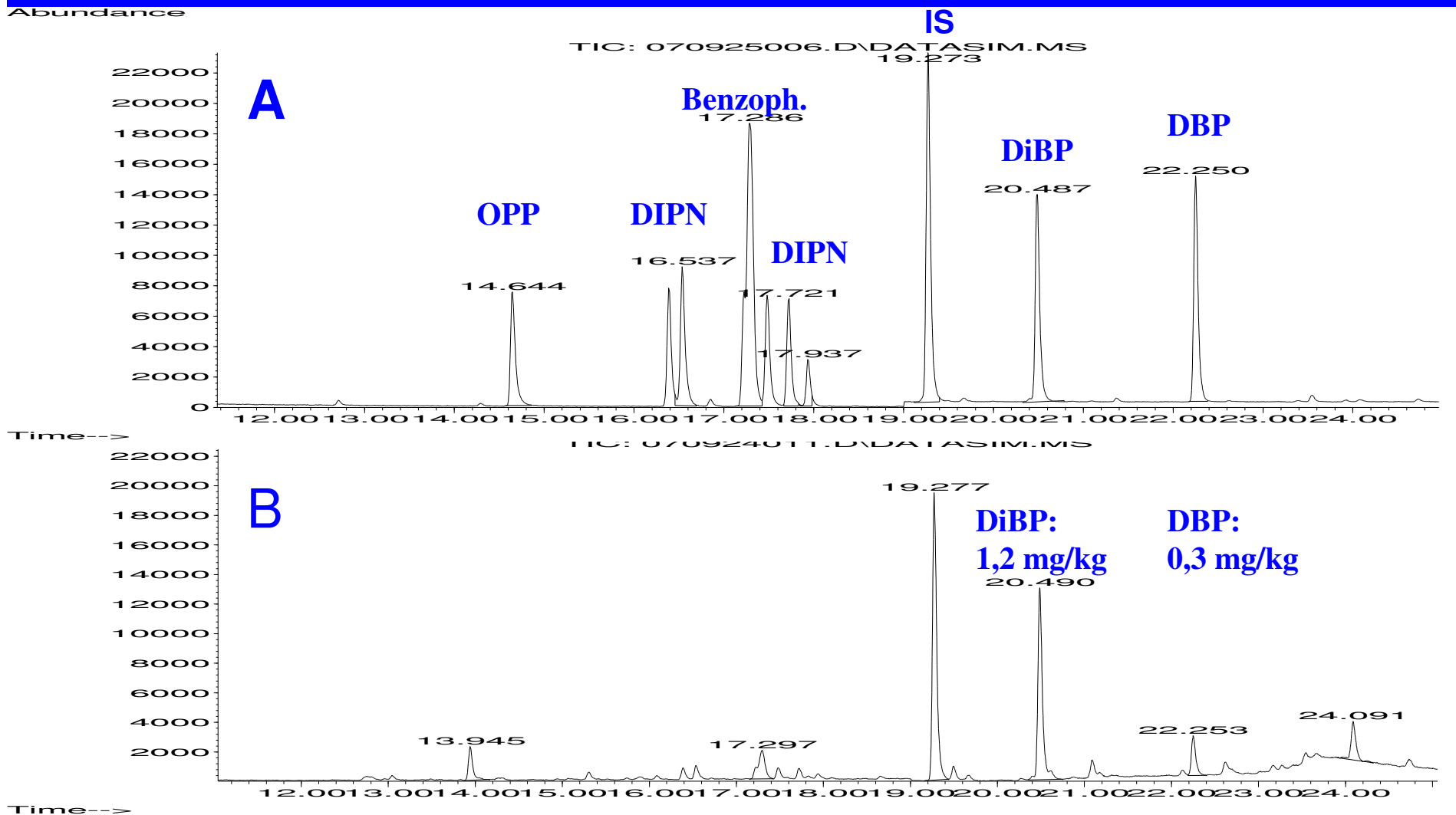
**GC-Vial + Interner Standard (Di-n-propylphthalat)**

↓  
**GC/MS**



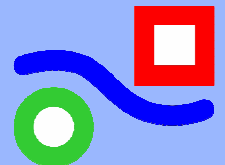
# GC-MS-Chromatogramme

## - 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



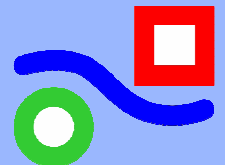
→ **Empfindlichkeit**

HPLC - DAD/FLD/CLND (stickstoffspez.)

→ **breites Stoffspektrum, Selektivität**

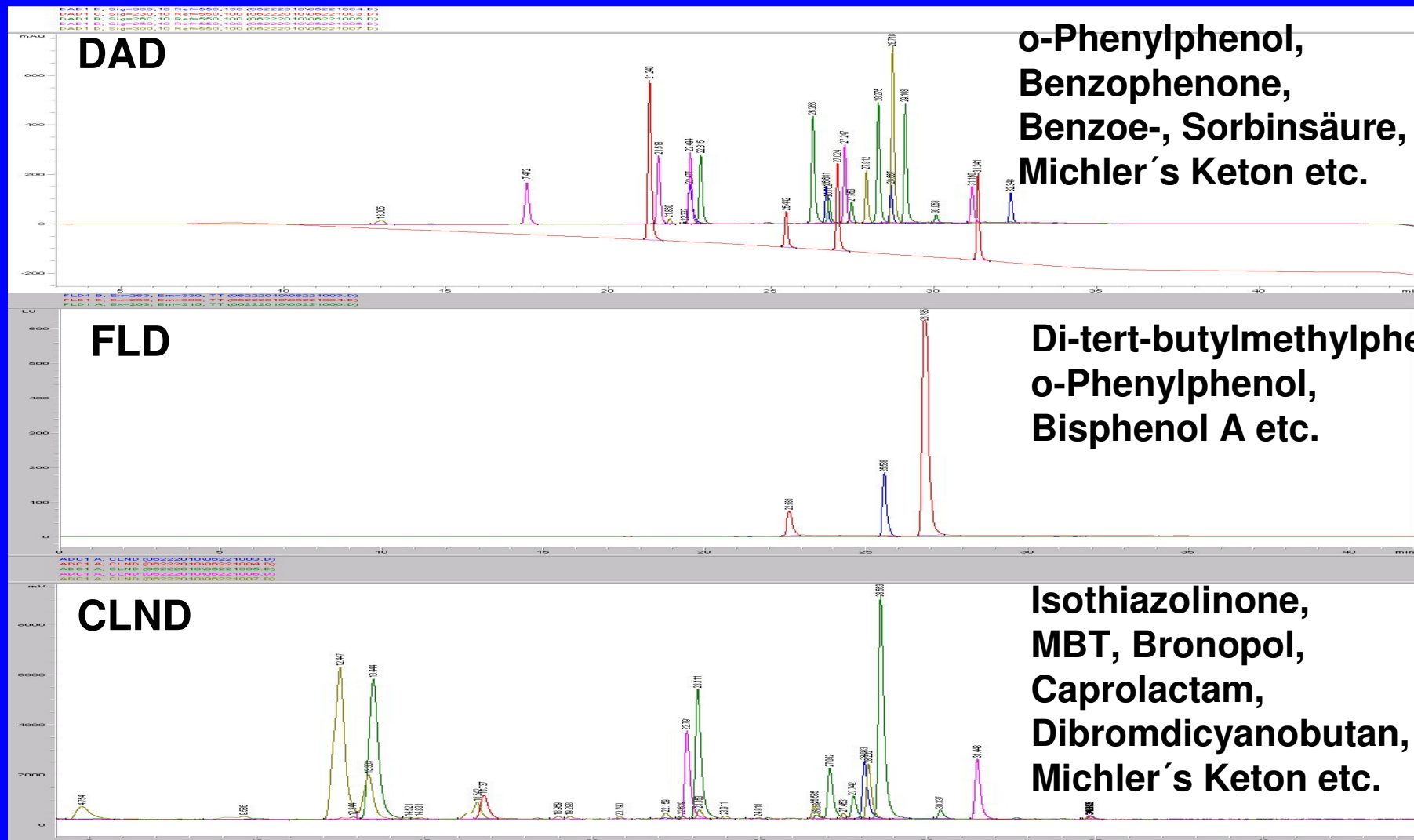
Bestandsaufnahme

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

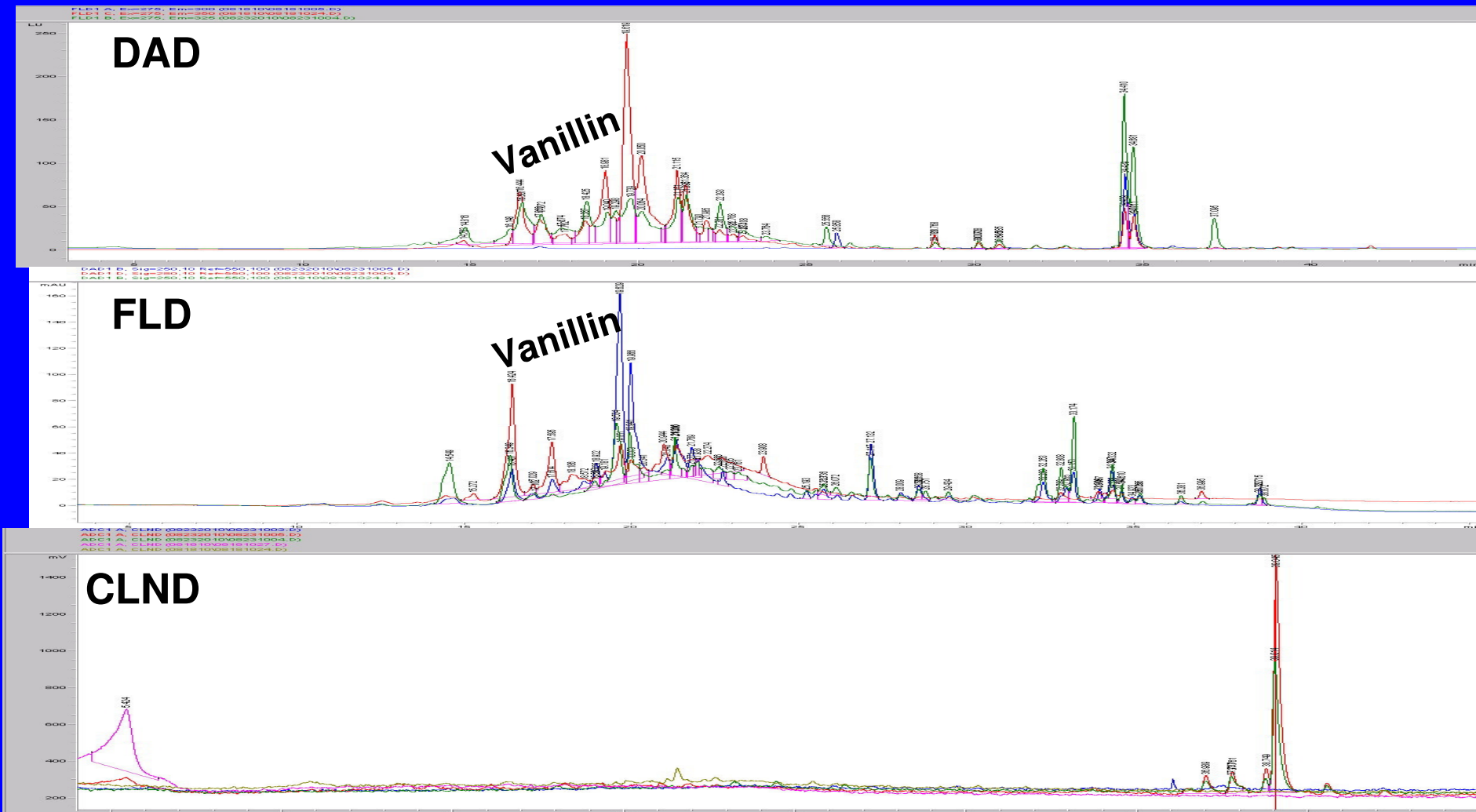


# HPLC: zulässige Stoffe nach Empf. XXXVI d.BfR – und Kontaminanten

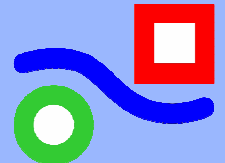
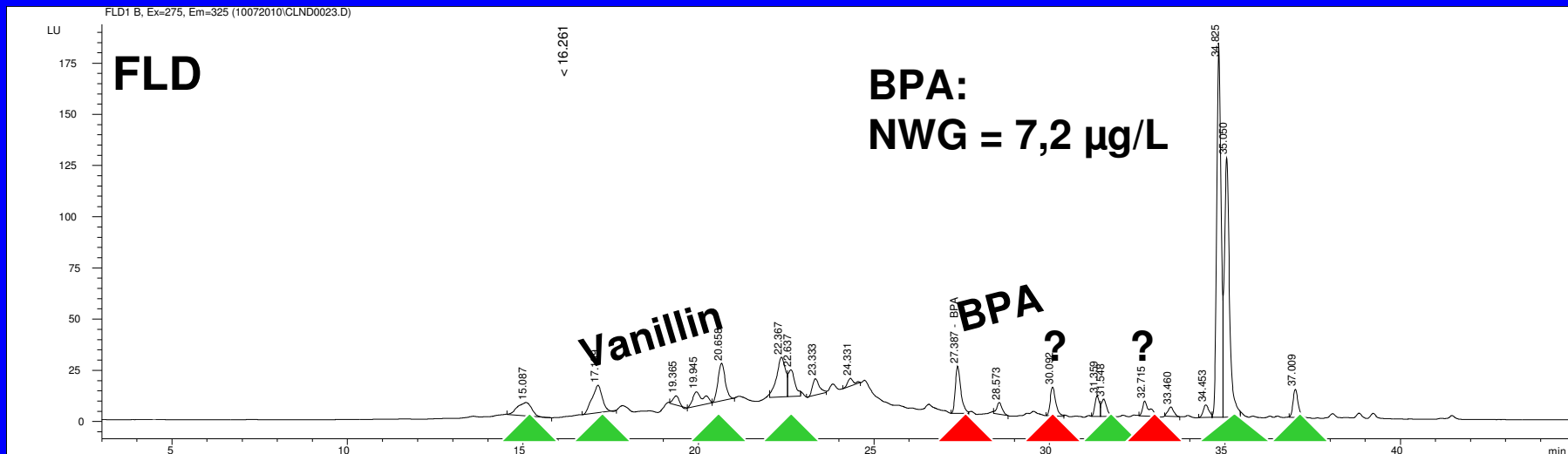
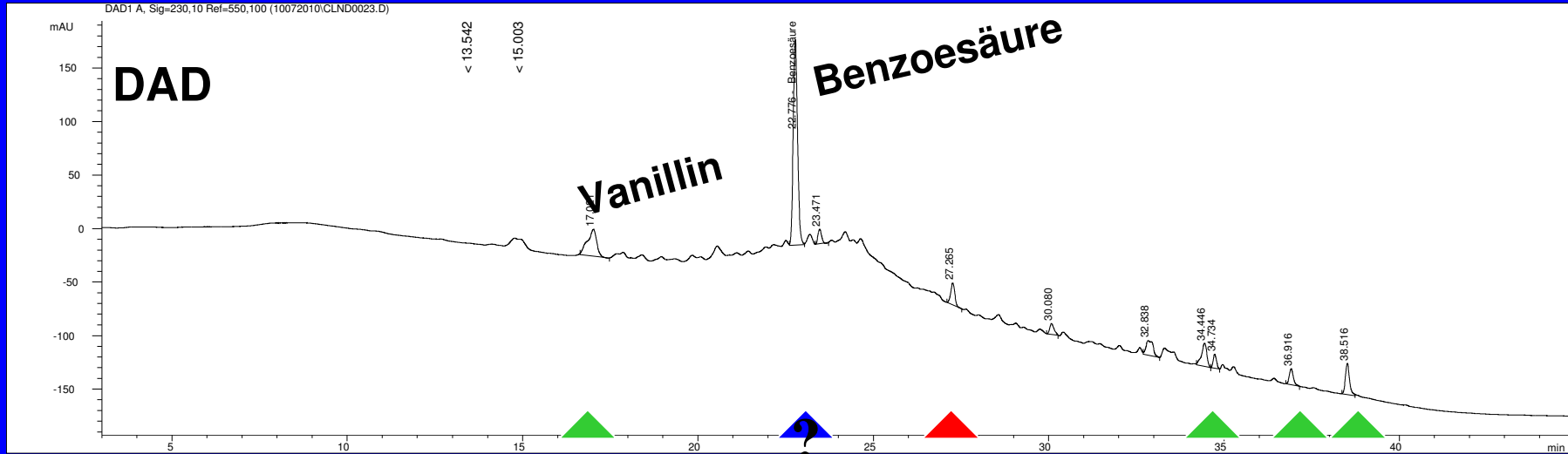
Zuordnung nach Retentionszeiten, ggf. Spektren,  
ggf. Verhältnis d. Peakflächen bei versch. Detektoren



# HPLC: Holzinhaltstoffe (Fichte, Pappel)

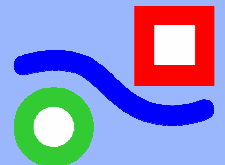


# Kaltwasserextrakt einer Pizzabox



# 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](mailto:beate.brauer@cvua-mel.de)**

