

Recyclingpapier – eine geeignete Lebensmittelverpackung?

Dr. Antje Harling

Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt (CVUA) Stuttgart

Verpackungsmaterialien aus Altpapier enthalten unerwünschte Stoffe, welche die Lebensmittel verunreinigen können. Ein Forschungsprojekt lieferte umfangreiche Informationen über diese Stoffe und ihre mögliche Wanderung in die Lebensmittel.



Altpapier als Rohstoff für Lebensmittelverpackungen

Zusammenfassung

Aus Umwelt- und Kostengründen wird Papier heute zu über 70 % rezykliert und daraus z.B. Recyclingkarton hergestellt. 90 % der Faltschachtelkartons werden unter Zusatz von Altpapier produziert. ("Wie aus Altpapier die Faltschachtel für meine Cornflakes entsteht"). Auch viele Kartons für Lebensmittelverpackungen bestehen aus Recyclingpapier. Sie enthalten unerwünschte Stoffe, die u.a. aus Druckfarben oder Klebstoffen in den Papierkreislauf gelangen. Im Rahmen des Projektes („Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmitteln“) wurden über 250 potentiell migrierende Substanzen in Recyclingkartons nachgewiesen. Weder die Rohstoffauswahl noch der Recyclingprozess scheinen den Gehalt an unerwünschten Stoffen auf ein akzeptables Maß reduzieren zu können. Für Mineralölkohlenwasserstoffe, Weichmacher und Druckfarbenbestandteile wurde bei Lagerversuchen eine Migration aus dem Recyclingkarton ins Lebensmittel nachgewiesen. Lebensmittel in

Kartons vom Markt waren am Ende ihres Mindesthaltbarkeitsdatums deutlich mit Mineralölkohlenwasserstoffen, Weichmachern und Druckfarbenbestandteilen belastet. Die Einführung einer Kunststoffbarriere als Innenverpackung oder die Beschichtung des Kartons könnte eine Möglichkeit sein, welche die Migration auf ein unbedenkliches Maß reduziert.

Die Ausgangslage

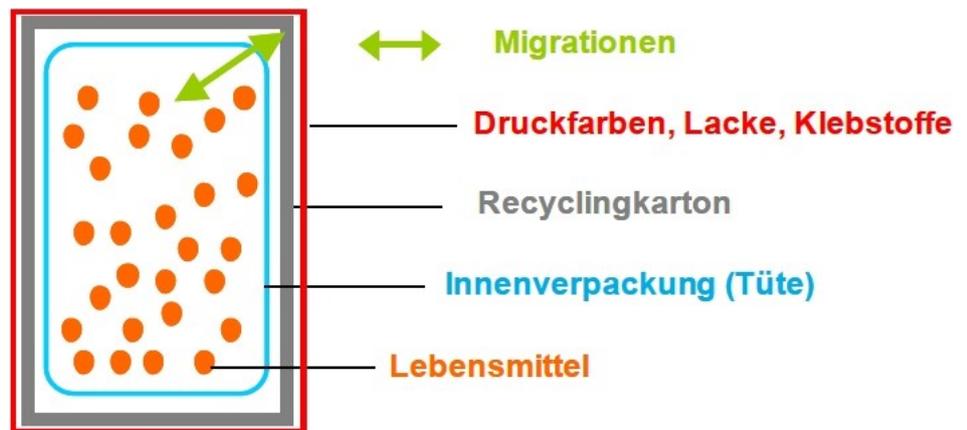
Unsere Lebensmittel sind heute sehr oft verpackt. Die Verpackung soll das Füllgut gegen Verunreinigungen durch äußere Einflüsse schützen, einen mikrobiellen Verderb verhindern und mechanische Einwirkungen vermeiden. Sie ist zudem ein wichtiger Informationsträger und gibt Auskunft über den Hersteller, die Inhaltsstoffe, die Nährwertangaben oder die Haltbarkeit des Lebensmittels. Sie leistet so einen wichtigen Beitrag, um sichere Lebensmittel für den Verbraucher zu produzieren.

Sichere, unbedenkliche Lebensmittel brauchen daher notwendigerweise auch sichere Verpackungsmaterialien. Diese werden von der amtlichen Lebensmittelüberwachung daher genauso unter die (analytische) Lupe genommen, wie die Lebensmittel selbst. Ob Kunststoff, Holz, Glas, Keramik, Silikon, Gummi oder Papier: jedes Material, das mit

Lebensmitteln in Kontakt kommt, tritt mit diesen in Wechselwirkung. Besonders die kleinen Stoffe, so genannte niedermolekulare Substanzen < 1000 Da, können aus der Verpackung herauswandern (migrieren) und ins Lebensmittel gelangen. Dieses kann durch direkten, benetzenden Kontakt erfolgen oder aber durch Verdampfen leichtflüchtiger Substanzen aus der Verpackung und Rekondensation dieser auf dem Lebensmittel (sog. Gasphasentransfer). Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Lebensmittel und Verpackung ein, dessen Lage durch die Geschwindigkeit der Molekül-Wanderung („Kinetik“) und Konzentrationsunterschiede zwischen Lebensmittel und Verpackung („Diffusion“) bestimmt ist [1].

Das Ausmaß dieser Migrationen wird durch verschiedene Faktoren bestimmt:

- Art der chemischen Substanz: *Polarität*, d.h. ist die Substanz eher hydrophil („wasserliebend“) oder lipophil („fettliebend“), *Molekulargewicht* und *sterischer Anspruch*: je kleiner der Raumbedarf eines Moleküls, desto mobiler ist es *Dampfdruck*: dieser ist abhängig von der chemischen Struktur; je höher dieser ist, desto schneller verdampfen die Moleküle und lagern sich ggf. im Lebensmittel wieder ab



Prinzip der Migration („Wanderung“) von Substanzen ins Lebensmittel am Beispiel eines Lebensmittels in Innentüte in einer bedruckten Faltschachtel aus Recyclingkarton

- Art des Lebensmittel: fettige Lebensmittel nehmen z.B. lipophile („fettliebende“, unpolare) Moleküle leichter auf als wässrige Lebensmittel
- Dauer des Kontaktes zwischen Lebensmittel und Verpackung: je länger die zeitliche Einwirkdauer, desto größer die Menge an Substanzen, die ins Lebensmittel wandern
- Temperatur der Abfüllung und Lagerung: je wärmer die Umgebung, desto schneller bewegen sich die Moleküle und desto schneller erfolgt die Gleichgewichtseinstellung und somit die Wanderung in das Lebensmittel

Daher ist es notwendig, die Verpackungsmaterialien genau zu kennen, um für das zu schützende Füllgut die optimale Verpackung auszusuchen, welche unter den gegebenen Bedingungen die geringste Migration erwarten lässt. Natürlich muss man dazu genau wissen, welche unerwünschten Substanzen mit einem potentiellen Migrationsrisiko in der Verpackung enthalten sind, um deren Verhalten bei Kontakt mit dem Lebensmittel abzuschätzen und analytisch zu untersuchen (Migrationsanalyse).

Die Entstehungsgeschichte des Altpapier-Projektes

Auch aus Lebensmittelverpackungen, die mit Altpapier hergestellt wurden, können Substanzen in Lebensmittel wandern. Bekannte Beispiele aus der Vergangenheit sind Diisopropyl-naphthaline (DiPN) oder Diisobutylphthalat [2]. Der Gesetzgeber hat daher immer wieder Einzelmaßnahmen erlassen, um den Übergang dieser unerwünschten Stoffe zu regulieren.

Die Kontaminationsquellen im Recyclingkreislauf des Altpapiers sind vielseitig: niedermolekulare Chemikalien gelangen z.B. aus Druckfarben, Klebstoffen oder Produktionshilfsmitteln in die Papierpulpen und somit in die Recyclingpapiere und -kartons, die für den Kontakt mit Lebensmitteln bestimmt sind.

Doch längst sind nicht alle diese verschiedenen Substanzen identifiziert, das Risiko für die menschliche Gesundheit bewertet und daher ggf. vom Gesetzgeber reguliert worden. Die Gesetzgebung (EU Verordnung Nr. 1935/2004) bestimmt, dass von Lebensmittelkontaktmaterialien keine Substanzen auf Lebensmittel in Mengen übergehen dürfen, die geeignet sind, die menschliche Gesundheit zu gefährden oder die Lebensmittel unverträglich zu verändern. Um zu prüfen, ob dieser Grundsatz auch von Lebensmittelverpackungen aus Altpapier eingehalten wird, wurde ein Entscheidungshilfeprojekt des Bundesministeriums für Ernährung Landwirt-

schaft und Verbraucherschutz (BMELV) ins Leben gerufen. Von 2010 bis 2012 wurde in einer Kooperation aus dem CVUA Stuttgart, dem Kantonalen Labor Zürich der Landesuntersuchungsanstalt Sachsen Dresden und der Technischen Universität Dresden eine Bestandsaufnahme erstellt.

Auf Basis der erhaltenen Erkenntnisse prüft das BMELV nun, ob Handlungsbedarf in Bezug auf das Risikomanagement, Vollzugsmaßnahmen und / oder spezifischere rechtliche Bestimmungen für Lebensmittelverpackungen aus Altpapier besteht.

Die Ziele des Altpapier-Projektes

Durch eine systematische Herangehensweise im Rahmen des Altpapierprojektes sollten folgende Fragen beantwortet werden:

- Welche chemischen Substanzen sind in den Lebensmittelverpackungen aus Altpapier enthalten?
- Gibt es eine Haupteintragsquelle in den Papier-Kreislauf, so dass eine andere Auswahl der Papierrohstoffe die Gehalte aller unerwünschten Stoffe im Endprodukt verringern kann?
- Gibt es zeitliche und regionale Unterschiede in der Zusammensetzung der Lebensmittel-Rohkartons?
- Welche Stoffe aus den Recyclingkartons migrieren in Lebensmittel?
- Wie ist die Belastungssituation der Lebensmittel auf dem Markt?
- Welche Möglichkeiten gibt es, um eine Kontamination der Lebensmittel durch Altpapierverpackungen zu verhindern?

Die wichtigsten Erkenntnisse des Altpapier-Projektes

Einige problematische und daher unerwünschte Stoffe in Recyclingpapieren waren bereits zu Beginn des Projekts bekannt. So wurden in den Projekt-Proben (Rohstoffe - Pulpen - Rohkartons) gezielt quantitative Analysen durchgeführt von: Mineralöl-Kohlenwasserstoffen (Mineral Oil Saturated Hydrocarbons MOSH, Mineral Oil Aromatic Hydrocarbons MOAH), Polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), Diisopropyl-naphthalinen, Weichmachern (z.B. Phthalate), Druckfarbenbestandteilen (z.B. Photoinitiatoren, Acrylate), Pigment Verunreinigungen (z.B. primäre aromatische Amine), Bestandteilen von Thermopapieren (Bisphenol A/S, 2-Phenylmethoxynaphthalin, 4-Benzylbiphenyl), optischen Aufhellern (Stilbenderivate), Abbauprodukten (z.B. Diethylhexylmaleat), Konservierungsstoffen (z.B. Isothiazolinone, Benzoesäure) sowie anorganischen Bestandteilen. Um weitere potentiell migrierende Substanzen zu identi-

fizieren, wurden umfassende und aufwändige Screening-Analysen durchgeführt.

Untersuchung von Ausgangsstoffen für das Recycling von Altpapier

Ausgangsstoffe für das Recycling wie Zeitungen, Zeitschriften, Werbeflyer, Prospekte, Spezialpapiere wie z.B. Thermopapiere oder verklebte Produkte wie Kartons sind zu unterschiedlichen Anteilen mit jeweils verschiedenen, unerwünschten Substanzen belastet. So sind Zeitungen die wesentlichste Eintragsquelle für Mineralöl (MOSH <C24 bis ca. 8.000 mg/kg, MOAH bis ca. 1.600 mg/kg), verklebte Kartons für Weichmacher (Summe Phthalate hier ca. 35 mg/kg), Thermopapiere für BPA-Derivate oder 2-Phenylmethoxynaphthalin (jeweils über 10 g/kg), Zeitschriften für bestimmte Druckfarbenbestandteile wie Photoinitiatoren.

Keine in ausreichender Menge verfügbare Altpapierqualität [3] ist gänzlich frei von potentiell migrierenden Substanzen. Eine verbesserte Auswahl und Sortierung der Rohstoffe kommt daher zur Vermeidung einer Belastung der Recyclingkartons mit unerwünschten Substanzen nicht in Betracht.



Druckereiabfälle als Rohstoff für das Papierrecycling

Umfassende Analyse von Recyclingkartons

Der Versuch einer umfassenden Analyse von Recyclingkartons auf sämtliche enthaltene, ausreichend flüchtige und potentiell migrierende Substanzen mittels aufwändiger Analysemethoden und Geräten wie LC-GC, GC-MS und GC x GC-MS zeigte über 250 Substanzen mit Gehalten über 100 µg/kg im Karton, von denen etwa 2/3 massenspektrometrisch identifiziert werden konnten (siehe Abbildung). Substanzen, die über 100 µg/kg im Karton enthalten sind, könnten zu einer Migration ins Lebensmittel von mehr als 10 µg/kg führen - eine Grenze, die oft als Toleranz für die Migration unbewerteter Stoffe angeführt wird. Bei den Substanzen handelt es sich überwiegend nicht um natürliche Holzinhaltsstoffe, sondern um Chemikalien, welche für die Herstellung der ins Recycling eingebrachten Papiere und Kartons verwen-

det wurden. Dieses zeigte der Vergleich mit Frischfaserkartons. Erfreulicherweise wurden keine migrierenden Substanzen in Konzentrationen über 10 mg/kg in Recyclingkartons identifiziert, die bislang nicht bekannt waren. Aufgrund sich ständig ändernder Technologie der Non-Food Papiere durch hier eingesetzte Druckfarben, Lacke, Beschichtungen, usw. ist eine umfassende Kontrolle der Recyclingpapier-Verpackung zu jedem Zeitpunkt der Produktion nahezu nicht zu gewährleisten. Ein signifikanter zeitlicher oder regionaler Unterschied zwischen Produkten von vier verschiedenen deutschen Recyclingkarton-Fabriken wurde über Stichproben während 2 Jahren nicht festgestellt.

Überprüfung des Recyclingprozesses

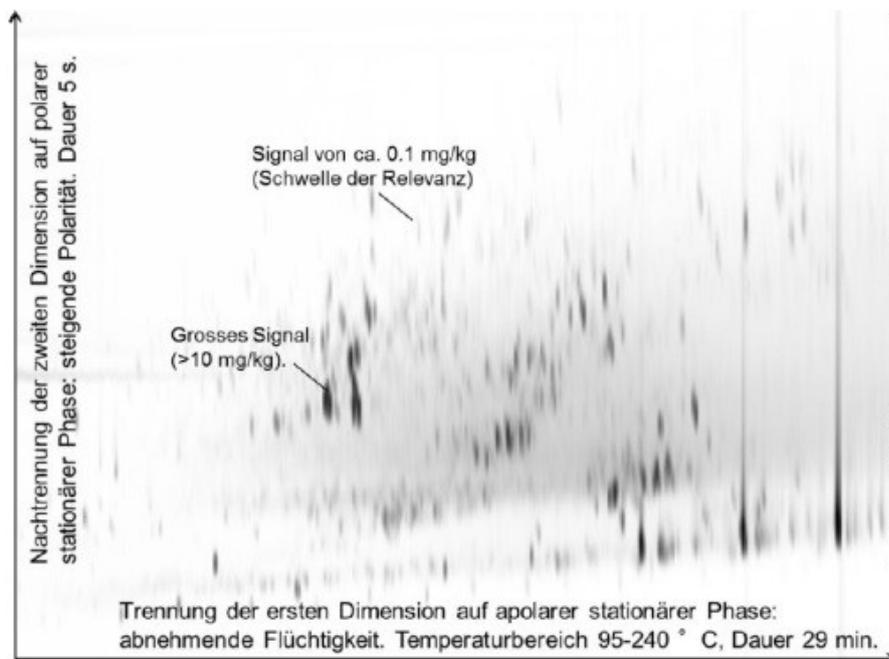
Eine stichprobenartige Überprüfung der Recyclingprozesse (siehe auch **"Wie aus Altpapier die Faltschachtel für meine Cornflakes entsteht"**) zeigten z.T. geringe Trends einer Abreicherung von Substanzen durch das Deinking oder den Trocknungsprozess (z.B. für bestimmte Phthalate oder Bisphenol A). Diese Effekte sind jedoch insbesondere für eine Reduktion des Mineralölgehaltes nicht ausreichend, um gänzlich sichere Recyclingkartons zu erhalten.



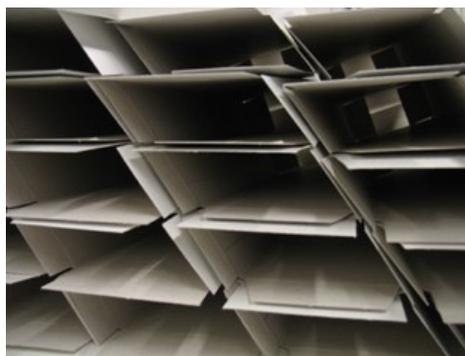
Deinkingschlamm bei einer Flotation zur Abtrennung von Druckfarben im Recyclingprozess

Lagerversuche von Lebensmitteln in Recyclingkartons

Bei kontrollierten Lagerversuchen von verschiedenen Modell-Lebensmitteln in zuvor charakterisierten, unbedruckten Kartonschachteln aus Recyclingpapier wurde der Gehalt an potentiell migrierenden Substanzen nach 2, 4 und 9 Monaten im Lebensmittel verfolgt. Für Mineralöl, Phthalate, Diisopropyl-naphthaline und Photoinitiatoren wie Benzophenon wurde die Migration aus dem Recyclingkarton ins Lebensmittel nachgewiesen. Für Butylphthalate wurden dabei im Lebensmittel Gehalte erreicht, die über dem Summen-Migrationsgrenzwert der 36. BfR-Empfehlung für Papier und Pappe für Butylphthalate [4] lag. Dibutylphthalat ist als reproduktionstoxisch [5], Diisobutylphthalat als fortpflanzungsgefährdender Stoff (Kategorie 1B) [6] eingestuft. Die Gehalte der um-



Zweidimensionale Gaschromatographie (GC x GC) Darstellung eines Recyclingkartons für Lebensmittelverpackungen: jeder Schatten entspricht mind. einer organischen Substanz, je dunkler der Spot, desto höher die Konzentration im Karton



links: unbedruckte Recyclingkarton-Faltschachteln für Lagerversuche; rechts: Reis in PP-Tray und mit PE-Folie umschweißt für die Lagerung in den links abgebildeten Recyclingkartons

strittenen Mineralöle im Lebensmittel [7] stiegen bis auf 52 mg/kg MOSH und 9,4 mg/kg der möglicherweise krebserregenden aromatischen Kohlenwasserstoffe (MOAH). Verschiedene zwischen Karton und Lebensmittel eingefügte Kunststofffolien zeigten je nach Kunststoffart keine (Polyethylen), geringe (Polypropylen) oder gute (Polyethylen-terephthalat) Barriere-Eigenschaften gegen die verschiedenen Migrationen aus dem Recyclingkarton.

Untersuchungen von 119 Lebensmitteln in Kartonverpackungen aus dem Einzelhandel

Im Jahr 2010 wurden in verschiedenen deutschen Einzelhandelsfilialen 119 Lebensmittel in Kartonverpackungen erhoben und bis zum Ende ihres Mindesthaltbarkeitsdatums gelagert [9,10]. Sie zeigten eine deutliche Belastung mit gesättigten (MOSH) und aromatischen Mineralölen (MOAH), deren toxikologische Bewertung je nach Molekulargewicht

und chemischer Struktur unterschiedlich und derzeit aufgrund fehlender toxikologischer Daten noch nicht geklärt ist. Besorgniserregend ist vor allem die Fraktion der aromatischen Bestandteile MOAH, welche möglicherweise krebserregende Substanzen enthalten könnte [7,8]. Die Gehalte im Lebensmittel erreichten Werte bis zu 100 mg/kg MOSH (Mittelwert 17 mg/kg) und 16 mg/kg MOAH (Mittelwert 3.0 mg/kg). Zudem wurde in den Lebensmitteln eine Belastung mit Weichmachern (Butylphthalate, in etwa einem Viertel der Lebensmittel in Recyclingkartons lagen diese Gehalte über dem Grenzwert der 36. BfR Empfehlung für Papier und Pappe von 0,3 mg/kg [4]) und Druckfarbenbestandteilen (Photoinitiatoren, hier v.a. Benzophenon bis 340 µg/kg) festgestellt. Für die Lebensmittel aus dem Einzelhandel ist jedoch nicht analysierbar, ob die Ursache der genannten Kontaminationen in der Recyclingkartonfaltschachtel oder in anderen Quellen zu suchen ist.

Fazit des Altpapier-Projektes

Bei der umfassenden Analyse von Recyclingkartons wurden über 250 Substanzen mit Gehalten über 100 µg/kg im Karton gefunden, die ausreichend flüchtig sind und daher potentiell in Lebensmittel migrieren könnten. Diese Substanzen zu überwachen erscheint unmöglich und nicht ökonomisch [11]. Der Gehalt potentiell migrierender Stoffe in Recyclingkartons ist weder durch die Auswahl hochwertigerer verfügbarer Altpapierqualitäten noch durch den Recyclingprozess selbst auf ein Maß reduzierbar, das sichere Produkte garantiert. Veränderungen in anderen Non-Food-Technologien birgt zudem die Gefahr neuer Kontaminanten. Aus Sicht der Projektnehmer muss daher eine Lösung gefunden werden, welche Migrationen um einen Faktor 100 reduziert. Hier könnte die Verwendung von geeigneten Kunststoffen als Barrieren (z.B. Innentüten, Beschichtungen der Kartons) eine Möglichkeit sein. Verschiedene Materialien erscheinen hierzu geeignet. Notwendig sind jedoch verlässliche Tests für diese Barrieren, die dem Hersteller und Anwender die verlässliche Herstellung sicherer Produkte ermöglicht und die Lebensmittel und somit den Verbraucher vor unerwünschten Substanzen schützt.

Literatur

- [1] Tehrany, E.A. and S. Desobry, *Partition coefficients in food/packaging systems: a review. Food Additives and Contaminants*, **2004**. 21(12): S. 1186-1202.
- [2] Brauer, B. and T. Funke, *Bestimmung von Kontaminanten - Papier aus recycelten Fasern und verpackten Lebensmitteln. Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, **2008**. 104(7): S. 330-335.
- [3] Bundesverband der Deutschen Entsorgungswirtschaft, *Altpapier - Liste der europäischen Standardsorten und ihre Qualitäten*. 2000. **2000**: S. 1-25.
- [4] BfR, XXXVI. *Empfehlung Papiere, Kartons und Pappen für den Lebensmittelkontakt. BfR Empfehlungen*, **2012**. 01.01.2012.
- [5] ECHA, *European Chemicals Agency, Evaluation of new scientific evidence concerning the restrictions contained in Annex XVII to Regulation (EC) No. 1907/2006 (REACH), Review of new available information for "dibutyl phthalate (DBP)", Review Report July 2010, im Internet unter <http://echa.europa.eu/>*
- [6] VO (EG) 1907/2006: *Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Agentur für chemische Stoffe, zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und zur Aufhebung der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates,*
- der Verordnung (EG) Nr. 1488/94 der Kommission, der Richtlinie 76/769/EWG des Rates sowie der Richtlinien 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/EG und 2000/21/EG der Kommission (ABl. L 396/1), zuletzt geändert durch die Verordnung (EU) Nr. 412/2012 vom 15. Mai 2012 (ABl. L 128/1)*
- [7] EFSA, *Scientific Opinion on Mineral Oil Hydrocarbons in Food. EFSA Journal*, 2012. **2012**(10(6):2704): p. 1-185
- [8] *Mineralöle in Schokolade und anderen Lebensmitteln sind unerwünscht, Presseinformation des Bundesinstituts für Risikobewertung 41/2012 vom 28.11.2012. <http://www.bfr.bund.de/de/presseinformation/2012/41/>*
- [9] Vollmer, A., et al., *Migration of mineral oil from printed paperboard into dry foods: survey of the German market. European Food Research and Technology*, **2011**. 232(1): p. 175-182.
- [10] Biedermann, M. et al., *Migration of mineral oil from printed paperboard into dry foods: survey of the German market. Part II: advancement of migration during storage, European Food Research and Technology, DOI 10.1007/s00217-012-1909-2, 2013.*
- [11] Biedermann, M., Grob, K. *Is comprehensive analysis of potentially relevant migrants from recycled paperboard into foods feasible? Journal of Chromatography A*, 1272 (**2013**) 106– 115.