Name	IGF - Zuwendungsbescheid Nr.
Forschungsgemeinschaft für Verpackungs- und Lebensmitteltechnik e.V.	07 03/686 60/ 67 /11/ 3 1 /12/ 32 /13
Aktenzeichen VIII/7-3621b/199/4-IGF-1101-0001	

Abschlussbericht

Minimierung der Exposition des bayerischen Verbrauchers durch Mineralöl- und andere Altpapierkomponenten aus Lebensmittel-verpackungen

(Akronym: Minimierung der Exposition durch Mineralölkomponenten)

INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS **2**

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS **5**

1 Projektmanagement **7**

2 Zusammenfassung **10**

3 Aufgabenstellung **13**

4 Ziel des Forschungsvorhabens **15**

5 Auslösungsgrund und Problembeschreibung **16**

6 Ablauf der Arbeiten und Methoden **17**

6.1 Arbeitsschritt 1 (AS1) - Marktstudie **17**

6.1.1 Durchführung der lokalen Marktstudie (München, Jahr 2011 bis 2012) 17

6.1.2 Erfassung der physikalischen Parameter 23

6.2 Arbeitsschritt 2 (AS2) – experimentelle Analysen **24**

6.2.1 Bestimmung des Packstoffaufbaus von Polymer-Verpackungen (Marktproben) 25

6.2.2 Bestimmung der Ausgangskonzentration (C_{P0}) potentieller Migranten in altpapierhaltigen Verpackungen vom Markt und von den Projektpartnern 29

6.2.2.1 Quantifizierung von Mineralölbestandteilen *29*

6.2.2.2 Quantifizierung von DIPN und Benzophenon *31*

6.2.3 Kinetische Migrationsuntersuchungen 32

6.3 Arbeitsschritt 3 (AS3) – Modelling **32**

6.3.1 Mathematische Abschätzung der spezifischen Migration 32

6.3.2 Vereinfachung der Daten für das Modelling in AS3 35

6.4 Arbeitsschritt 4 (AS4) - Validierung **42**

6.4.1 Lagerversuche und Messung realer Lebensmittel 42

6.4.1.1 Von den Projektpartner zur Verfügung gestellte Proben für Lagerversuche *42*

6.4.1.2 Messung von Altpapierkomponenten in ausgewählten Lebensmittelproben 45

6.4.2 Tenax-Migrationen mit Verpackungen von den Projektteammitgliedern 46

6.4.3 Verdampfungsversuche..... 46

6.5 Arbeitsschritt 5 (AS5) – Zusammenfassung und Exposition 47

6.5.1 Informationen zu Verzehrsmengen 47

6.5.2 Informationen zum Körpergewicht der Bevölkerung 48

6.5.3 Informationen zum Einkaufsverhalten für Brot und Feinen Backwaren 48

7 Ergebnisse 49

7.1 Arbeitsschritt 1 (AS1) - Marktstudie 49

7.1.1 Durchführung der lokalen Marktstudie (München, Jahr 2011 bis 2012) 49

7.1.1.1 Einteilung in Warengruppen 49

7.1.1.2 Reale Kontaktzeit zwischen Füllgut und Verpackung 55

7.1.2 Erfassung der physikalischen Parameter..... 55

7.1.2.1 Dichten der Lebensmittel..... 55

7.2 Arbeitsschritt 2 (AS2) – experimentelle Analysen..... 56

7.2.1 Bestimmung des Packstoffaufbaus von Polymer-Verpackungen (Marktproben)..... 56

7.2.2 Ermittlung der prozentualen Anteile der Einzelschichten am Packstoff-Gesamtverbund..... 61

7.2.3 Verknüpfung des Packstoffaufbaus mit den Warengruppen als Hauptkriterien für die Kategorisierung der Proben..... 62

7.2.4 Bestimmung der Ausgangskonzentration (C_{P0}) von Mineralöl-komponenten, DIPN und BZ in altpapierhaltigen Verpackungen vom Markt und von den Projektpartnern 67

7.2.5 Kinetische Migrationsuntersuchungen 68

7.3 Arbeitsschritt 3 (AS3) – Modelling 71

7.3.1 Vereinfachung der Daten für das Modelling in AS3 71

7.3.2 Gewichtung der spezifischen Migration..... 72

7.3.3 Übergang von Mineralöl aus einer Umverpackung auf Faltschachteln..... 72

7.3.4 Übergang von Mineralöl aus einer Umverpackung auf Zerealien 73

7.4 Arbeitsschritt 4 (AS4) - Validierung 75

7.4.1 Lagerversuche und Messung realer Lebensmittel 75

7.4.1.1 Wiederfindung..... 75

7.4.1.2 Messung von Altpapierkomponenten in ausgewählten Lebensmittelproben 77

7.4.2 Tenax-Migrationen mit Verpackungen von den Projektteammitgliedern 77

7.4.3 Vergleich von mathematisch berechneten Konzentrationen mit Daten aus experimentell ermittelten Konzentrationen im Lebensmittel und im Tenax-Migrat 78

7.4.4 Verdampfungsversuche 81

7.5 Arbeitsschritt 5 (AS5) – Zusammenfassung und Exposition 81

7.5.1 Informationen zu Verzehrsmengen 82

7.5.2 Informationen zum Körpergewicht der Bevölkerung 83

7.5.3 Informationen zum Einkaufsverhalten für Brot und Feinen Backwaren 85

7.5.4 Berechnung der Einzelexpositionen und der Gesamtexposition 85

8 Diskussion und Schlussfolgerungen 96

8.1 Erhebung und Auswertung der Daten 96

8.2 Validierung des Migrations- und Expositionsmodelles 99

8.3 Gegenüberstellung der Forschungsziele und der erzielten Ergebnisse 100

8.4 Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit 101

8.5 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse für die mittelständischen Betriebe dieser Branchen aus Bayern 101

9 Danksagung 102

10 Literaturverzeichnis 103

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Alu	Aluminium
AS	Arbeitsschritt
BVS	Bayerische Verzehrsstudie
BW	Body weight = Körpergewicht
BZ	Benzophenon
Cpo	Gesamtkonzentration in einem Verpackungsmaterial
D	Direktverpackung
Df	Diffusionskoeffizient im Lebensmittel
Dp	Diffusionskoeffizient im Polymer
dp	Gesamtdicke einer Verpackung
DCM	Dichlormethan
DIPN	Diisopropylnaphthalin-Isomere
DSC	Dynamische Differenz-Kalorimetrie
E	Exposition
EVOH	Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer
F	Food = Lebensmittel
FC	Food Consumption = Lebensmittelverzehr
FF	Frischfasermaterial (auch Holzschliff)
FS	Faltschachtel
HDPE	Polyethylen hoher Dichte
HV	Haftvermittler
IR	Infrarot-Spektroskopie
K	Kunststoff nicht identifiziert
Kpf	Verteilungskoeffizient Polymer-Lebensmittel
Kpp	Verteilungskoeffizient Polymer-Polymer
KK	Kaschierkleber
KKK	Kaschierkleberkomponenten
LDPE	Polyethylen niederer Dichte
MHD	Mindesthaltbarkeitsdatum
MHZ	Kontaktzeit zwischen Füllgut und Verpackung
MOAH	Aromatische Mineralölkohlenwasserstoffe (Mineral oil aromatic hydrocarbons)
MOSH	Gesättigte Kohlenwasserstoffe aus Mineralöl (Mineral oil saturated hydrocarbons)
OPP	Orientiertes Polypropylen
PA	Polyamid
Pap	Papier
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PLA	Polymilchsäure (Poly lactic acid)
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol

RF	Recyclingfasermaterial
RK	Recyclingkarton
RT	Raum-Temperatur
ρ	Dichte
SM	Spezifische Migration
SML	Spezifischer Migrationsgrenzwert (specific migration limit)
t	Kontaktzeit Verpackung-Lebensmittel
t*	Lagerzeit beim Hersteller und im Handel
tv	Lagerzeit beim Verbraucher
T	Temperatur
TBME	tert-Butylmethylether
TMN	2,3,5-Trimethylnaphthalin
U	Umverpackung
WG	Warengruppe
WUG	Warenuntergruppe

1 Projektmanagement

Das Forschungsprojekt „Minimierung der Exposition durch Mineralölkomponenten“ wurde vom 01.09.2011 bis zum 28.02.2014 durchgeführt.

Wie im Projektantrag beschrieben wurde das Forschungsprojekt in fünf Arbeitsschritten (AS) erarbeitet.

Am 30.11.2011 fand die erste Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses statt, bei der die Ausgangslage und Zielsetzung des Projektes erklärt und die einzelnen 5 Arbeitsschritte detailliert erläutert wurden. Am 12.07.2012 fand die zweite Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses statt, bei der die ersten Ergebnisse aus Arbeitsschritt 1 präsentiert und die getätigten Vorbereitungen für die Arbeitsschritte 2, 3 und 4 erklärt und diskutiert wurden.

Im Zeitraum vom 01.09.2011 bis 31.10.2013 wurden der erste und zweite Arbeitsschritt komplett bearbeitet. Mit der Bearbeitung des dritten und vierten Arbeitsschrittes wurde begonnen.

Aufgrund der Komplexität der Aufgabenstellung in den Arbeitsschritten 1 und 2 und der geänderten Problemstellung gegenüber der im Projektantrag erläuterten Problemstellung befand sich das Projekt 6 Monate in Verzug. Grund für die geänderte Problemstellung ist der enorme Beitrag der Permeation von Altpapierkomponenten aus Umverpackungen in die Verpackungen und anschließend ins Füllgut und die Tatsache, dass praktisch alle Proben in Umverpackungen gelagert werden. Diese Erkenntnis wurde im Verlauf der Probenerfassung während der Marktstudie erhalten und führt zu einem deutlich höheren arbeitstechnischen Aufwand bei der Erfassung der Proben für die Marktstudie, verglichen mit dem ursprünglich im Projektantrag vorgesehen Zeitaufwand.

In der letzten Projektphase wurden alle für Arbeitsschritt 3 (Modelling) nötigen Eingabeparameter ermittelt und die Vorgehensweise für die Durchführung der mathematischen Abschätzung wurde festgelegt. Für 3 Warengruppen mit 18 Warenuntergruppen wurden Migrations-Abschätzungen und beispielhaft für definierte Szenarien Expositions-Abschätzungen durchgeführt. Die Ergebnisse wurden mit real in Lebensmitteln bzw. in Lebensmittelsimulanzien gemessenen Konzentrationen verglichen und somit validiert.

Die im Rahmen dieses Projektes erarbeiteten Eingabedatenverteilungen und Verteilungen der spezifischen Migrationen und Expositionen beinhalten Daten, die originell in diesem Projekt generiert und in dieser Form noch nie veröffentlicht oder präsentiert wurden. Dies kann als ein wichtiger Gewinn des Projektes betrachtet werden, denn auf Anfrage kann FABES nun solche Abschätzungen mit einem deutlich geringeren Aufwand durchführen. Die hohe Flexibilität der Algorithmen, die für die Berechnungen entwickelt wurden, ermöglicht es, (fast) alle erdenkbaren Expositionsszenarien berechnen zu können. FABES ist bereit, auf Anfrage solche gezielten Berechnungen durchzuführen.

Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde erreicht.

Zuwendungsnehmer

Forschungsgemeinschaft für Verpackungs- und Lebensmitteltechnik e.V. (FoGe)
Johann Prager (Vorstandsvorsitzender)
Schragenhofstr. 35
80992 München

Forschungsstelle

FABES Forschungs-GmbH für Analytik und Bewertung von Stoffübergängen
Dr. Johanna Munzert, Dr. Monika Rüter, Dr. Peter Mercea, Anja Zülch, Dr. Otto Piringer
Schragenhofstraße 35
80992 München

Projektbegleitender Ausschuss

KMU

dvb Druck und Verpackungen Buch GmbH
Rainer Ingeduld
Bürgermeister-Graf-Str. 9
89290 Buch

Feinpappenwerk Gebr. Schuster GmbH & Co. KG
Martin Jung
Krautgartenstr. 36
85241 Hebertshausen

Fritz Majer & Sohn KG
Hans-Jürgen Bauer
Druckereistr. 2
91578 Leutershausen

LEIMER KG
Nahrungsmittelwerk
Karlheinz Leimer
Kotzinger Str. 16
83278 Traunstein

W. u. H. Küchle GmbH & Co. KG
Johannes Geiger
Bahnhofstr. 12
89312 Günzburg

Kunstmühle Reisgang Josef Scheller GmbH
Andrea Obenauer
Mühlweg 6
85276 Reisgang - Pfaffenhofen a.d. Ilm

Größere Unternehmen

Smurfit Kappa Herzberger Papierfabrik GmbH
Daniel Jacobi
Andreasberger Str. 1
37412 Herzberg/Harz

Koenig & Bauer AG - KBA
Sebastian Stange
Friedrich-List-Str. 47
01445 Radebeul

2 Zusammenfassung

Packstoffe aus recycliertem Papier bzw. Karton werden häufig für den direkten oder indirekten Kontakt mit trockenen Lebensmitteln mit sehr langen Mindesthaltbarkeitsdaten und einer großen Oberfläche eingesetzt, die primär bei Raumtemperatur gelagert werden. Dazu zählen auch Produkte wie Nudeln, Reis sowie Brot und Backwaren, die einen wichtigen Bestandteil im Warenkorb des bayerischen Verbrauchers darstellen.
Solche Verpackungen sind eine nicht zu unterschätzende Quelle für die Exposition durch typische Altpapierkomponenten, wie Diisopropylnaphthalin-Isomere (DIPN) und Mineralöl.
Ziel dieses Projektes war es, die Exposition der bayerischen Bevölkerung durch Mineralöl- und andere Altpapierkomponenten aus Lebensmittelverpackungen möglichst realitätsnah abzuschätzen.
Hierfür wurden geeignete Methoden zur experimentellen Bestimmung der Migranten im Verpackungsmaterial, Lebensmittelsimulanz und Füllgut erarbeitet sowie entsprechende Modelle zur mathematischen Abschätzung von Migrations- und Expositionswerten entwickelt.

Im Rahmen der lokalen Marktstudie (AS1) wurden insgesamt 854 Produkte erfasst, die jeweils in bis zu vier Direktverpackungen und bis zu zwei Umverpackungen verpackt waren. Von den 854 Produkten stammten 461 von einem Discounter, 127 von einem normalen Supermarkt und 266 von einem Bio-Supermarkt. Jedoch wurde nur in dem Discounter das Vollsortiment bei Raumtemperatur erfasst. Dies beinhaltet auch zahlreiche Produkte, bei denen ein Eintrag von Altpapierkomponenten lediglich über die Umverpackung/-en möglich ist und die kein Altpapier in der/den Direktverpackung/-en enthielten. In dem normalen Supermarkt und dem Bio-Supermarkt wurden lediglich solche Produkte erfasst, die offensichtlich eine Direktverpackung mit Altpapieranteil enthielten. Im Verlauf des vorliegenden Projektes hat sich die Permeation von Kontaminanten mit hohem Dampfdruck aus Umverpackungen durch die Direktverpackungen hindurch in das Lebensmittel als bedeutende Eintragsquelle erwiesen, insbesondere da der Stoffübergang aus recyclierten Papier-, Karton- und Pappematerialien nahezu ausschließlich über die Gasphase erfolgt und da praktisch alle Lebensmittel in Kontakt zu mindestens einer altpapierhaltigen Umverpackung aus Wellpappe stehen oder im Verlauf der Produktions- und Lieferkette einmal gestanden haben.
Nach sorgfältiger Analyse der Daten, die zu den Verpackungen gesammelt wurden, wurden der Verpackungsaufbau und die Warengruppe als Hauptkriterien für die Kategorisierung ausgewählt. Der Verpackungsaufbau hing dabei von der Kombination der jeweiligen Materialien ab, aus denen die ein bis vier Direktverpackungen und die ein bis zwei Umverpackungen bestehen. Insgesamt bestanden die Verpackungen aus bis zu 20 verschiedenen Arten von Materialien und es kamen Produkte aus bis zu 18 verschiedenen Warengruppen vor. Die meisten Produkte, die im Discounter und im normalen Supermarkt erfasst worden sind, gehören den Warengruppen 9 (Brot und Backwaren), 10 (Nährmittel) und 19 (Süßwaren) an. Die Produkte aus dem Bio-Supermarkt gehörten v.a. der Warengruppe 9 an.
Zur Erfassung der physikalischen Parameter wurden repräsentativ insgesamt 527 Produkte (251 vom Discounter, 126 vom normalen Supermarkt und 150 vom Bio-Supermarkt) genommen und deren Direkt- und Umverpackungen bzgl. ihrer physikalischen Eigenschaften vermessen.

In Arbeitsschritt 2 (AS2) wurden experimentelle Analysen mit Proben vom Markt und von den Projektpartnern durchgeführt. Ziel dieser Untersuchungen war die Bestimmung des Packstoffaufbaus solcher Polymer-Verpackungen, bei denen der Aufbau nicht deklariert bzw. offensichtlich war. Hierbei wurden insgesamt 168 Marktproben (81 Muster vom Discounter, 31 vom normalen Supermarkt und 56 vom Bio-Supermarkt) „gescreent“ und mittels Brennstoffprobe und ihren optischen und haptischen Eigenschaften charakterisiert. Von diesen 168 Mustern wurden für 66 Proben die genauen Schichtdicken aller Einzelschichten durch ein externes Untersuchungslabor mittels Mikrotomschnitt und Licht-Mikroskopie ermittelt. Von diesen 66 Mustern wurden zusätzlich 7 Proben mittels IR und DSC näher untersucht, um die Materialien der einzelnen Schichten zu identifizieren.
Weiterhin wurden alle altpapierhaltigen Direkt- und Umverpackungen hinsichtlich der darin enthaltenen Konzentration der potentiellen Migranten ($C_{P,0}$) Mineralöl (insbesondere aromatische Mineralölbestandteile) und DIPN untersucht. Insgesamt wurden die $C_{P,0}$ von 137 Direktverpackungen und 51 Umverpackungen vom Markt sowie von 45 Direktverpackungen, die die Projektteammitglieder zur Verfügung gestellt haben, quantifiziert. Die genannten Verbindungen wurden als Leitsubstanzen ausgewählt, mit Hilfe derer Aussagen über die Kontamination von Lebensmitteln mit Altpapierkomponenten gemacht wurden.
Parallel hierzu wurden die oben genannten Leitsubstanzen auch in mehreren Lebensmitteln untersucht, die von den Projektpartnern zur Verfügung gestellt worden sind bzw. in Tenax-Migrationslösungen, die durch Lagerung der Kartonproben der Projektpartner mit Tenax hergestellt worden sind.
In der 2. Projektphase wurden alle für Arbeitsschritt 3 nötigen Eingabeparameter ermittelt und die Vorgehensweise für die Durchführung der mathematischen Abschätzungen mittels der bereits bestehenden Algorithmen und Software festgelegt. Mit Hilfe der ermittelten Daten wurden bereits erste mathematische Abschätzungen durchgeführt und die Ergebnisse mit real in Lebensmitteln bzw. in Simulanzien gemessenen Konzentrationen verglichen und somit validiert (AS 4). Dabei wurde gezeigt, dass die in diesem Projekt gewählte Vorgehensweise für die mathematische Abschätzung der Migration von Altpapierkomponenten in Lebensmittel durchaus Ergebnisse liefert, die in einem guten Verhältnis mit der realen Migration stehen.
In den noch verbleibenden Monaten des Projektes bis zum Vorhabensende erfolgten in AS3 mit Hilfe der in AS1 und AS2 ermittelten Migrationsparameter zahlreiche weitere mathematische Abschätzungen der spezifischen Migration, SM, der Leitsubstanzen DIPN und der aromatischen Mineralölkohlenwasserstoffe (MOAH) aus altpapierhaltigen Verpackungen in die überwiegend trockenen Lebensmittel. Dabei wurden die spezifischen Migrationen in den einzelnen Warengruppen abgeschätzt. Da die Migrationsparameter keine fest definierten Werte sind, sondern eine gewisse Streuung zwischen einen Minimal- und Maximalwert haben, wurden für all diese Migrationsparameter stochastische Verteilungen generiert. Zum Schluss wurde auf Grundlage der Daten-Verteilungen zur spezifischen Migration und zum Verzehr die Verbraucherexposition mittels Algorithmen und Rechenmodulen abgeschätzt (AS5) und so Expositionsszenarien für bestimmte bayerische Bevölkerungsgruppen generiert. Die notwendigen Informationen zum Verzehr der betroffenen Lebensmittel wurden in AS5 der Bayerischen Verzehrsstudie (BVS) II entnommen. Für die Berechnung der Exposition des Verbrauchers durch Altpapierkomponenten wurde das Körpergewicht der Verbraucher dem Mikrozensus 2009 entnommen (AS5).

Zusammenfassend kann man resümieren, dass allgemein die Gesamtexposition der Bayerischen Verbraucher mit DIPN und MOAH, die aus Recyclingfasern -die auf dem Markt derzeit fast nur noch als Aufsteller bzw. Umverpackungen zu finden sind - in Lebensmittel migrieren, nicht höher ist als 0,1 µg/KG(BW)*Tag bzw. 1,5 µg/KG(BW)*Tag.

Bzgl. der niedrigen Exposition mit DIPN zeigt sich deutlich das Resultat der freiwilligen Selbstverpflichtung der Industrie, die DIPN-Konzentration in Recyclingfasern zu reduzieren. Zudem gelangen heutzutage aufgrund der ubiquitär verbreiteten PCs und Drucker immer weniger Durchschreibe-Papiere – früher die Hauptquelle für DIPN – in den Recycling-Kreislauf.

Die MOAH betreffend hat sich die Marktsituation in den letzten 2 Jahren völlig verändert. Da noch vor 2 Jahren viele Direktverpackungen – gerade für trockene Produkte – noch aus Recyclingfasern waren und zu hohen MOAH-Konzentrationen in den abgepackten Lebensmitteln führten, wurde von gesetzgeberischer Seite eine rechtliche Vorgabe für Mineralöl-Übergänge angestrebt. Im 3. Entwurf zur 22. Verordnung zur Änderung der Bedarfsgegenständeverordnung („Mineralölverodrnung“, Stand 24. Juli 2014) ist für die Summe aromatischer Mineralölkohlenwasserstoffe mit Kohlenstoffzahlen von C16 bis C35 ein Grenzwert von 0,5 mg/kg Lebensmittel genannt.
Die ermittelte Exposition mit MOAH, die hauptsächlich aus Recyclingfaser- Aufstellern bzw. -Umverpackungen in die Lebensmittel migrieren, liegt für die bayerischen Verbraucher signifikant unter dem in dem o. a. Gesetzesentwurf genannten Grenzwert von 500 µg/kg Lebensmittel.

Die im Rahmen dieses Projektes erarbeiteten Eingabedatenverteilungen und Verteilungen der spezifischen Migrationen und Expositionen beinhalten Daten, die originell in diesem Projekt generiert und in dieser Form noch nie veröffentlicht oder präsentiert wurden. Sie wurden durch Marktstudien, Laborarbeit und Auswertung von Datenbanken und Daten aus internen FABES Projekten speziell für die Abschätzung der Exposition der bayerischen Verbraucher mit DIPN und MOAH generiert. Diese Daten können aber auch für die Abschätzung von spezifischen Migrationen und Expositionen anderer Migranten, die sich in Recycling-Papieren befinden, benützt werden. Dies kann als ein wichtiger Gewinn des Projektes betrachtet werden, denn auf Anfrage kann FABES nun solche Abschätzungen mit einem deutlich geringeren Aufwand durchführen. Es ist auch möglich, in den Rechenmodellen, die speziell entwickelt wurden, weitere Kriterien für die Auswertungen der Exposition einzubinden. Dies könnten z.B. Auswertungen sein, die gezielte bayerische Verbrauchergruppen betreffen, oder Auswertungen, die sich auf eine spezielle Untergruppe der drei erfassten Warengruppen fokussieren. Die hohe Flexibilität der Algorithmen, die für die Berechnungen entwickelt wurden, ermöglicht es, (fast) alle erdenkbaren Expositionsszenarien berechnen zu können. FABES ist bereit, auf Anfrage solche gezielten Berechnungen durchzuführen.

Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde erreicht.

3 Aufgabenstellung

Aus ökologischen Gründen werden Lebensmittelverpackungen aus Karton, Papier und Pappe auch aus recycliertem Altpapier hergestellt. Es ist schon seit längerem bekannt, dass altpapierhaltige Lebensmittelverpackungspapiere und –kartons hohe Gehalte an Mineralölkomponenten enthalten können. Das Mineralöl wird vor allem durch bedrucktes Zeitungspapier in den Recyclingprozess eingebracht. Die in Recyclingkarton enthaltenen potentiellen Migranten stellen eine Mischung aus einer Vielzahl verschiedener organischer Stoffe dar [1]. Eine weitere Quelle für Mineralöl können die zur Bedruckung von Papier- und Kartonverpackungen eingesetzten Druckfarben wie auch die Umverpackungen sein.

Verpackungen aus Papier und Karton werden häufig für trockene Lebensmittel eingesetzt, die bei Raumtemperatur bis zu zwei Jahre und länger gelagert werden können. Bei Lebensmitteln mit langer Mindesthaltbarkeit bildet das Füllgut mit der Verpackung von der Produktion bis zum Verbrauch über lange Zeit eine Einheit. In dieser Zeit können Komponenten aus dem Verpackungsmaterial selbst oder aus anderen Schichten wie Bedruckungen, Lackierungen oder Kunststoffbeschichtungen in die Lebensmittel übergehen (Migration). Werden Lebensmittelverpackungen zusätzlich in Umverpackungen gelagert, sind auch Stoffübergänge von Kontaminanten mit hohem Dampfdruck aus der Umverpackung durch die Lebensmitteldirektverpackung hindurch in das Füllgut (Permeation) möglich. Experimentelle Untersuchungen haben bereits gezeigt, dass die Mineralölkomponenten aus Karton- und Papierverpackungen auf das Füllgut übergehen können [2]. Höhere Gehalte wurden vor allem in trockenen Lebensmitteln mit großer Oberfläche und langer Mindesthaltbarkeit wie zum Beispiel Reis, Gries, Cornflakes und Nudeln gefunden. Solche trockenen Lebensmittel sind ein wichtiger Bestandteil des Warenkorbes der bayerischen Verbraucher und somit eine nicht zu unterschätzende Quelle für die Exposition durch migrierende Substanzen aus recyclierten Verpackungen. Da der Stoffübergang von Mineralölkomponenten aus recyclierten Papier-, Karton- und Pappematerialien bei solchen Produkten nahezu ausschließlich über die Gasphase erfolgt [3], und da praktische alle Lebensmittel in Kontakt zu mindestens einer altpapierhaltigen Umverpackung aus Wellpappe stehen oder im Verlauf der Produktions- und Lieferkette einmal gestanden haben, spielt die Permeation eine große Rolle bei der Kontamination von trockenen Lebensmitteln. Zusätzlich ist bei feuchten und stark fetthaltigen Lebensmitteln auch ein direkter Übergang durch den direkten benetzenden Kontakt möglich.

Aufgrund der bisherigen Untersuchungsergebnisse kam das Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV) zusammen mit dem Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) zu dem Schluss, dass zum Schutze des Verbrauchers der Übergang von Mineralölen auf Lebensmittel dringend minimiert werden muss. Endgültige Grenzwerte für den Übergang von Mineralölkomponenten liegen zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht vor. Es gibt jedoch bereits mehrere Entwürfe der „Zweiundzwanzigsten Verordnung zur Änderung der Bedarfsgegenständeverordnung“ (Mineralölverordnung) vor. Der 1. Entwurf vom 2. Mai 2011 besagte noch, dass ein Übergang von aromatischen Kohlenwasserstoffen auf Lebensmittel nicht nachweisbar sein darf und das ein Übergang von 0,15 mg/kg Lebensmittel an aromatischen Lebensmitteln mit einer Kohlenstoffzahl zwischen 10 und 25 als nicht nachweisbar gilt. Für gesättigte Kohlenwasserstoffe mit einer Kohlenstoffzahl zwischen 10 und 25 wurde in dem genannten 1. Entwurf noch ein Grenzwert von 0,6 mg/kg Lebensmittel

genannt. Der 2. Entwurf der „Mineralölverordnung“ (Stand 16. Mai 2013) fordert den Einsatz von funktionellen Barrieren und die Nicht-Nachweisbarkeit des Übergangs von aromatischen Mineralölkohlenwasserstoffen mit einer Kohlenstoffzahl zwischen 10 und 25. Der gegenwärtig vorliegende 3. Entwurf der „Mineralölverordnung“ (Stand 24.07.2014) nennt für gesättigte Kohlenwasserstoffe mit einer Kohlenstoffzahl zwischen 20 und 35 als Höchstwert für den Übergang 2 mg/kg Lebensmittel, für aromatische Mineralölkohlenwasserstoffen mit einer Kohlenstoffzahl zwischen 16 und 35 als Höchstwert für den Übergang 0,5 mg/kg Lebensmittel.

Zusätzlich zu diesen Vorgaben für Mineralöl fordert die Gesetzgebung für sämtliche Kontaminanten, so auch für Altpapierkomponenten, gemäß § 30 und 31 des Lebensmittel-, Bedarfsgegenstände- und Futtermittelgesetzbuches (LFGB) sowie Artikel 3 der europäischen Rahmenverordnung (EG, Nr. 1935/2004), dass keine Wechselwirkungen der Verpackungen mit den Lebensmitteln auftreten, die geeignet sind, die menschliche Gesundheit zu gefährden, eine unvertretbare Veränderung der Zusammensetzung der Lebensmittel herbeizuführen bzw. eine Beeinträchtigung der organoleptischen Eigenschaften der Lebensmittel herbeizuführen.

Die Konformität von Lebensmittelverpackungen mit dieser Gesetzgebung wird überwiegend mittels experimentell-analytischer Methoden geprüft. Neben der zeit- und kostenintensiven experimentellen Bestimmung besteht jedoch in vielen Fällen auch die Möglichkeit, eine mathematische Abschätzung der spezifischen Migration (SM) durchzuführen. Der Stoffübergang (Migration) von Verpackungskomponenten in das Lebensmittel hat eine Exposition des Endverbrauchers durch möglicherweise gesundheitsgefährdende Substanzen zur Folge. Die Höhe der Exposition hängt nicht nur von Menge der migrierenden Substanzen (SM), sondern auch von den Ernährungsgewohnheiten des Konsumenten, die sich aus dem individuellen Warenkorb ergeben (∑ Food), sowie von dessen Körpergewicht (body weight) ab. Mathematisch lässt sich die Verbraucherexposition durch die migrierenden Verpackungskomponenten mit folgender Gleichung beschreiben:

$$Exp\left[\frac{mg}{kg(bw)\cdot Tag}\right]=\frac{\sum_{i=1}^{n} Lebensmittel(i)\left[\frac{kg}{Tag}\right]\cdot SM(i)\left[\frac{mg}{kg}\right]}{Körpergewicht\ [kg]}$$

Exp = Exposition
Food = Lebensmittel
SM = Spezifische Migration
Body weight (bw) = Körpergewicht
Day = Tag

Gleichung 3-1: Formel zur Berechnung der Verbraucherexposition.

Bislang war eine Abschätzung der Verbraucherexposition durch Packstoffkomponenten aus Lebensmitteln auf Grundlage von verfügbaren bzw. erhobenen Daten zur Verpackung von Lebensmitteln sowie den entsprechenden Verzehrsgewohnheiten der Verbraucher nur in Einzelfällen möglich. Grund hierfür war primär, dass viele Eingabedaten, die für eine Expositionsabschätzung notwendig sind, nicht verfügbar und die entsprechenden Algorithmen und Computerprogramme noch nicht entwickelt waren.
Die mathematische Abschätzung der Verbraucherexposition durch Altpapierkomponenten aus trockenen Lebensmitteln ist bislang noch nicht durchgeführt worden.

4 Ziel des Forschungsvorhabens

Lebensmittelverpackungen aus Altpapier können hohe Gehalte an Mineralölkomponenten und weiteren Altpapierkontaminanten enthalten. Trockene Lebensmittel in Verpackungen aus recycliertem Papier und Karton sind ein wichtiger Bestandteil des Warenkorbes der bayerischen Verbraucher und somit eine nicht zu unterschätzende Quelle für die Exposition durch migrierende Substanzen aus recyclierten Verpackungen. Auch ursprünglich mineralölfreie Verpackungen, die aus Frischfasern hergestellt wurden und bei deren Bedruckung nur mineralölfreie Farben verwendet wurden, können mit Mineralölkomponenten kontaminiert werden. Werden diese Verpackungen vor dem Befüllen mit dem Lebensmittel oder nach dem Abpacken z.B. während des Transportes zur Verkaufsstätte oder im Laden in Umverpackungen aus Altpapier gelagert, dann kann eine Migration von Mineralöl- bzw. anderen Altpapierkomponenten aus den Umverpackungen in die Verpackungen und anschließend ins Füllgut stattfinden.

Ziel dieses Forschungsprojektes war es daher, die Exposition der bayerischen Bevölkerung durch Altpapierkomponenten, wie etwa Mineralöl und DIPN, möglichst realitätsnah abzuschätzen.

Hierfür sollten aussagekräftige und repräsentative Daten zum Verzehr trockener und in Kontakt zu recyclierten Materialien stehender Lebensmittel erarbeitet werden. Da die Stoffübergänge aus recyclierten Kartonmustern beinahe ausschließlich über die Gasphase erfolgen, und die Migrationsprozesse (Adsorptions- bzw. Desorptionsprozesse im Verpackungsmaterial sowie Diffusions- und Verteilungsprozesse in der komplexen Lebensmittelmatrix) sehr komplex sind, sollten zunächst geeignete Methoden zur experimentellen Bestimmung der Migranten im Verpackungsmaterial bzw. Füllgut erarbeitet sowie die entsprechenden Parameter zur mathematischen Abschätzung der Migration gesammelt werden. Dabei sollte auch ermittelt werden, in welchem Maße altpapierhaltige Umverpackungen zur Kontamination von Lebensmittel beitragen. Weiterhin sollten Lösungsvorschläge zur Minimierung der Exposition des bayerischen Verbrauchers durch Altpapierkomponenten aus recyclierten Verpackungsmaterialien erarbeitet werden. Im Rahmen dieser Arbeiten sollte auch untersucht werden, in welchem Maße funktionelle Barrieren (Innenbeutel und Beschichtungen) die Migration von Altpapierkomponenten aus der Verpackung in die Füllgüter verzögern bzw. unterbinden. Mit den gewonnen Ergebnissen sollten Handlungsvorgaben für mittelständische Betriebe der Branche aus Bayern erarbeitet werden, wie die Produktion von Verpackungen aus Karton, Papier und Pappe mithilfe herkömmlicher Methoden so gestaltet werden kann, dass die Belastung des bayerischen Verbrauchers durch Altpapierkomponenten zeitnah minimiert wird und ein optimaler Verbraucherschutz gewährleistet ist.

Insgesamt sollte das Forschungsziel in fünf Arbeitsschritten (AS) inklusive einem Validierungsschritt erarbeitet werden.

5 Auslösungsgrund und Problembeschreibung

Ein wichtiger Auslösungsgrund für die Beantragung des Projektes ist die Forderung von Seiten der Behörden, möglichst zeitnah die Stoffübergänge von aromatischen Mineralölkomponenten aus Verpackungen in die Lebensmittel zu minimieren. Es existieren bisher nur wenige Kenntnisse darüber, welchen Beitrag altpapierhaltige Lebensmittelverpackungen bzw. Umverpackungen zur gesundheitlichen Belastung des bayerischen Verbrauchers durch Mineralölkomponenten haben. Auch der Einfluss von Barriereschichten (z.B. Innenbeutel) auf die Migration wurde noch nicht systematisch untersucht.

Um die Verbraucherexposition durch Altpapierkomponenten erfassen zu können, müssen verschiedene Teilaspekte untersucht werden. Zunächst müssen alle Substanzen mit toxikologischer Relevanz im Verpackungsmaterial qualitativ bestimmt und gelistet werden. Anschließend muss die Menge der potentiellen Migranten (cp0) in der Verpackung quantitativ erfasst und der zeitabhängige Übergang (SM) der Problemsubstanzen in die Lebensmittel untersucht oder abgeschätzt werden. Ein besonderes Augenmerk gilt hierbei den Barriereschichten. In Verbindung mit den Informationen zum Lebensmittelverzehr und dem Körpergewicht ist anschließend eine Abschätzung der Verbraucherexposition möglich.

6 Ablauf der Arbeiten und Methoden

Im Folgenden werden der Ablauf der Arbeiten und die angewandten Methoden in den einzelnen Arbeitsschritten erläutert.

6.1 Arbeitsschritt 1 (AS1) - Marktstudie

In AS1 wurden Informationen zum Einsatz altpapierhaltiger Lebensmittelverpackungen und Umverpackungen gesammelt. Hierfür wurde zunächst eine lokale Marktstudie in Münchener Supermärkten durchgeführt und dabei erfasst, für welche Lebensmittel die oben genannten Verpackungen eingesetzt werden. Anschließend wurden repräsentativ Proben vom Markt genommen und von den Projektpartnern bezogen, um deren physikalische Parameter, die für die Abschätzung der Migration und Exposition benötigt werden, zu erfassen. Ziel dieses Arbeitsschrittes war es, Informationen zum Einsatz altpapierhaltiger Verpackungen zu erhalten sowie Eingabedaten für die nachfolgende Modellierung der Stoffübergänge zu ermitteln.

6.1.1 Durchführung der lokalen Marktstudie (München, Jahr 2011 bis 2012)

Um repräsentative Daten zu erhalten, wurde die lokale Marktstudie in verschiedenen Supermarktketten, die im Stadtgebiet von München repräsentativ vertreten sind, durchgeführt.

Für die Datenerfassung und Probenahme wurden ein Bio-Supermarkt, ein normaler Supermarkt, sowie ein Discounter ausgewählt. Für die Datenerhebung musste die Zustimmung der jeweiligen Geschäftsführung eingeholt werden. Dort wo keine Einwilligung vorlag, wurden die Produkte dieses Supermarktes eingekauft und die Daten vor Ort im Labor der Forschungsstelle erfasst.

In den genannten Supermärkten wurde ermittelt, welche Arten von Verpackungen zu einer Kontamination von Lebensmitteln mit Altpapierkomponenten führen können (Direkt- und/oder Umverpackung).

Prinzipiell wurde so vorgegangen, dass alle bei Raumtemperatur gelagerten Lebensmittel, bei denen ein Eintrag von Altpapierkomponenten in Frage kam, eingekauft und die entsprechenden Daten im Labor der Forschungsstelle erfasst wurden. Dabei wurden nur solche Produkte berücksichtigt, die Lebensmittelverpackungen aus permeablen Materialien (Papier, Karton, Kunststoff) ohne starke Barriere (z. B. Aluminum, dicke PET-Schicht) zwischen Füllgut und Altpapierquelle aufwiesen. Somit wurden z. B. Getränke in dickwandigen PET-Flaschen nicht berücksichtigt. Ebenso wurden Eier, Obst und Gemüse nicht erfasst, da diese i.d.R. noch geschält werden und eine vergleichsweise kurze Haltbarkeit aufweisen.

Aufgrund des enormen Probenumfanges und der Tatsache, dass alle Lebensmittel mindestens im Supermarkt hinten im Lager noch in Umverpackungen aus altpapierhaltiger Wellpappe gelagert werden, wurde das komplette Vollsortiment bei Raumtemperatur nur für den Discounter erfasst. Dies beinhaltet auch zahlreiche Produkte, bei denen ein Eintrag von Altpapierkomponenten lediglich über die Umverpackung/-en möglich ist und die kein Altpapier in der/den Direktverpackung/-en enthielten. Grund hierfür ist das der Discounter ein „worst case“-

Beispiel darstellt, da dort die verpackten Lebensmittel sogar vorne im Regal bis zum Abverkauf in Aufstellern bzw. Umverpackungen aus altpapierhaltiger und bedruckter Wellpappe gelagert werden. Demnach wurde von allen erfassten Märkten für den Discounter das höchste Potential für die Migration von Altpapierkomponenten in Lebensmittel erwartet. Bei dem normalen Supermarkt und dem Bio-Supermarkt wurden die Produkte i.d.R. hinten im Lager bereits aus den Umverpackungen herausgenommen und auf Regale vorne im Laden geräumt. Hier wurden daher lediglich solche Produkte erfasst, die offensichtlich eine Altpapiereintragsquelle in einer der Direktverpackungen haben.

Im Verlauf des Projektes hat sich die Permeation von Kontaminanten mit hohem Dampfdruck aus Umverpackungen durch die Direktverpackungen hindurch in das Lebensmittel als bedeutende Eintragsquelle erwiesen, insbesondere da der Stoffübergang aus recyclierten Materialien nahezu ausschließlich über die Gasphase erfolgt und da praktische alle Lebensmittel in Kontakt zu mindestens einer altpapierhaltigen Umverpackung aus Wellpappe stehen oder im Verlauf der Produktions- und Lieferkette einmal gestanden haben.

Insgesamt wurden 854 Produkte erfasst, die jeweils in bis zu vier Direktverpackungen und bis zu zwei Umverpackungen verpackt waren. Von den 854 Produkten stammten 461 vom Discounter, 127 vom normalen Supermarkt und 266 vom Bio-Supermarkt.

Prinzipiell wurden bei der Datenerfassung alle Verpackungen in Direktverpackungen D (Verpackungen, die vom Kunden beim Einkauf mitgenommen werden) und Umverpackungen U (Verpackungen, die i.d.R. im Laden verbleiben) eingeteilt. Erläuternde Beispiele hierfür werden im Folgenden genannt:

1. <u>Direktverpackung D</u>

Insgesamt wurden Produkte mit einer (D1) bis maximal vier (D4) Direktverpackungen und/oder einer (U1) bis zwei (U1+U2) Umverpackungen erfasst. Die verschiedenen real vorkommenden Variationen werden nachfolgend anhand von Beispielen dargestellt:

- Nur D1 (Direktverpackung 1): v.a. Frischfaserkarton/-papier, Kunststofffolie (v.a. PP, HDPE)

Abbildung 6-1: Proben vom Markt mit lediglich einer Direktverpackung (D1).

- Proben mit D1 und D2 (Direktverpackung 1 und 2): D2 v.a. Frischfaser- oder Recylingkarton bzw. Kunststofffolie

Abbildung 6-2: Proben vom Markt mit 2 Direktverpackungen (D1+D2).

- Proben mit D1, D2 und D3 (Direktverpackung 1, 2 und 3): D3 v.a. Frischfaser- oder Recylingkarton bzw. Kunststofffolie

Abbildung 6-3: Proben vom Markt mit 3 Direktverpackungen (D1+D2+D3).

- Proben mit D1, D2, D3 und D4 (Direktverpackung 1, 2, 3 und 4): D4 nur aus Kunststofffolie

Abbildung 6-4: Proben vom Markt mit 4 Direktverpackungen (D1+D2+D3+D4).

- Proben mit U1: U1 ausschließlich aus Recycling-Material

Abbildung 6-5: Proben vom Markt mit 1 Umverpackung (U1).

- Proben mit U1 und U2: U2 ausschließlich aus Recycling-Material

Abbildung 6-6: Proben vom Markt mit 2 Umverpackungen (U1+U2).

Die erfassten Proben wurden im Anschluss nach Verpackung und Lebensmittel kategorisiert. Dabei wurden für die Verpackungen jeweils die folgenden Parameter erfasst:

- Name der Firma
- Art von Füllgut (z. B. „Knusper Müsli“)
- Kauf (ja/nein)
- Direktverpackung 1 (Form (z. B. Beutel), Material (z. B. HDPE), Spezifikation (z. B. Beschichtung mit Wachs innen), Bedruckung (zu xy %), Etikett (xy % der Verpackungs-Kontaktfläche), Kontaktfläche, Schichtdicke)
- Direktverpackung 2 (Parameter: siehe D1)
- Umverpackung 1 (Form (z. B. Aufsteller), Material (z. B. Wellpappe), Spezifikation, Bedruckung (%), Etikett (%), Kontaktfläche, Schichtdicke)

In Tabelle 6-1 sind beispielhaft die erfassten Verpackungs-Parameter für Direktverpackungen angegeben.

Tabelle 6-1: Erhebungsparameter der lokalen Marktstudie für erfasste Direktverpackungen.

				Direktverpackung 1						Kontakt-fläche			Schicht-dicken [µm]	Direktverpackung 2						Kontakt-fläche			Schicht-dicken [µm]
Nr.	Name Firma	Art von Füllgut	Kauf	Form	Material	Spez. (Wachs, metallisiert)	Bedruckt [%]	Etikett [%]	Beschichtung	a	b	c		Form	Material	Spez. (Wachs, met	Bedruckt [%]	Etikett [%]	Beschich-tung	a	b	c	
265	Muster	Müsli Nüsse	j	B	PET		100	-	-	28	38		90										
266		Müsli Früchte	n	B	PET		100	-	-	28	38		90										
267		Joghurt-Müsli Kirsch	j	B	P		-	-	-	25	36		57	FS	RK		100	-	-	22	13	6,2	499
268		Joghurt-Müsli Banane	n	B	P		-	-	-	25	36		57	FS	RK		100	-	-	22	13	6,2	499
269		Joghurt-Müsli Erdbeer	n	B	P		-	-	-	25	36		57	FS	RK		100	-	-	22	13	6,2	499
270		Knusper Müsli	j	B	HDPE		-	-	-	26	43		65	FS	FK		100	-	-	25	19	5,3	541
271		Früchte Müsli	n	B	HDPE		-	-	-	26	43		65	FS	FK		100	-	-	25	19	5,3	541
272		Knuspermüsli	j	B	P		-	-	-	29	38		56	FS	RK		100	-	-	25	13	7,2	493
273		Früchte Müsli	n	B	P		-	-	-	29	38		56	FS	RK		100	-	-	25	13	7,2	493
274		Schoko Müsli	n	B	P		-	-	-	29	38		56	FS	RK		100	-	-	25	13	7,2	493
275		Vollkorn Traube	j	B	PET		70	-	-	33	40		67										
276		Haferflocken	j	B (wie	FF		100	-		16	9,5	6	83										
277		Haferflocken zart	n	B (wie	FF		100	-		16	9,5	6	83										
278		Hagebutte	j	B x25	FF		-	8	-	14	9		50	FS	FK		100	-	-	4,5	14	6,5	400
279		Grüner Tee Natur	j	TB: Sonderfälle																			

In Tabelle 6-2 sind beispielhaft die erfassten Verpackungs-Parameter für Umverpackungen angegeben.

Tabelle 6-2: Erhebungsparameter der lokalen Marktstudie für erfasste Umverpackungen.

			Umverpackung 1					Kontaktfläche			Schichtdicken [µm]	Umverpackung 2					Kontaktfläche			Schichtdicken [µm]	
Nr.	Name Firma	Art von Füllgut	Form	Material	Spez. (Wachs, metallisiert)	Bedruckt [%]	Etikett [%]	a	b	c		Form	Material	Spez. (Wachs, metallisiert)	Bedruckt [%]	Etikett [%]	a	b	c		Anzahl Packungen in Umverp
265	Muster	Müsli Nüsse	Auf	WPAP		100	-	25	30	20	2488										2x5x0
266		Müsli Früchte	Auf	WPAP		100	-	25	30	20	2488										2x5x0
267		Joghurt-Müsli Kirsch	Auf	WPAP		100	-	40	40	22	2488										3x6x0
268		Joghurt-Müsli Banane	Auf	WPAP		100	-	40	40	22	2488										3x6x0
269		Joghurt-Müsli Erdbeer	Auf	WPAP		100	-	40	40	22	2488										3x6x0
270		Knusper Müsli	Auf	WPAP		100	-	40	40	25	2488										2x7x0
271		Früchte Müsli	Auf	WPAP		100	-	40	40	25	2488										2x7x0
272		Knuspermüsli	Auf	WPAP		100	-	30	40	25	2488										3x4x0
273		Früchte Müsli	Auf	WPAP		100	-	30	40	25	2488										3x4x0
274		Schoko Müsli	Auf	WPAP		100	-	30	40	25	2488										3x4x0
275		Vollkorn Traube	Auf	WPAP		100	-	40	24	30	2488										2x5x0
276		Haferflocken	Auf	WPAP		100	-	30	30	20	2488										3x5x0
277		Haferflocken zart	Auf	WPAP		100	-	30	30	20	2488										3x5x0
278		Hagebutte	Auf	WPAP		100	-	39	15	10	1500										1x16x1
279		Grüner Tee Natur	Auf	WPAP		100	-	39	30	20	1500										4x6x1

Im Anschluss erfolgte die Kategorisierung der Lebensmittel anhand von Kriterien, die einen Einfluss auf die Migration in das Füllgut haben können. Hierzu zählen die nachfolgenden Parameter:

- Name der Firma
- Art von Füllgut (z. B. „Knusper Müsli“)
- Beschreibung der Oberflächenbeschaffenheit (Kategorien: flüssig, Masse, Mehl, Grieß, Granulat, stückig, oder andere)
- Fettgehalt [%]
- Einwaage [g]
- Einkaufsdatum
- MHD
- Warengruppe (z. B. Warengruppe 9 = Brot und Backwaren)
- Warenuntergruppe (z. B. Warenuntergruppe 32 = Feine Backwaren)

In Tabelle 6-3 sind beispielhaft die erfassten Füllgut-Parameter angegeben.

Tabelle 6-3: Erhebungsparameter der lokalen Marktstudie für erfasste Füllgüter.

			Füllgut									
Nr.	Name Firma	Art von Füllgut	Beschreibung (z.B. stückig, Grieß, Mehl, Granulat, Masse, flüssi	Fett [%]	Einwaage [g]	Einkaufs-datum	MHD	Warengruppe	Waren-Untergruppe	Sonstiges	LM-Probe aufgehoben	Chargen-Nr.
265	Muster	Müsli Nüsse	stückig	11,8	750	21.03.2012	13.04.2013	10	37	5 Aufsteller gemischt mit Nr. 265 266		
266		Müsli Früchte	stückig	3,6	750	21.03.2012	16.03.2013	10	37	5 Aufsteller gemischt mit Nr. 265 266		
267		Joghurt-Müsli Kirsch	stückig	19,1	500	21.03.2012	27.03.2013	10	37	3 Aufsteller gemischt mit Nr. 267 268 269	ja	27.03.2013 B
268		Joghurt-Müsli Banane	stückig	15,1	500	21.03.2012	27.01.2013	10	37	3 Aufsteller gemischt mit Nr. 267 268 269		
269		Joghurt-Müsli Erdbeer	stückig	6,7	500	21.03.2012	11.01.2013	10	37	3 Aufsteller gemischt mit Nr. 267 268 269		
270		Knusper Müsli	stückig	17	600	21.03.2012	18.05.2013	10	37	1 Aufsteller gemischt mit Nr. 270 271		
271		Früchte Müsli	stückig	9,1	600	21.03.2012	18.05.2013	10	37	1 Aufsteller gemischt mit Nr. 270 271		
272		Knuspermüsli	stückig	18,4	750	21.03.2012	25.03.2013	10	37	2 Aufsteller gemischt mit Nr. 272 273 274		
273		Früchte Müsli	stückig	4,8	750	21.03.2012	03.04.2013	10	37	2 Aufsteller gemischt mit Nr. 272 273 274		
274		Schoko Müsli	stückig	9,5	750	21.03.2012	01.04.2013	10	37	2 Aufsteller gemischt mit Nr. 272 273 274		
275		Vollkorn Traube	stückig	9,3	1000	21.03.2012	27.03.2013	10	37	3 Aufsteller		
276		Haferflocken	stückig	7	500	21.03.2012	14.05.2013	10	37	4 Aufsteller		
277		Haferflocken zart	stückig	7	500	21.03.2012	14.05.2013	10	37	4 Aufsteller		
278		Hagebutte	Granulat	0	25x3,5=87,5	21.03.2012	13.02.2015	24	89	1 Aufsteller	ja	
279		Grüner Tee Natur	Granulat	0	25x1,75=43,75	21.03.2012	14.11.2014	24	89	3 Aufsteller gemischt 279 280 281 282		
280		Grüner Tee Vanille	Granulat	0	25x1,75=43,75	21.03.2012	11.11.2013	24	89	3 Aufsteller gemischt 279 280 281 282		

Die oben genannten Parameter zu den Verpackungen und den Füllgütern wurden im Rahmen der Marktstudie für alle 854 Produkte erfasst, und dabei im Falle der Verpackungen jeweils für jede einzelne der bis zu vier Direktverpackungen und der bis zu zwei Umverpackungen.

Für die mathematischen Abschätzungen in AS3 wurden zunächst der Verpackungsaufbau und die Warengruppe als Hauptkriterien für die Kategorisierung ausgewählt, um die Vielfalt der erhobenen Daten strukturieren zu können. Im Anschluss wurde zudem eine Verknüpfung zwischen diesen beiden Hauptkriterien hergestellt. Der Verpackungsaufbau hing dabei von der Kombination der jeweiligen Materialien ab, aus denen die ein bis vier Direktverpackungen und die ein bis zwei Umverpackungen bestehen.

Die Systematik der Warengruppen orientiert sich strikt an den Einteilungen der Bayerischen Verzehrsstudie (BVS II), den Leitsätzen für Lebensmittel (LML) und den Vorgaben des Bayerischen Landesamtes für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit.

Insgesamt wurden 27 Warengruppen definiert, die wiederum weiter in Waren-Untergruppen eingeteilt wurden (Tabelle 6-4).

Tabelle 6-4: Für das Projekt relevante Warengruppen.

Warengruppe	Waren-Untergruppe
Fleisch- und Wurstwaren	Wurstwaren Schinken Speck
Milch- und Milchprodukte	Kondensmilch Sahne Joghurt Sonst. Milcherzeugnisse
Käse und Quark	Frischkäse sonst. Käse
Butter und Butterschmalz	Butter und Butterschmalz
Speisefette und -öle	Margarine Pflanzliche Öle Sonstige Speisefette
Brot und Backwaren	Brot Knäckebrot Kleingebäck Feine Backwaren Dauerbackwaren

Warengruppe	Waren-Untergruppe
Nährmittel	Mehl Reis Getreidekörner sonst. Getreideerzeugnisse Teigwaren sonst. Nährmittel
Obstprodukte	Schalenobst Trockenobst
Zucker	
Süßwaren	Kakao und -erzeugnisse Schokoladen und -erzeugnisse Zuckerwaren Honig sonst. Süßer Brotaufstrich
Gewürze	
Tee/teeähnliche Erzeug.	
Suppen und Soßen	
Hilfsmittel	
Salz	Speisesalz

6.1.2 Erfassung der physikalischen Parameter

Zur Erfassung der physikalischen Parameter wurden repräsentativ insgesamt 527 Produkte (251 vom Discounter, 126 vom normalen Supermarkt und 150 vom Bio-Supermarkt) vom Markt genommen und deren Direkt- und Umverpackungen bzgl. ihrer physikalischen Eigenschaften vermessen. Dabei wurde der Schwerpunkt auf das Sortiment einer großen Supermarktkette, eines Discounters sowie des Bio-Supermarktes gelegt.

Neben den Parametern zu Direktverpackungen, Umverpackungen und Füllgütern, die auch schon im Rahmen der Marktstudie erhoben worden sind, wurden folgende physikalische Parameter ermittelt:

Die Kontaktfläche, A [cm²], zwischen Füllgut und Verpackungsmaterial und die Gesamtdicke des Verpackungsmateriales, dp [µm]. Das Volumen des Füllgutes, Vf, [cm³] wurde anhand der Einwaage, Mf, [Gramm) und der Dichte des Lebensmittels, ρf [g/cm³] ermittelt. Einer der Parameter, die für die Berechnung der spezifischen Migration gebraucht werden, ist die sogenannte eindimensionelle Dicke des Lebensmittels/Füllgutes, df [µm]. Diese wurde aus dem Verhältnis df = Vf/A berechnet.

Die Kontaktzeit, t (Tage), zwischen Füllgut und Verpackung, von der Herstellung der Ware bis zu ihrem Verzehr, spielt eine sehr große Rolle bei der Bestimmung der Größe der SM. Leider ist in der Praxis diese reale Kontaktzeit nur schwer zu ermitteln, da die notwendigen Informationen vom Hersteller, Händler und Käufer der Waren schwer zu bekommen sind. Weiterhin ist das Produktspektrum der vom Markt genommenen Warengruppen sehr breit gefächert, so dass auch zwischen den Produkten große Unterschiede vorliegen können. Daher wurde im Rahmen dieses Projektes die Lagerzeit beim Kunden zu Hause über das Ende des Mindesthaltbarkeitsdatums (MHD) und das Kaufdatum bestimmt, was eine „worst case“

Abschätzung zulässt. Für die Ermittlung der Zeit zwischen der Abfüllung der Ware und dem Kauf durch den Kunden, die sich zusammensetzt aus der Zeit ab der Abfüllung bis zur Lieferung an den Handel, der Lagerzeit im Lager des Geschäfts in der Umverpackung und aus der Lagerzeit vorne im Geschäft im Regal mit bzw. ohne Umverpackung, wurden die Mitglieder des Projektbegleitenden Ausschusses bei der 2. Projektsitzung um Informationen gebeten. Dabei wurde einstimmig beschlossen, dass die reale Kontaktzeit des Produktes mit der Verpackung ab dem Zeitpunkt der Abfüllung der Ware bis zum Verkauf an den Kunden mit der Annahme von 1/3 der Mindesthaltbarkeit berechnet werden kann. Hierbei handelt es sich laut den Teilnehmern an der 2. Sitzung um einen Erfahrungswert von den Teilnehmern aus der Industrie, der mit der Realität gut übereinstimme. Damit es bei der Berechnung keinesfalls zu einer Unterschätzung der Exposition kommen kann, wurde daher eine „worst case"-Berechnung mit der 1/2 der Mindesthaltbarkeit durchgeführt. So wurde für Produkte mit einer Mindesthaltbarkeit von 1 Jahr also beispielsweise angenommen, dass diese nach einem halben Jahr im Handel abverkauft sind. Das MHD und das Kaufdatum jedes Lebensmittels wurden bei der Probenentnahme erfasst. Die Kontaktzeit zwischen Füllgut und Verpackung, MHZ, in Tagen wurde anschließend auf Basis der ermittelten und angenommenen Werte anhand folgender Gleichung abgeschätzt.

$$t\ \left[Kontaktzeit\ Verpackung / Lebensmittel\right]\left[Tage\right] = \left[MDHD - Ende\ -\ Kaufdatum\ \right]\ x\ 2\ \left[Tage\right]$$

Gleichung 6-1: Abschätzung der Kontaktzeit zwischen Füllgut und Verpackung MHZ [d].

Außerdem wurde die Gesamtdicke des Verpackungsmaterials dp [µm] mittels elektronischer Schublehre, die Kontaktfläche, A, Füllgut-Verpackung [cm²] und stichprobenartig die Dichte von Füllgütern [g/cm³] ermittelt.

Die in AS1 erfassten Daten für Mf, A, dp und t variieren teilweise stark zwischen den Verpackungen. Betrachtet man einen der 20 im Rahmen des Projektes definierten Verpackungstypen ergeben diese Unterschiede für jede dieser Daten eine gewisse Streuung, die als eine stochastische Verteilung betrachtet werden kann. Solche Verteilungen wurden anhand der gesammelten Daten für jeden dieser Parameter mathematisch berechnet und anschließend als Eingabeparameter zur stochastischen Modellierung der Stoffübergänge in die Lebensmittel (AS3) verwendet.

6.2 Arbeitsschritt 2 (AS2) – experimentelle Analysen

In Arbeitsschritt 2 (AS2) wurden experimentelle Analysen mit Proben vom Markt und von den Projektpartnern durchgeführt.

Es sollte zunächst die Bestimmung des Packstoffaufbaus solcher Polymer-Verpackungen vom Markt ermittelt werden, bei denen der Aufbau nicht deklariert bzw. nicht offensichtlich war. Zudem sollten alle altpapierhaltigen Direkt- und Umverpackungen vom Markt, sowie altpapier- oder frischfaserhaltige Proben von den Projektpartnern hinsichtlich der darin enthaltenen

Konzentration der potentiellen Migranten (C_{P0}) Mineralöl (insbesondere aromatische Mineralölbestandteile), DIPN und Benzophenon (BZ) analysiert werden.

Bei den Proben von den Projektpartnern handelt es sich um solche Muster, die noch keinen Kontakt mit Füllgütern hatten. Diese Verpackungen, die die Projektpartner zusammen mit detaillierten Informationen zu den Mustern bereitstellen konnten, sind von besonderer Bedeutung, da nur die Proben der Projektteammitglieder, die noch keinen Kontakt mit Lebensmitteln hatten, eine exakte Bestimmung der absoluten Ausgangskonzentration ohne vorherige Verluste durch Migration auf Füllgüter bzw. über die Gasphase erlauben. Auch für die Projektpartnerproben wurde eine Datensammlung erstellt, die unter anderem Angaben zu den Packstoffaufbauten und Schichtdicken, zum verwendeten Druckverfahren, zu den möglichen Füllgütern, sowie den Temperatur- und Zeitbedingungen der Lagerung der Füllgüter in der Verpackung enthält. Diese Datensätze wurden ebenfalls in AS3 zur Modellierung der Stoffübergänge verwendet.

Im Anschluss wurden mit weiteren Proben von den Projektteammitgliedern kinetische Migrationsuntersuchungen mit dem Lebensmittelsimulanz Tenax durchgeführt. Damit sollten Aussagen über die migrierenden Konzentrationen und Migrationsgeschwindigkeiten erhalten werden. Weiterhin sollten mit Hilfe dieser Untersuchungen durch Modellierung in AS 3 die Stoffkonstanten Diffusions- und Verteilungskoeffizient abgeleitet werden. Anhand selbiger Proben sollte auch der Einfluss von verschiedenen Barrieren (Beschichtungen und Innenbeutel) auf das Migrationspotential ermittelt werden. Zudem war es ein Ziel, die Permeation aus Umverpackungen durch Direktverpackungen hindurch auf Tenax zu untersuchen.

Übergeordnetes Ziel aller Untersuchungen aus AS2 war es, Eingabedaten für den nachfolgenden Arbeitsschritt 3 (Modelling) zu ermitteln.

6.2.1 Bestimmung des Packstoffaufbaus von Polymer-Verpackungen (Marktproben)

Um Informationen über die eingesetzten Verpackungsmaterialien, den Aufbau der Verpackungen sowie die Bedruckung, Verklebung und die Zusatzstoffe zu erhalten, wurde ein Teil der Verpackungen vom Markt nach Entfernen des Füllgutes analysiert. Ziel hierbei war es, anschließend Aussagen über die Qualität der Barrierewirkung hinsichtlich einer Migration und Permeation von Altpapierkomponenten aus der Verpackung in das jeweilige Füllgut treffen zu können. Neben der Durchführung einer Brennprobe und Ermittlung der optischen, akustischen und haptischen Merkmale der Prüfmuster wurde jeweils ein Extrakt hergestellt und mittels GC/MS analysiert. Dabei wurde auf Additive und Kontaminanten gescreent, die Aufschluss über den Aufbau der Verpackung geben können. Beispiele solcher Verbindungen sind in Tabelle 6-5 gelistet.

Tabelle 6-5: Beispiele für Additive und Kontaminanten inkl. ihrer möglichen Eintragsquellen.

Additiv/Kontaminante	Potentielle Quellen	Molekulargewicht
Caprolactam	Polyamid	113
Di(2-ethylhexyl)adipat	Polyolefine, Druckfarbe, Heißsiegellack	370
Erucasäureamid	Polyolefine	337
Irgafos 168	Polyolefine	646
Irganox 1076	Polyolefine	531
Irgafos 168 oxidiert	Polyolefine	663
Kohlenwasserstoffe	Wachsbeschichtung von Papieren, Polyolefine	Verteilung
Photoinitiatoren		
Benzophenon	Druckfarbe	182
Phenylbenzophenon (PBZ)	Druckfarbe	258

Zudem wurde der Fingerprint der Probe ermittelt.

Hierfür wurde jeweils eine definierte Fläche des Packstoffes (i.d.R. ca. 1 dm^2) kleingeschnitten, eingewogen, mit dem Lösemittel Ethanol 95% gerade so bedeckt und für einen Tag bei 70°C extrahiert. Anschließend wurde ein Alkanstandard zu den Extrakten dotiert und die Extraktionslösungen direkt mittels GC/MS gemessen.

Abbildung 6-7 zeigt beispielhaft das GC/MS-Chromatogramm des 95% Ethanol-Extraktes eines Innenbeutels von Keksen (Direktverpackung 1), die von einer Faltschachtel aus Recyclingkarton umhüllt sind (Direktverpackung 2).

Aus der Abwesenheit von Klebstoffkomponenten wurde abgeleitet, dass es sich nicht um ein kaschiertes Verbundmaterial handelt. Weiterhin wurden im Screening die Antioxidantien Irgafos 168, Irganox 1076, sowie das Oxidationsprodukt von Irgafos 168 festgestellt, welche gängige Antioxidantien für den Einsatz bei Polyolefin-Verpackungen sind und somit auf ein Polyolefin hinweisen können. Das detektierte Gleitmittel Erucasäureamid wird ebenfalls häufig bei Polyolefinen eingesetzt.

Bei der Brennprobe des oben genannten Innenbeutels wurde festgestellt, dass dieser gut und leuchtend brannte und einen harzartigen/wachsigen Geruch aufwies. Die Folie wies eine hohe Transparenz auf, glänzte stark und knisterte beim Zusammenfalten leicht.

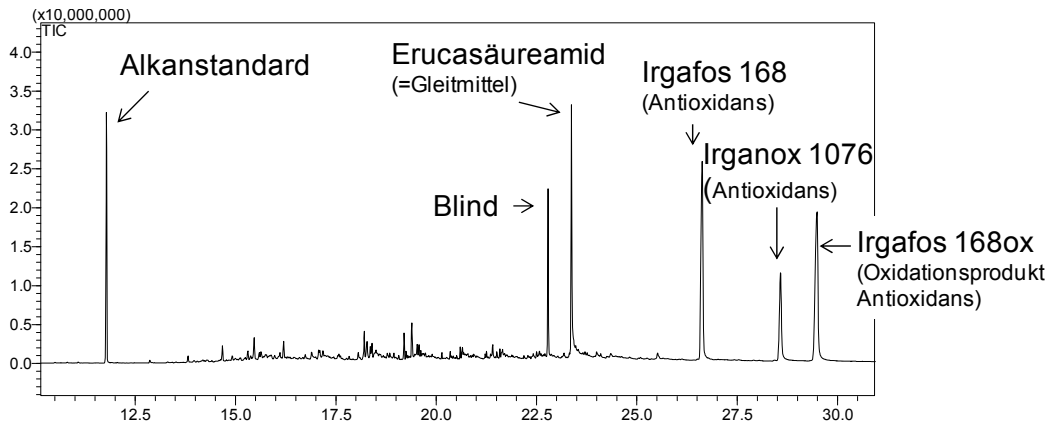

Abbildung 6-7: GC/MS-Chromatogramm des 95% Ethanol-Extraktes eines Innenbeutels von Keksen, die bei der Marktstudie erfasst wurden.

Die Auswertung des GC/MS-Fingerprints des Extraktes des genannten Innenbeutels zeigte auf der Fragmentmasse m/z 113 eine typische Oligomerenverteilung, wie sie bei Polypropylen auftritt. Der Vergleich des Fingerprints des genannten Innenbeutels mit dem Fingerprint des Extraktes einer unbedruckten OPP-Folie auf der Masse m/z 113 (siehe Abbildung 6-8) zeigte eine deutliche Übereinstimmung.

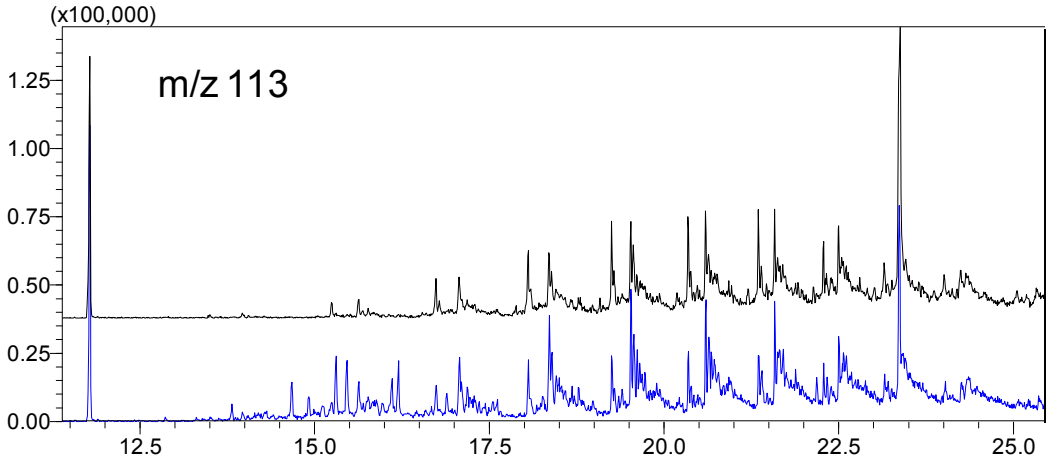

Abbildung 6-8: GC/MS-Chromatogramm des 95% Ethanol-Extraktes eines Innenbeutels von Keksen, die bei der Marktstudie erfasst wurden (unten; blau), im Vergleich zum Chromatogramm des 95% Ethanol-Extraktes einer unbedruckten OPP-Folie (oben; schwarz) auf der Fragmentmasse m/z 113.

Somit kann geschlussfolgert werden, dass es sich bei dem Innenbeutel um eine PP-Folie handelt.

Die Identifizierung aller weiteren unbekannten Kunststoffe erfolgte für die erfassten Marktstudien-Proben analog der oben beschriebenen Vorgehensweise.

Auf diese Art wurden insgesamt 168 Marktproben (81 Muster vom Discounter, 31 vom normalen Supermarkt und 56 vom Bio-Supermarkt) „gescreent“ und mittels Brennstoffprobe und ihren optischen und haptischen Eigenschaften charakterisiert.

Von den analysieren 168 Mustern wurden für 66 Proben die genauen Schichtdicken aller Einzelschichten durch ein externes Untersuchungslabor mittels Mikrotomschnitten und Licht-Mikroskopie ermittelt. Abbildung 6-9 zeigt beispielhaft Ergebnisse der lichtmikroskopischen Untersuchungen eines Mikrotomschnittes zur Ermittlung der Anzahl und Dicke der einzelnen Packstoffschichten. Die Seite A stellt in der gezeigten Abbildung die Außenseite der Verpackung dar und die unterste Seite ist die Lebensmittelkontaktseite. Die Reihenfolge der Verpackungsschichten wird immer von der Außenseite der Verpackung zur Innenseite gelistet.

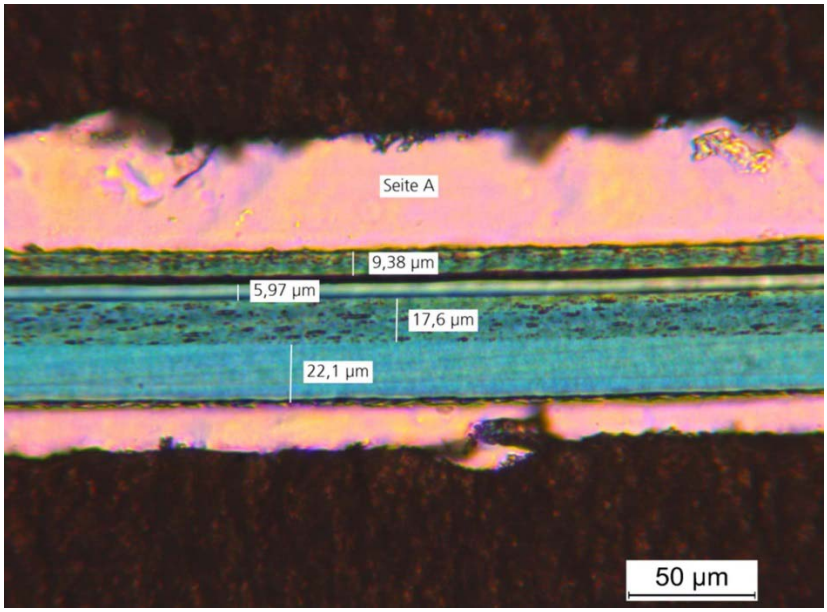

Abbildung 6-9: Mikrotomschnitt des Innenbeutels eines Müslis (Direktverpackung 1) von einem Discounter: PET/HV/HDPE*/HDPE* (Schichtdicken 9,38/5,97/17,6/22,1 µm; * bedeutet: 2 Schichten liegen gegeneinander coextrudiert vor).

Aus Abbildung 6-12 gingen die einzelnen Schichtdicken des Mehrschichtmaterials hervor. Die Identifizierung der Einzelschichten erfolgte in diesem Fall mit Hilfe der Screening-Ergebnisse, der Brennprobe, der optischen und haptischen Eigenschaften der Probe, sowie anhand von Erfahrungswerten.

Bei insgesamt 7 der 66 Muster reichten die Mikrotomschnitte und die Lichtmikroskop-Aufnahmen nicht aus, um die einzelnen Schichten mit Hilfe der Screening-Ergebnisse zu identifizieren. Diese 7 Proben wurden zusätzlich mittels Infra-Rot (IR)-Spektroskopie und Dynamischer Differenz-Kalorimetrie (DSC) näher untersucht, um die Materialien der einzelnen Schichten zu identifizieren.

6.2.2 Bestimmung der Ausgangskonzentration (C_{P0}) potentieller Migranten in altpapierhaltigen Verpackungen vom Markt und von den Projektpartnern

Ziel dieses Arbeitsschrittes war es, potentielle Migranten aus altpapierhaltigen Verpackungen in repräsentativen Proben vom Markt und von Projektteammitgliedern zu ermitteln. Hierfür wurde jeweils eine definierte Fläche (0,45 dm^2) der Direkt- bzw. Umverpackung kleingeschnitten, eingewogen und mit dem Lösemittel Dichlormethan (40 ml) für drei Tage bei 40°C extrahiert. Nach einem Anreicherungsschritt durch Einengen der Prüfmuster auf 2 ml wurden die erhaltenen Lösungen mit einem Alkanstandard (C13) versetzt, evtl. filtriert und anschließend mittels GC/MS und GC/FID untersucht.

6.2.2.1 Quantifizierung von Mineralölbestandteilen

Um die Ausgangskonzentration an Mineralölkomponenten aus altpapierhaltigen Verpackungsmaterialien experimentell bestimmen zu können, wurde zunächst der Gesamtgehalt migrierfähiger Komponenten im Dichlormethanextrakt der Kartonmuster mittels GC/FID analysiert. Die nachfolgende Abbildung 6-10 zeigt das Chromatogramm des DCM-Extraktes eines handelsüblichen Altpapierkartons.

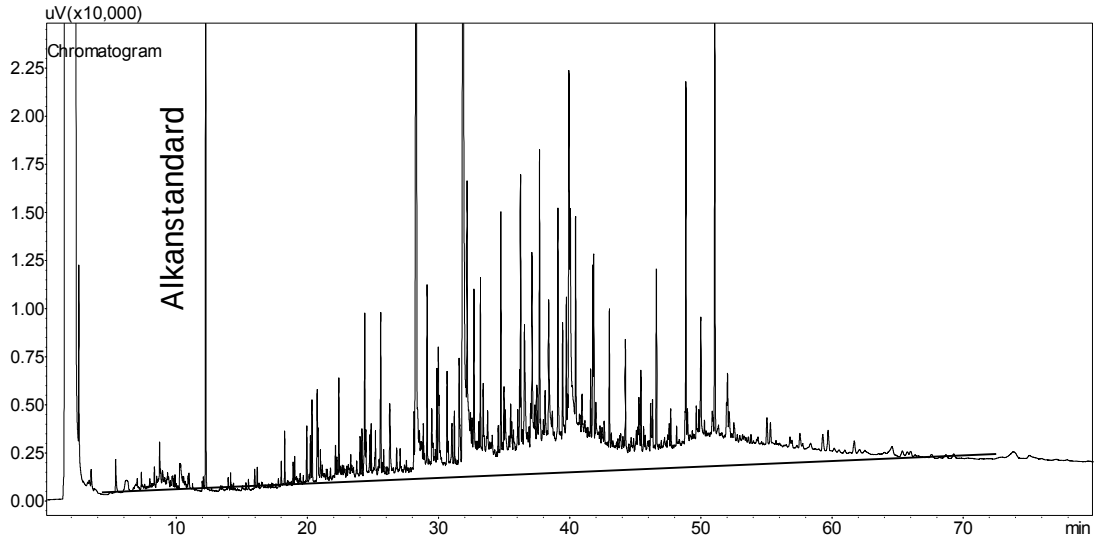

Abbildung 6-10: GC-Chromatogramm des Extraktes eines handeslüblichen Recylingkartons.

Hierfür wurde zunächst jeweils die Gesamtfläche des GC/FID-Chromatogramms integriert und mit der Fläche des zudotierten Alkanstandards korreliert, um den Gesamtgehalt migrierfähiger Komponenten zu ermitteln. Solch eine Integration ist beispielhaft in Abbildung 6-10 dargestellt.

Die Bestimmung des prozentualen Anteils an aromatischen Mineralölkohlenwasserstoffen (MOAH) am Gesamtgehalt migrierfähiger Komponenten erfolgte anschließend über niedermolekulare Fragmentmassen (m/z 50-52, 63-66 und 75-78) mittels GC/MS, da nur das GC/MS eine substanzspezifische und strukturabhängige Analytik ermöglicht [1]. Die aufgezählten Fragmentmassen sind charakteristisch für aromatische Strukturmerkmale und unspezifisch innerhalb der Klasse der Aromaten. Weiterhin kommen sie nicht in den

Massenspektren anderer Stoffe vor. Im Detail wird die Gesamtfläche des S_{MIC} (MIC: Mixed Ion Chromatogram; Intensität der für Aromaten spezifischen Massenfragmente) integriert und durch die Gesamtfläche des S_{TIC} (TIC: Total Ion Current; Gesamtintensität) geteilt, mit einem mittleren Eichfaktor von F_A = 9,4 (für Migrationen) bzw. F_A = 13,3 (für Extrakte) und anschließend mit 100 multipliziert:

Anteil MOAH [%] = S_{MIC} / S_{TIC} x F_A x 100

Gleichung 6-2: Berechnung des Prozentanteils aromatischer Mineralölkohlenwasserstoffe.

Zur Veranschaulichung der Vorgehensweise ist in Abbildung 6-11 die Integration der Gesamtflächen anhand des TIC-Chromatogramms (oben) des Tenax-Migrates eines Recylingkartons, verglichen mit dem entsprechenden MIC-Chromatogramm (unten), dargestellt.

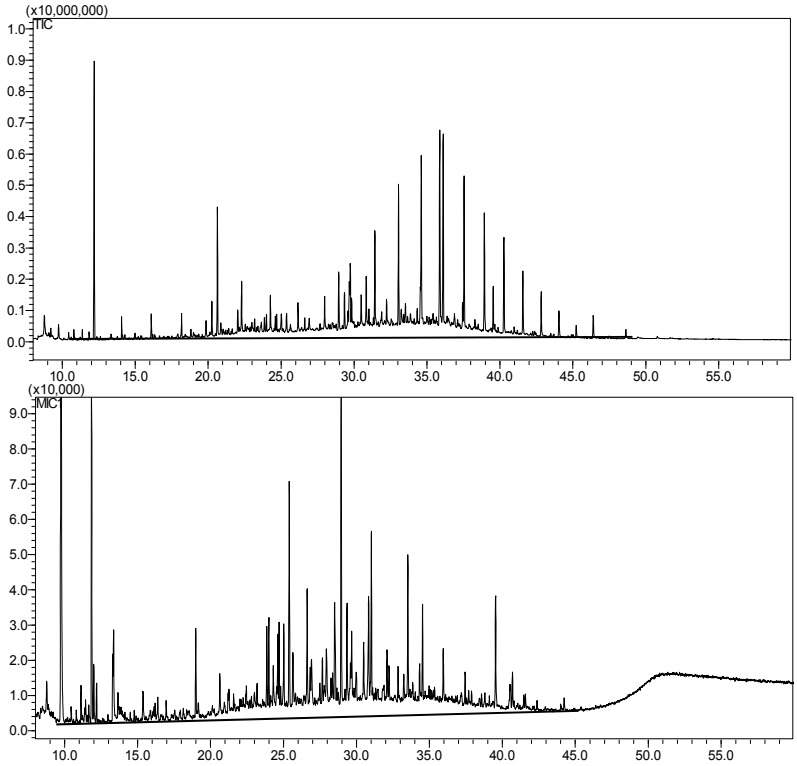

Abbildung 6-11: GC/MS-Chromatogramm des Tenax-Migrats eines Recylingkartons im TIC (oben) und im MIC (unten).

Zu guter Letzt erfolgt die Ermittlung des quantitativen MOAH-Gehalts durch Bezug des prozentual ermittelten MOAH-Wertes auf den mittels GC/FID ermittelten Gesamtmineralölgehalt.

Der große Vorteil der Kopplung von GC/FID mit GC/MS-Messtechniken ist der, dass mit Hilfe der erhaltenen MS-Spektren weiter gehende Spezifizierungen potentieller Kontaminanten möglich sind. So können lebensmittelrechtlich bewertete Verbindungen, wie DIPN und Phthalate, beispielsweise vom erhaltenen Ergebnis abgezogen werden (Abbildung 6-12). Dies

ist möglich, da die höhermolekularen Fragmentmassen, im Gegensatz zu den niedermolekularen, spezifisch für Einzelsubstanzen sind.

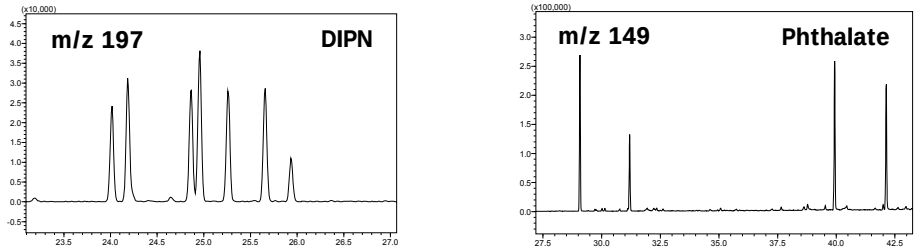

Abbildung 6-12: GC/MS-Chromatogramm der Diisopropylnaphthaline (DIPN; links) und der Phthalate (rechts) auf den entsprechenden spezifischen höhermolekularen Fragmentmassen.

So wurden in zahlreichen der untersuchten Direkt- und Umverpackungen Nicht-Mineralölbestandteile wie z. B. Fettsäuren bzw. Fettsäureester, DINCH (1,2-Cyclohexan-Dicarbonsäurediisononylester), langkettige aliphatische Ketone aus dem Papier und Fettsäureglycerinester quantifiziert (semiquantitativ durch Korrelation der Flächencounts mit den Counts des Alkanstandards) und von den ermittelten Gehalten an Gesamtmineralöl bzw. MOAH abgezogen.

Eine detaillierte Beschreibung der Methode zur Bestimmung von Mineralölkomponenten wird von Hauder et al. [1] beschrieben.

6.2.2.2 Quantifizierung von DIPN und Benzophenon

Die Quantifizierung von DIPN und Benzophenon erfolgte jeweils mittels GC/MS unter Zuhilfenahme externer Eichgeraden.

Die Konzentrationen der potentiellen Migranten (C_{P0}) Mineralöl, DIPN und Benzophenon (BZ) wurden insgesamt in 137 Direktverpackungen und 51 Umverpackungen aus Altpapier vom Markt quantifiziert. Die genannten Verbindungen wurden als Leitsubstanzen ausgewählt, mit Hilfe derer Aussagen über die Kontamination von Lebensmitteln bzw. Lebensmittelsimulanzien mit Altpapierkomponenten gemacht wurden.

Zusätzlich wurden die Ausgangskonzentrationen (C_{P0}) in 45 Recycling- und Frischfaserkartons von den Projektteammitgliedern im Rahmen des Validierungsschrittes (siehe AS4) untersucht. Weitere Ausgangskonzentrationen wurden auch für sämtliche Kartonmuster ermittelt, die für die Kinetikversuche in AS2 zur Anwendung kamen.

6.2.3 Kinetische Migrationsuntersuchungen

Mit weiteren Proben von den Projektteammitgliedern wurden kinetische Migrationsuntersuchungen mit dem Lebensmittelsimulanz Tenax durchgeführt, um die Stoffkonstanten Diffusions- und Verteilungskoeffizient abzuleiten, den Einfluss von verschiedenen Barrieren auf das Migrationspotential zu ermitteln, und um die Permeation aus Umverpackungen durch Direktverpackungen hindurch auf Tenax zu untersuchen.

Die Messung und Auswertung der Kinetiken und Barriereversuche soll für Mineralölkomponenten analog zu der in Kapitel 6.2.2.1 beschriebenen Methode erfolgen.

Nachfolgend werden alle von den Projektteammitgliedern für Kinetiken und Barriereversuche zur Verfügung gestellten Verpackungen aufgelistet:

- Recyclingkarton GK2 (braun) 590 g/m^2 unbedruckt + unbeschichtet bzw. beidseitig PE-beschichtet (20 µm)
- Recyclingkarton GK1 (grau) 410 g/m^2 unbedruckt + unbeschichtet bzw. einseitig PE-beschichtet (20 µm)
- Recyclingkarton unbeschichtet + PP-beschichtet
- Recyclingkarton unbeschichtet + mit biologisch abbaubarem Material beschichtet
- Wellpappe unbedruckt + bedruckt (Offset-Druckfarbe)
- Recyclingkarton 600 g/m^2 unbedruckt + bedruckt (Offset- Druckfarbe, mineralölfrei)
- Recyclingkarton 1100 g/m^2 unbedruckt + bedruckt; jeweils mit PE-beschichtetem Kraftpapier (PE: 25 – 30 µm)
- PLA-Folie 30 µm

<u>Eigens besorgte Barrierefolien</u>

- OPP-Folie 35 µm
- LDPE-Folie 50 µm + 100 µm
- HDPE-Folie 100 µm

6.3 Arbeitsschritt 3 (AS3) – Modelling

6.3.1 Mathematische Abschätzung der spezifischen Migration

In Arbeitsschritt 3 (AS3) wurden mit Hilfe der in AS1 und AS2 ermittelten Migrationsparameter (Anfangsgehalt der Substanzen in der Verpackung, physikalische Eigenschaften der Verpackung und des Füllgutes sowie Dauer und Temperaturbedingungen des Kontaktes Lebensmittel mit Verpackung) mathematische Abschätzungen der spezifischen Migration, SM, der Leitsubstanzen DIPN und der aromatischen Mineralölkohlenwasserstoffe aus altpapierhaltigen Verpackungen in die überwiegend trockenen Lebensmittel der verschiedenen

Warengruppen mittels der FABES Software DISTRIBUTION©MÖ durchgeführt. Dabei gilt es zu beachten, dass die SM nicht nur von der Natur und der Barrierewirkung der einzelnen Schichten abhängt, sondern auch vom Verpackungsaufbau insgesamt und somit von der Reihenfolge der verschiedenen Schichten innerhalb der Verpackung, die sich wiederum aus mehreren Direkt- und Umverpackungen zusammensetzen kann.

Die Migration von Packstoffkomponenten in Lebensmittel wird aufgrund von Wechselwirkungen zwischen Füllgut und Verpackung durch eine Reihe von Einflussgrößen (Migrationsparameter) bestimmt. Kennt man diese Größen kann man die Migration aus Verpackungen ins Lebensmittel auf der Basis von Diffusionsmodellen berechnen. Dieses Verfahren ist auch gesetzlich in der VO (EU) Nr. 10/2011 [4] geregelt.

Da die Migrationsparameter keine fest definierten Werte sind, sondern eine gewisse Streuung zwischen einen Minimal- und Maximalwert haben, sollen für all diese Migrationsparameter stochastische Verteilungen generiert werden. Zum Schluss sollen auf Grundlage der Daten-Verteilungen zur spezifischen Migration und zum Verzehr die Verbraucherexposition mittels Algorithmen abgeschätzt werden, um so Expositionsszenarien für bestimmte bayerische Bevölkerungsgruppen zu generieren (z b. in Abhängigkeit von Alter und Geschlecht).
Im Rahmen dieses Projektes wurde festgestellt, dass es in der Praxis eine sehr große Vielfalt an Lebensmitteln gibt, die direkt oder indirekt mit altpapierhaltigen Materialien in Kontakt sind. Auch die Arten der Verpackungen, insbesondere die Kombinationen verschiedener Materialien von Direkt- und Umverpackungen miteinander, sind enorm vielfältig. Zudem gibt es eine breite Spanne an realen Kontaktzeiten zwischen Füllgütern und Verpackungen. Hinzu kommt noch die Tatsache, dass es in der Bayerischen Bevölkerung unterschiedliche Verzehrmuster für verschiedene Produkte bzw. Warengruppen in Abhängigkeit von Geschlecht, Alter und Wohnort gibt. All diese Faktoren beeinflussen letztendlich die Exposition der Verbraucher durch Packstoffkomponenten, die aus altpapierhaltigen Verpackungen in die verschiedenen Lebensmittel migrieren können. Eine deterministische Berechnung, im Sinne der obengenannten VO (EU) Nr. 10/2011, ist bei solch einer Vielfalt von Situationen praktisch unmöglich. Dies würde bedeuten, dass für jede einzelne Kombination aus Packstoff-Lebensmittel sowie Kontaktbedingungen eine deterministische Berechnung durchgeführt werden müsste, um je einen SM-Wert zu ermitteln. Anschließend müsste man die mehreren tausend SM-Werte für die Berechnung der Verbraucherexposition einsetzen. Das Interpretieren dieser Vielfalt von Ergebnissen wäre kaum möglich. Daher wurden in diesem Projekt sogenannte „stochastische“ Methoden für die Berechnung der Migration aus altpapierhaltigen Packstoffen bzw. für die Berechnung der Verbraucherexposition vorgeschlagen. Bei der Anwendung einer stochastischen Methode wird berücksichtigt, dass in der Praxis jede Einflussgröße bzw. jeder Migrationsparameter eine gewisse Streuung hat, d. h. eine gewisse Verteilung zwischen einem Minimum- und Maximalwert aufweist. Folglich wird nicht mit fest definierten Einzelwerten der Migrationsparameter, sondern mit deren Verteilungen und der Wahrscheinlichkeit zwischen zwei Grenzwerten gerechnet. Wie diese stochastische Methode bei der Auswertung der Daten angewendet wird, wird nachfolgend erläutert.

Für die einfache Situation, in der die Lebensmittelverpackung aus einer Monoschicht besteht, welche in Kontakt mit einem flüssigen Füllgut ist, kann man mit der folgenden analytischen

Gleichung die Konzentration $C_{F,t}$ eines Migranten in dem Füllgut deterministisch berechnen (Diffusionsmodell):

$$C_{F,t} = C_{P,0} \frac{A\ d_P\ \rho_P}{\rho_F\,(V_F + A\ d_P\ K_{P,F})} \left\{ 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2\,\alpha\,(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^{\,2}} \exp\left(-D_P\ t\ \frac{q_n^{\,2}}{d_p^{\,2}} \right) \right\}$$

$\alpha = d_f / d_P$ x 1/Kpf; tan $q_n = -\alpha q_n$
$c_{F,t}$ = Migrantenkonzentration in Füllgut
$c_{P,0}$ = Migrantenkonzentration in Verpackung
V_F = Volumen Füllgut
A = Kontaktfläche zwischen Füllgut und Verpackung
d_P = Dicke der Packstoffschicht, ρ_P = Dichte des Verpackungsmaterials
d_f = Dicke des Füllgutes = V_F/A, ρ_F = Dichte des Füllgutes
$K_{P,F}$ = Verteilungskoeffizient zwischen Füllgut und Verpackung
D_P = Diffusionskoeffizient für Verpackung
t = Kontaktzeit Füllgut/Verpackung

Gleichung 6-3: Formel zur Berechnung der spezifischen Migration.

Die Eingabeparameter für Gleichung 6-3 sind allgemein gültig, auch für komplexere Systeme, wie es die Verpackungen in vorliegendem Projekt sind. Auch die Migration einer Substanz aus einer Mehrschichtverpackung in ein Lebensmittel kann mit Hilfe theoretischer Modelle beschrieben werden. Die Lösung dieser Methoden erfolgt anhand einer Massentransportgleichung. Diese ist eine Differentialgleichung, welche die Änderung der Migranten-Konzentration in Raum und Zeit quantifiziert. Für Systeme, die aus einer Mehrschichtverpackung und einem festen Lebensmittel bestehen, kann man die Massentransport-Differentialgleichung nicht durch die Ableitung einer analytischen Formel wie aus Gleichung 6-3 lösen. Für solche Systeme wird die Massentransportgleichung nur mit speziellen numerischen Verfahren gelöst. Für ein vorangegangenes Forschungsprojekt (Aktenzeichen IBS-3621b/180/2-IGF-0811-0004: „Abschätzung der Exposition des bayerischen Verbrauchers durch Verpackungskomponenten in den Lebensmitteln Käse und Wurstwaren“ – Akronym „Exposition Käse und Wurst“) wurde solch ein numerisches Verfahren bereits entwickelt und angepasst, um eindimensionell die Massentransportgleichungen in einem System bestehend aus homogenen Materialien und Lebensmittel zu lösen. Dieses Modell findet auch für die mathematischen Abschätzungen in vorliegendem Projekt Anwendung. Die numerische Berechnung der Migration aus einer Mehrschichtverpackung in ein Produkt ist ein deterministisches Verfahren. Aus einem Satz von Eingabedaten resultiert nach Modellierung des Stoffüberganges ein spezifischer Migrationswert. Jedoch haben die Migrationsparameter, wie bereits erwähnt, in der Praxis für die Modellierung der Stoffübergänge nicht einen einzigen festen Wert, sondern eine Streuung in einem gewissen Bereich. Um diese Situation aus der Praxis simulieren zu können, werden mit so genannten „Monte-Carlo Methoden“ aleatorisch aus den Verteilungen der Migrationsparameter Werte ausgewählt. Dieser Prozess wird mehrere tausend Mal durchgeführt. Es resultieren so mehrere tausend Sets von Eingabeparametern für die Berechnung der SM-Werte.

Insgesamt erlaubt es das von uns für die Berechnungen mittels DISTRIBUTION©MÖ eingesetzte Modell, maximal fünf verschiedene Schichten und zusätzlich eine Lebensmittelschicht einzusetzen. So könnte z. B. die Migration aus einer Umverpackung durch vier verschiedene Direktverpackungen hindurch in ein Lebensmittel berechnet werden. Im Falle von Produkten mit mehreren Verpackungsschichten, wurden Vereinfachungen des Verpackungsaufbaus vorgenommen werden. Dabei wurde darauf geachtet, dass trotz der vorgenommenen Vereinfachungen ein realitätsnahes Migrationsmodelling möglich war (siehe Kapitel 7.3.1).

Im Rahmen des Projektes wurden alle für Arbeitsschritt 3 (AS3; Modelling) nötigen Eingabeparameter ermittelt und die Vorgehensweise für die Durchführung der mathematischen Abschätzungen mittels der bereits bestehenden Algorithmen der Software DISTRIBUTION©MÖ wurde festgelegt.

Mit Hilfe der im Rahmen der Marktstudie ermittelten Daten sowie anhand der Messungen der von den Projektpartnern zur Verfügung gestellten Proben wurden mathematische Abschätzungen durchgeführt. Die Ergebnisse wurden zur Validierung mit real in Lebensmitteln bzw. in Lebensmittelsimulanzien gemessenen Konzentrationen verglichen (siehe Arbeitsschritt 4).

6.3.2 Vereinfachung der Daten für das Modelling in AS3

Da mit dem in diesem Projekt verwendeten Migrationsmodell maximal fünf verschiedene Verpackungsschichten und zusätzlich eine Lebensmittelschicht berechnet werden können, war es in einigen Fällen notwendig, den Aufbau der Verpackung zu vereinfachen. Dabei wurde darauf geachtet, dass trotz der vorgenommenen Vereinfachungen ein realitätsnahes Migrationsmodelling möglich war.

Im Folgenden werden die Konventionen zur Vereinfachung der Daten beschrieben.

- Frischfaser ist eine Permeationsschicht und wird als eine Schicht betrachtet.

Wegen der komplexen Natur der in Papier stattfindenden Migrationsvorgänge kann man Papier und Karton nicht als homogene Monoschichten behandeln. Wie in der Publikation von Hauder et al. [6] beschrieben, wird für das Modelling von Papier und Karton in der Regel ein Zwei-Schichten-System angenommen, so dass ein Karton oder Papier beim Modelling bereits zwei Schichten einnimmt. Handelt es sich dabei jedoch um Frischfaser, die lediglich eine Permeationsschicht darstellt, ist es möglich diese als eine Schicht zu behandeln.

- Sehr permeable Papierschichten werden weggelassen.

Beispielsweise Filterpapiere von Teebeuteln, perforierte Kochbeutel oder sehr dünne Papiere stellen keine Barriere dar und werden weggelassen.

- Aluplatinen werden weggelassen.

Ist ein Becher mit einer Aluplatine versiegelt, dann wird nur der Becher als Migrationsschicht berücksichtigt.

- Bei Folien-Mehrschichtverbunde werden nur die Schichten berücksichtigt, die die Migration bremsen.

Folien, die aus mehreren Schichten bestehen, werden auf Einschichtsysteme reduziert, indem nur die sogenannte Bremsschicht berücksichtigt wird.
PET und PA sind die stärksten Barrieren, so dass alle anderen Schichten im Verbund weggelassen werden können:
PET/ PE oder PET/PP oder PET/EVOH/PE oder PET/EVOH/PP werden zu PET.
PA/PE oder PA/PP/PE oder PE/EVOH/Ionomer oder PA/EVOH/PE werden zu PA.
PE stellt keine Barriere dar im Vergleich zu PA, PET oder auch PP:
PP/PE wird zu PP.

- Spezifikationen und Bedruckungen werden nicht als eigene Schicht betrachtet.

Die im Rahmen der Marktstudie erfassten Spezifikationen (Beschichtungen, Metallisierungen) (siehe Abschnitt 7.2.2) werden nur berücksichtigt, wenn eine Schicht als Barriere wirkt. Beispielsweise wirkt Aluminium als Barriere gegen eine Migration ins Fülllgut, so dass sich eine Migrationsabschätzung in diesem Falle erledigt. Druckfarben werden nicht als Barriere angesehen und deshalb weggelassen.

- Offene Schalen, lose aufliegendes Verpackungsmaterial und Manschetten werden vernachlässigt.

Liegt ein Lebensmittel in einer offenen Schale, wirkt diese nicht als Barriere gegen eine Migration ins Füllgut und kann weggelassen werden, da die Migration in diesem Fall hauptsächlich über die Luft stattfindet. Genauso verhält es sich bei lose aufliegendem Verpackungsmaterial wie Einlegepapiere o.ä. Manschetten aus Frischfaser stellen keine Migrationsquelle oder Bremsschicht dar und wurden ebenfalls nicht berücksichtigt.

- Existieren mehrere Direktverpackungen D1 für verschiedene Lebensmittel in einer Direktverpackung D2 wird nur die D1 berücksichtigt, welche das Lebensmittel mit der größten Masse beinhaltet.

Beispielsweise wird bei einem Fertiggericht, das aus Pasta, Tomatensoße und geriebenem Käse besteht, welche in einem Karton (D2) verpackt sind, nur die Pasta erfasst, da diese die größte Einwaage hat.
Genauso wird bei Backmischungen vorgegangen, welche aus mehreren Komponenten bestehen. Besteht die Backmischung aus mehreren pulverförmigen Komponenten ähnlicher Zusammensetzung und ähnlicher Einwaage, dann werden diese zusammengefasst: Einwaagen und Kontaktoberflächen zwischen Lebensmittel und Verpackung werden addiert sowie der Mittelwert der Schichtdicken der Verpackungen ermittelt.

- Existieren mehrere Direktverpackungen D1 für das gleiche Füllgut in einer Direktverpackung D2 dann werden die einzelnen D1 zu einer D1 zusammengefasst.

Ist die gleiche Art von Füllgut in mehreren D1 portioniert (z.B. Kaffeesahne Hotelportionen oder Zwieback), dann werden die Einwaagen der Füllgutportionen sowie die Kontaktflächen der Einzelverpackungen D1 addiert und so zu einer D1 zusammengefasst.

- Besteht eine Verpackung aus zwei Teilen des gleichen Materials, dann werden diese zu einer Gesamt-Verpackung aus dem gleichem Material zusammengefasst.

Besteht eine Verpackung beispielsweise aus einer Tiefziehfolie aus PP, welche mit einer Oberfolie aus PP versiegelt ist, dann wird diese zu einer Gesamtverpackung aus PP zusammengefasst.

- Existieren zwei Umverpackungen U1 und U2 werden diese zu einer U zusammengefasst.

Hierfür wird die Schichtdicke gemäß der Oberfläche von U1 genormt, d.h. reduziert und als Gesamtschichtdicke die Summe aus Schichtdicke von U1 und reduzierter Schichtdicke von 2 gebildet.

Aus den Datenerhebungen vom Markt, den experimentellen Analysen sowie aus Literaturrecherche wurden (unter Berücksichtigung der obigen Datenvereinfachungen) für die folgende Migrationsparameter stochastische Verteilungen ermittelt:

- Diffusionskoeffizienten in jeder Schicht der Verpackungsmaterialien (Dp),
- Verteilungskoeffizienten, an der Grenze zwischen zwei Schichten der Direkt- und Umverpackungen (Kpp),
- Diffusionskoeffizienten im Lebensmittel (Df),
- Verteilungskoeffizienten an der Grenze zwischen der Direktverpackung und Lebensmittel (Kpf),
- Dicke (d_P) und Dichte (ρ_P) der einzelnen Packstoffschichten (dp),
- „Dicke“ (df) und Dichte (ρ_F) des Füllgutes/Lebensmittels,
- Kontaktzeiten (t) zwischen Verpackung und Füllgut/Lebensmittel und
- Migrantenkonzentrationen, Cpo, in den einzelnen Packstoffschichten.

Eine detaillierte Beschreibung der Methoden und Algorithmen, die für die Ermittlung dieser Eingabeparameterverteilungen eingesetzt wurden, wurde bereits im Endbericht des Projektes „Exposition Käse und Wurst“ präsentiert und wird folglich nicht wiederholt. Man kann aber zusammenfassend erwähnen, dass für die Berechnung der SM-Verteilungen für zwei Migranten (DIPN bzw. MOAH) insgesamt ca. 3500 Eingabeparameterverteilungen generiert wurden.

Nachdem für ein Umverpackung-Direktverpackung-Lebensmittel-System alle obengenannten Migrationsparameter als stochastische Verteilungen ermittelt wurden, kann man diese Daten für die stochastische Berechnung der spezifischen Migration, SM, einsetzen. Diese wird mit der speziell von FABES GmbH entwickelter Software DISTRIBUTION©MÖ durchgeführt. Der Kern dieser Software ist ein numerischer Algorithmus, der die SM aus einer Mehrschichtstruktur in ein Lebensmittel berechnet. In diesem Bericht ist es leider nicht möglich eine, sogar kurze, Präsentation über die Methoden, die verwendet wurden um diesen numerischen Algorithmus zu entwickeln, zu machen. Es wird lediglich dargelegt, dass die numerische Berechnung der SM mit dem speziellen Finiten-Differenzen, FD, Algorithmus DISTRIBUTION©MÖ gemacht wird. Dieser Algorithmus macht, anhand von einem Satz von Eingabeparametern, eine deterministische Berechnung der SM, d.h. das Ergebnis ist ein fester SM-Wert. Ihrerseits wird

jedes dieser Eingabeparametersätze mit Hilfe des Programmes GoldSim und einer Serie speziell von FABES GmbH entwickelten Software, generiert. Als Beispiel wird, für die Warenuntergruppe 37 (WG10 (Nährmittel) -WUG37 (sonst. Getreideerzeugnisse)) und einer Verpackung bestehend aus einer zweischichtiger Recyclingfaser-Umverpackung (U1RF1RF2) gefolgt von einer ebenfalls aus zwei Schichten bestehenden Recyclingfaser-2. Direktverpackung (D2RF1RF2) und eine Frischfaser-1. Direktverpackung (D1FF), das Schema dieser Entwicklungen in (Abbildung 6-12), präsentiert. In dieser Abbildung ist zu sehen, dass jedem Eingabeparameter eine Verteilung zugewiesen ist.

Das Programm GoldSim wählt aus diesen Verteilungen, nach einem Monte-Carlo Zufallsprinzip, Einzelwerte aus, die dann in einer Ausgabetabelle zusammengefasst werden. Bei dem Befehl, dass GoldSim 2500-mal die Monte-Carlo Auswahl durchführt, wird die Tabelle 2500 Reihen mit Einzelwerten für 23 Eingabeparameter haben. Im nächsten Schritt liest das numerische Programm „DISTRIBUTION©MÖ“ diese Tabelle Zeile-für-Zeile ein und berechnet 2500 SM-Werte. Die Zeit für diese Rechnungen variiert (für einem modernen und leistungsfähigen 4-Prozessor Laptop- Computer) zwischen 2 und 24 Stunden.

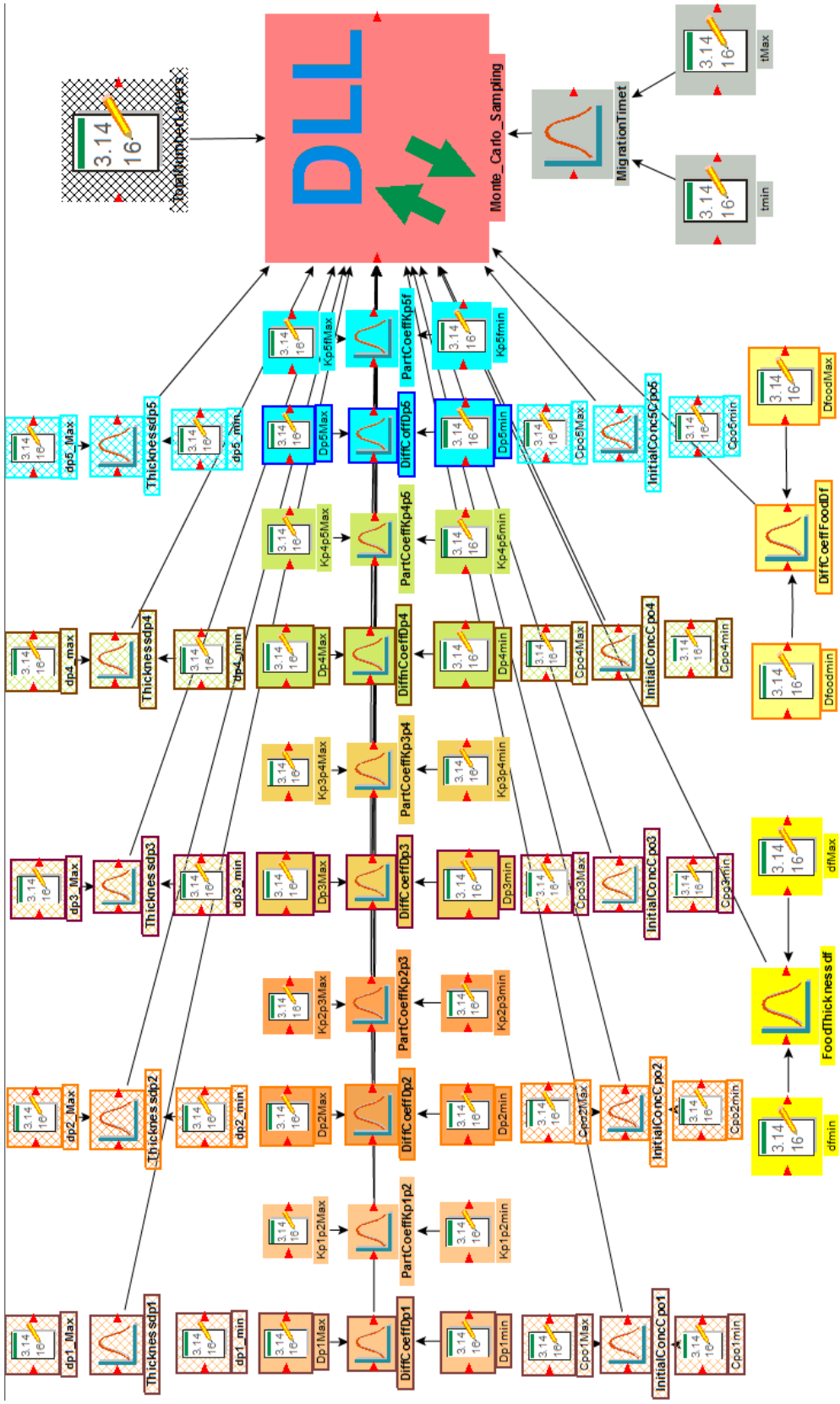

Abbildung 6-13: GoldSim-Diagramm für die Generierung der Eingabeparameter für die stochastische Berechnung der spezifischen Migration (Beispiel für das WUG37-D1FF-D2RF1RF2-U1RF1RF2-System).

Diese 2500 SM-Werte werden anschließend mit dem Programm @Risk4.5 in ein Balkendiagram und eine Verteilung umgerechnet, siehe Abbildung 6-14 und Abbildung 6-15 für die Migration von DIPN bzw. MOAH in den Lebensmitteln der WUG 37 (sonstige Getreideerzeugnisse), die in einer Frischfaser- plus Recyclingfaserdirektverpackung (D1FF+D2RF1RF2) und zusätzlich von einer Recyclingfaserumverpackung (U1RF1RF2) umhüllt sind.

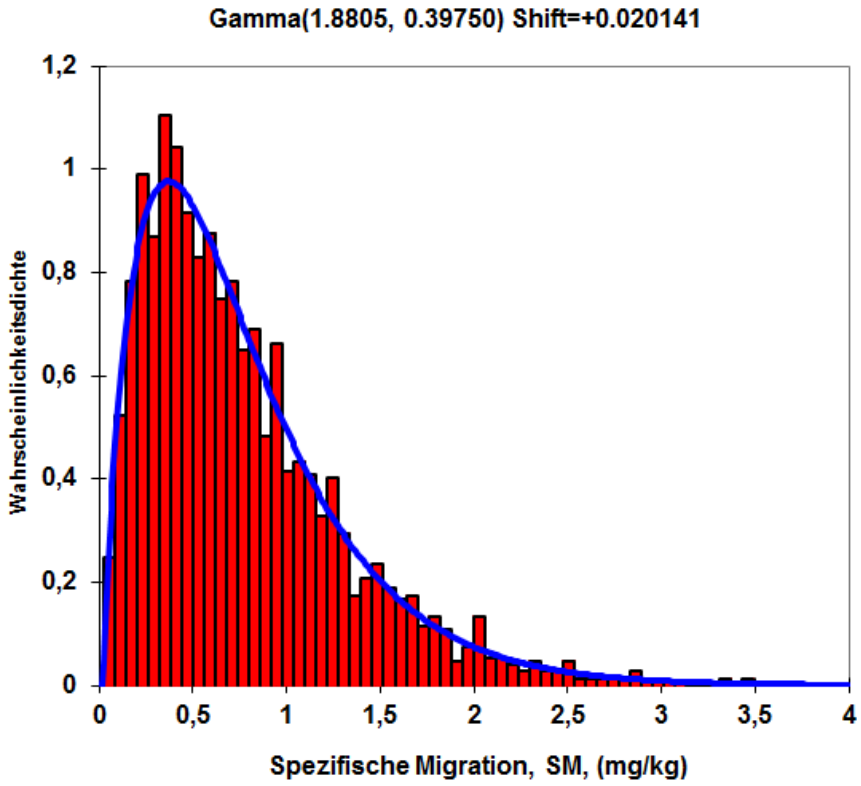

Abbildung 6-14: SM-Verteilung für die Migration von DIPN aus einer U1RF1RF2-D2RF1RF2-D1FF-Struktur in Lebensmittel der WUG 37 (sonst. Getreideerzeugnisse).

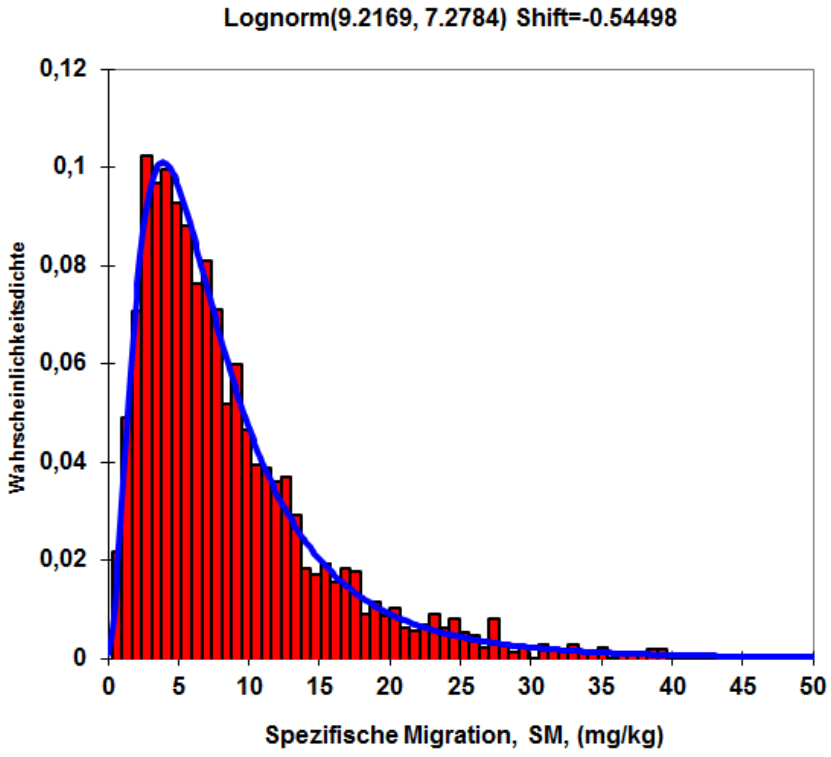

Abbildung 6-15: SM-Verteilung für die Migration von MOAH aus einer U1RF1RF2-D2RF1RF2-D1FF-Struktur in Lebensmittel der WUG 37.

Solche SM-Verteilungen wurden für alle Migrationsszenarien der drei Warengruppen WG9, WG10 bzw. WG19 berechnet. Insgesamt wurden so für die Leitsubstanzen DIPN und MOAH insgesamt; 76 SM-Verteilungen für die WG9, 62 SM-Verteilungen für WG10 und 42 SM-Verteilungen für WG19 ermittelt. Für jede dieser 180 SM-Szenarien wurde die Migrationsberechnung mittels „DISTRIBUTION©MÖ“ 2500-mal durchgeführt. Um diese 180 x 2500 = 450000 SM-Einzelberechnungen in einer vernünftig langen Zeitspanne zu realisieren, lief ein leistungsfähiger Computer über zwei Monate rund um die Uhr. Danach wurden die 180 Ausgabedateien dieser Software einzeln mit der kommerziellen Software @Risk4.5 bearbeitet und so wurden jeweils 90 SM-Verteilungen für DIPN bzw. MOAH ermittelt. Diese SM-Verteilungen wurden anschließend für die stochastische Abschätzung der Verbraucherexposition mit den Leitsubstanzen DIPN und MOAH eingesetzt (siehe Gleichung 3-1).

6.4 Arbeitsschritt 4 (AS4) - Validierung

In Arbeitsschritt 4 (AS4) sollten die mathematischen Abschätzungen aus AS3 validiert werden.

Da im Rahmen dieses Projektes keine experimentellen Daten zur Exposition ermittelt wurden, erfolgte die Prüfung und Validierung des Expositionsmodells durch den Vergleich der Verteilungen der mathematisch abgeschätzten spezifischen Migration mit experimentell ermittelten Migrationswerten. Eine positive Validierung des Verfahrens zur Migrationswertabschätzung lag vor, wenn die experimentellen Werte $c_{F,t}$ innerhalb der Verteilungen der abgeschätzten Werte lagen.

Hierfür sollten verschiedene reale Lebensmittel für unterschiedlich lange Zeit in verschiedenen Direkt- und/oder Umverpackungen bei Raumtemperatur gelagert werden. Die experimentell m Lebensmittel gemessenen Konzentrationen an migrierten Altpapierkomponenten sollten dann mit den in AS3 berechneten Migrationswerten verglichen werden.

Weiterhin wurden zusätzlich Tenax-Migrationen mit einigen ausgewählten Direkt- und Umverpackungen von den Projektpartnern durchgeführt. Hierdurch sollte ein Vergleich zwischen den ermittelten Gehalten im Lebensmittel und den Tenax-Ergebnissen ermöglicht werden.

6.4.1 Lagerversuche und Messung realer Lebensmittel

Für die Lagerversuche mit realen Lebensmitteln wurden reale Proben von den Projektteammitgliedern gesammelt. Die verpackten Lebensmittel wurden anschließend direkt, oder nach Verpackung in Aufsteller, komplett in Aluminiumfolie eingeschlagen und für definierte Zeiten bei Raumtemperatur bei FABES eingelagert. Durch die Alufolie sollte eine gegenseitige Kontamination der Muster über die Gasphase und ein Ausdampfen von Altpapierkomponenten verhindert werden. Zu jeder der abgefüllten Lebensmittelproben wurden von den Projektteammitgliedern entsprechende Blanko-Lebensmittel aus den gleichen Chargen zur Verfügung gestellt, die noch keinerlei Kontakt zu Packstoffen hatten. Diese Muster wurden direkt nach der Produktion in Aluminiumfolie verpackt.

Die Probenahme erfolgte jeweils nach etwa 4 Monaten und 9 Monaten. Eine tatsächliche Lagerung bis zum Ende der Mindesthaltbarkeit war im Rahmen des vorliegenden Projektes nicht für alle Proben möglich. Anschließend wurden in den abgefüllten Lebensmitteln und in den Blanko-Lebensmitteln jeweils die Konzentrationen ausgewählter Kontaminanten (z. B. DIPN, BZ, aromatische Mineralölbestandteile) ermittelt. Neben der Messung von Altpapierkomponenten in den Lebensmitteln, wurden parallel die Ausgangsgehalte der Altpapierkomponenten in den Packstoffen (ohne Lebensmittelkontakt), sowie die jeweils verbleibenden Gehalte selbiger Komponenten nach der Entnahme der Lebensmittelproben im Packstoff analysiert. Hierbei wurde, wie bereits in Kapitel 6.2.2 beschrieben, vorgegangen.

6.4.1.1 Von den Projektpartner zur Verfügung gestellte Proben für Lagerversuche

Für die Validierung der mathematischen Abschätzungen aus AS3 wurden von den Mitgliedern des Projektbegleitenden Ausschusses verschiedene abgepackte Lebensmittel und Blanko-

Lebensmittel aus der gleichen Charge erhalten und für etwa 4 bzw. 9 Monate bei FABES gelagert. Soweit möglich, wurden immer „worst case“ Proben, die z. B. in der Ecke einer altpapierhaltigen Umverpackung stehen (d.h. Direktkontakt der Probe zu der Umverpackung über zwei Seitenflächen und die Bodenfläche), sowie „günstiger“ stehende Muster entnommen (z. B. aus der Mitte einer Umverpackung, somit nur Kontakt zur Umverpackung über die Bodenfläche). Nachfolgend werden alle von den Projektteammitgliedern zur Verfügung gestellten Lebensmittel inkl. der dazugehörigen Informationen angegeben. Zum besseren Verständnis der Vorgehensweise bei der Probenentnahme sind die gezogenen Proben in den entsprechenden Abbildungen jeweils unter den Probenbeschreibungen dargestellt.

Weichweizengrieß

- 0,8% Fett; 500 g Einwaage
- Faltschachtel aus Frischfaser (D1)
- bedruckt 100%, Offset, migrationsarme Druckfarbe
- 18 FS in Umverpackung aus Wellpappe
- Blanko-Lebensmittel aus gleicher Charge
- MHD: 8.05.2013

Abbildung 6-16: Weichweizengrieß-Proben für die Lagerversuche; rechts ist sichtbar, welche Proben bei den Probenahmen entnommen wurden.

Mehl

- 1% Fett, 1000 g Einwaage
- Beutel: Frischfaserpapier (D1, ca. 40% bedruckt, Flexodruck)
- Blanko-LM aus gleicher Charge
- Lieferung an Handel und Lagerung dort: auf Paletten
- MHD: 13.11.2013
- Lagerung bei FABES in Umverpackung des Weichweizengrießes

Abbildung 6-17: Mehl-Proben für die Lagerversuche; rechts ist sichtbar, an welcher Stelle der Umverpackung die Proben entnommen wurden.

Trockene Biscuitteig-Ausgangsmasse

- 1,1% Fett, 3 x 25 g Einwaage
- 3 Beutel aus PE-beschichtetem Frischfaserpapier in FS aus RK (GD2: 300 g/m2; 95% Recyclinganteil; 100% bedruckt)
- 10 FS in Umverpackung aus Wellpappe
- außen um U1: Schutzhülle aus PE
- MHD: 28.02.2015
- Blanko-LM aus gleicher Charge erhalten

Abbildung 6-18: Proben einer trockenen Biscuitteig-Ausgangsmasse für die Lagerversuche.

Um auch den Einfluss einer Bedruckung von Faltschachteln mit mineralölhaltigen Druckfarben erforschen zu können, wurden definierte Verpackungsproben für Semmelbrösel und Croutons von einem Projektteammitglied hergestellt. Dies waren zum Einen Faltschachteln aus Frischfaser-Karton, bedruckt mit mineralölhaltiger Druckfarbe, zum anderen unbedruckte Faltschachteln aus Recyclingkarton.

Semmelbrösel

- 1,3% Fett, 400 g Einwaage
- a) Frischfaserkarton (D1), 100% bedruckt mit mineralölhaltiger Druckfarbe / abgepackt am 23.3.12
- b) Recyclingkarton (D1), unbedruckt
- abgepackt am 5.4.12
- FS in U1 aus Wellpappe, Wellpappe bedruckt (mineralölfrei; Flexodruck)
- Blanko-LM aus gleicher Charge erhalten

Abbildung 6-19: Semmelbrösel-Proben für die Lagerversuche in definiert hergestellten Verpackungen (links: in unbedrucktem Recyclingkarton, rechts: in mit mineralölhaltiger Druckfarbe bedrucktem Frischfaserkarton).

<u>Croutons (ungewürzt)</u>

- 18,3 % Fett, 100 g Einwaage
- a) Frischfaserkarton (D1), 100% bedruckt mit mineralölhaltiger Druckfarbe, innen mit Kit 9 fettdicht imprägniert; kein Innenbeutel
- b) Innenbeutel aus PP (D1), in Recyclingkarton (D2), unbedruckt
- In U1 aus Wellpappe
- Blanko-LM aus gleicher Charge

Abbildung 6-20: Croutons-Proben für die Lagerversuche in definiert hergestellten Verpackungen (oben: in mit mineralölhaltiger Druckfarbe bedrucktem Frischfaserkarton; unten: in unbedrucktem Recyclingkarton).

6.4.1.2 Messung von Altpapierkomponenten in ausgewählten Lebensmittelproben

Die Messung von Altpapierkomponenten in Lebensmitteln erfolgt mit Hilfe einer modifizierten Clevenger-Methode [5].

Alle Lebensmittelproben wurden zunächst gründlich homogenisiert. Anschließend wurden jeweils 10 g Lebensmittel in Schraubgläser eingewogen, mit 80 µl einer Trimethylnaphthalin-Lösung (TMN) der Konzentration 680 µg/ml und 20 µl eins Alkanstandards der Kettenlänge C25 und einer Konzentration von 2000 µg/ml versetzt. Anschließend wurden je 80 ml einer 1/1 (v/v)-Mischung aus 95% Ethanol und Hexan zugegeben und die erhaltenen Proben über Nacht bei 40°C gelagert. Die beschriebene Vorextraktion der Proben mit Ethanol/Hexan war unbedingt notwendig, da die direkte Destillation der Lebensmittel mittels Clevenger-Apparatur zu einem extrem starken Schäumen geführt hat, welches selbst durch diverse Entschäumer nicht unterbunden werden konnte. Weiterhin haben die meisten Entschäumer eine Auswertung der aromatischen Mineralölkohlenwasserstoffe aufgrund von falsch positiven Signalen im MIC und FID unmöglich gemacht.

Die Muster wurden nach dem Abkühlen mit 20 ml Aceton versetzt und filtriert. Es wurde zweimal mit je 10 ml Aceton nachgespült und die vereinten Lösungen wurden am Vakuumrotationsverdampfer nicht ganz zur Trockene eingeengt. Nach der Zugabe von 200 ml dest. Wasser, 20 µl einer C13-Alkanstandardlösung der Konzentration 2006 µg/ml und einiger Siedesteinchen wurde die erhaltene Lösung in einem Rundkolben an eine Clevenger-Apparatur angeschlossen. Als Vorlage wurden 2 ml tert-Butylmethylether (TBME) verwendet. Der Rundkolben wurde mit Hilfe eines Heizpilzes zum Sieden erhitzt und 2 Stunden lang vorsichtig gekocht. Die TBME-Phase wurde anschließend direkt mittels GC/MS und GC/FID vermessen. Die Quantifizierung von DIPN und Mineralölkomponenten erfolgte wie in den Kapiteln 6.2.2.1 und 6.2.2.2 beschrieben. Die Quantifizierung von BZ erfolgte mittels externer Eichgeraden.

Die Aufarbeitung der Blanko-Lebensmittel erfolgt jeweils am gleichen Tag analog zu den Lebensmittelproben, die bereits Kontakt mit Packstoffen hatten. Die Chromatogramme der Blanko-Lebensmittel musste im Falle der Mineralöl-Quantifizierung exakt so integriert werden, wie die der kontaminierten Lebensmittel und die Ergebnisse der Blanko-Lebensmittel mussten anschließend von denen der kontaminierten Muster abgezogen werden!

Zur Bestimmung der Wiederfindung wurden die Alkane der Kettenlänge C12 bis C40 sowie ein Mineralöl direkt geclevengert.

6.4.2 Tenax-Migrationen mit Verpackungen von den Projektteammitgliedern

Zusätzlich zu den Messungen in realen Lebensmitteln, sollten zum Vergleich mit einigen der in Kapitel 6.4.1.1 gelisteten Projektpartner-Proben vergleichende Untersuchungen mit dem Lebensmittelsimulanz für trockene Lebensmittel Tenax (Simulanz E in VO (EU) Nr. 10/2011 [4]) durchgeführt werden.

Die Ermittlung der Migration von Altpapierkomponenten aus Kartonmustern auf Tenax erfolgte durch Einspannung von 2 Kartonscheiben zu je 0,45 dm^2 (insgesamt 0,9 dm^2) mit den Lebensmittelkontaktseiten nach oben in zwei Migrationszellen und Bedecken mit je 2 g Tenax (insgesamt 4 g Tenax für 2 Zellen). Anschließend wurden die Muster für 10 Tage bei 40°C gelagert, extrahiert, eingeengt und nach Zugabe eines Alkanstandards (Tridecan) mittels GC-MS und GC-FID vermessen. Die verwendeten Zeit- und Temperaturbedingungen entsprechen einer Langzeitlagerung von trockenen Lebensmitteln bei Raumtemperatur. Die Quantifizierung von DIPN und Mineralölkomponenten erfolgte wie in den Kapiteln 6.2.2.1 und 6.2.2.2 beschrieben.

6.4.3 Verdampfungsversuche

Um zu untersuchen, wieviel Verlust der Altpapierkomponenten aus dem Packstoff über die Luft stattfindet, wurden sogenannte Verdampfungsversuche durchgeführt. Hierfür wurden eine Direktverpackung und eine Umverpackung mit hohem Anfangsgehalt ausgewählt, welche von den Projektpartnern zur Verfügung gestellt und nach der Herstellung zur Lagerung in Alufolie abgepackt worden sind. Diese Proben wurden bis zu sechs Wochen offen liegend gelagert, wobei zu folgenden Zeitpunkten nach der Entnahme aus der Aluminiumverpackung der Gehalt an Migranten in der Verpackung gemessen wurde: direkt nach der Entnahme, nach 3, 7, 14, 21, 28 und 42 Tagen (Doppelbestimmung) (siehe Abbildung 6-21).

Abbildung 6-21: Lagerung von Direktverpackungen zur Bestimmung der Verdampungsverluste.

Zur Bestimmung der Migrantenkonzentration im Packstoff wurde die gleiche Methodik angewandt wie bei der Bestimmung der Ausgangskonzentration (C_{P0}) (siehe Abschnitt 6.2.2 und Abbildung 6-22).

Abbildung 6-22: Extraktionslösungen Verdampfungsversuche.

6.5 Arbeitsschritt 5 (AS5) – Zusammenfassung und Exposition

Zum Schluss wurde mit Hilfe der durch Modelling (AS3) generierten Daten-Verteilungen zur spezifischen Migration und anhand von Verzehrsdaten die Verbraucherexposition mittels Algorithmen und Rechenmodulen abgeschätzt. Damit wurden Expositionsszenarien für bestimmte bayerische Bevölkerungsgruppen generiert (z B. in Abhängigkeit von Alter und Geschlecht).

Die Höhe der Exposition eines Verbrauchers mit Substanzen, die aus einer Verpackung in ein Lebensmittel migrieren, hängt nicht nur von der Höhe der spezifischen Migration (SM), sondern auch von den Ernährungsgewohnheiten, FC, des Konsumenten, die sich aus dem individuellen Warenkorb ergeben (∑FC der Lebensmittel) sowie dessen Körpergewicht (Body Weight) ab. Mathematisch lässt sich die Verbraucherexposition durch die einfache Gleichung 3-1 beschreiben. Diese Gleichung kann man deterministisch und/oder stochastisch berechnen, indem man nur feste Werte bzw. Verteilungen für die Eingabeparameter FC, BW und SM definiert. In diesem Projekt werden durch die Datenehebungen vom Markt, Laborarbeiten und theoretischen Abschätzungen Verteilungen für SM ermittelt. Es ist folglich nur logisch, auch für die anderen Parameter der Gleichung 3-1 Verteilungen zu definieren.

6.5.1 Informationen zu Verzehrsmengen

Weil im Rahmen dieses Projektes die Exposition des Verbrauchers aus Bayern abgeschätzt werden soll, wurden für die Expositionsberechnungen in AS5 die Verzehrmengen aus der Bayerischen Verzehrstudie II zugrunde gelegt.

Die für dieses Projekt relevanten Produktgruppen sind in Tabelle 6-4 zusammengefasst.

Diese Unterteilung wurde auch bei der Erfassung der Daten zu den Füllgütern im Rahmen der Marktstudie in AS1 vorgenommen.

6.5.2 Informationen zum Körpergewicht der Bevölkerung

Um die Exposition des Verbrauchers durch Packstoffkomponenten durch Altpapierkomponenten berechnen zu können, musste noch das Körpergewicht der Verbraucher ermittelt werden. Die aktuellsten Daten zum Körpergewicht der deutschen Bevölkerung konnten dem Mikrozensus 2009 (Mikrozensus – Fragen zur Gesundheit; Statistisches Bundesamt, Zweigstelle Bonn; http://www.destatis.de) entnommen werden.

6.5.3 Informationen zum Einkaufsverhalten für Brot und Feinen Backwaren

Da die Warenuntergruppen Brot (28) und Feine Backwaren (32) nicht nur in abgepackter Form im Supermarkt, sondern auch in Bäckereien oder im SB-Bereich erhältlich sind, wurden hierzu zusätzlich Informationen zum Einkaufsverhalten der Verbraucher benötigt. Hierzu wurde eine Internetrecherche durchgeführt.

7 Ergebnisse

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der einzelnen Arbeitsschritte erläutert.

7.1 Arbeitsschritt 1 (AS1) - Marktstudie

In AS1 wurden Informationen zum Einsatz altpapierhaltiger Lebensmittelverpackungen und Umverpackungen in Münchener Supermärkten gesammelt. Zudem wurden repräsentativ Proben vom Markt genommen, um deren physikalische Parameter, die für die Abschätzung der Migration und Exposition benötigt werden, zu erfassen. Dabei sollten primär Eingabedaten für die Modellierung der Stoffübergänge (AS3) ermittelt werden.

7.1.1 Durchführung der lokalen Marktstudie (München, Jahr 2011 bis 2012)

Für die Datenerfassung und Probenahme wurden ein Bio-Supermarkt, ein normaler Supermarkt, sowie ein Discounter ausgewählt. Insgesamt wurden 854 Produkte erfasst, die jeweils in bis zu vier Direktverpackungen und bis zu zwei Umverpackungen verpackt waren. Von den 854 Produkten stammten 461 vom Discounter, 127 vom normalen Supermarkt und 266 vom Bio-Supermarkt. Das Vollsortiment wurde nur für den Discounter erfasst.

Nach sorgfältiger Analyse der Daten wurden die Warengruppe und der Verpackungsaufbau als Hauptkriterien für die Kategorisierung ausgewählt.

7.1.1.1 Einteilung in Warengruppen

Eine wichtige Aufgabe war es, die Vielzahl an erfassten Produkten in eine übersehbare Anzahl an Warengruppen einzuteilen. Dies war sehr wichtig für die weitere theoretische Bearbeitung der erfassten Daten und für die Berechnungen der spezifischen Migration sowie anschließend der Verbraucherexposition, da die Warengruppen zusammen mit dem Verpackungsaufbau als Hauptkriterien für die Kategorisierung ausgewählt wurden, um die Vielfalt der erhobenen Daten strukturieren zu können. Im Anschluss wurde zudem eine Verknüpfung zwischen diesen beiden Hauptkriterien hergestellt.

Insgesamt kamen Produkte aus bis zu 18 verschiedenen Warengruppen vor. Die meisten Produkte, die im Discounter und im normalen Supermarkt erfasst worden sind, gehören den Warengruppen 9 (Brot und Backwaren), 10 (Nährmittel) und 19 (Süßwaren) an. Die Produkte aus dem Bio-Supermarkt gehörten v.a. der Warengruppe 9 an.
Diese drei Hauptgruppen unterteilen sich in folgende Warenuntergruppen:

Tabelle 7-1: Am häufigsten vorkommende Warengruppen und Warenuntergruppen.

Warengruppe		Warenuntergruppe		Abkürzung für Modelling in AS 3
9	Brot und Backwaren	28	Brot	BRT
		29	Graubrot	-
		30	Knäckebrot	KBRT
		31	Kleingebäck	-
		32	Feine Backwaren	FBW
		33	Dauerbackwaren	DBW
10	Nährmittel	34	Weizenmehl	MHL
		35	Reis	RS
		36	Getreidekörner	GKR
		37	Sonst. Getreideerzeugnisse	SGZ
		38	Teigwaren	TGW
		39	Sonstige Nährmittel	SNM
19	Süßwaren	73	Kakaoerzeugnisse	KAO
		74	Schokoladen und –erzeugnisse	SCH
		75	Zuckerwaren	ZW
		76	Speiseeis	-
		77	Honig	-
		78	Sonst. süßer Brotaufstrich	-

Da eine Unterteilung in die Warenuntergruppe 29 (Graubrot) in Bayern unüblich ist, wurde diese zu Warenuntergruppe 28 (Brot) dazugezählt.
Bei der Erfassung der Füllgüter der Warenuntergruppe 31 (Kleingebäck) zeigte sich, dass diese vor allem hinsichtlich ihrer Produkteigenschaften sowie ihrer Kontaktzeiten Füllgut/Verpackung den Warenuntergruppen 28 und 30 sehr ähnlich war. Auch um den erheblichen Arbeitsaufwand des Modellings in AS 3 etwas zu reduzieren, wurde diese Aufteilung vorgenommen, so dass Warenuntergruppe 31 in den Auswertungen in AS 3 nicht mehr gelistet ist. Warenuntergruppe 76 (Speiseeis) wird im Tiefkühlregal gelagert und wurde aufgrund der unerheblichen Migrationsmengen bei diesen Lagertemperaturen nicht erfasst. Warenuntergruppe 77 (Honig) und 78 (sonstiger süßer Brotaufstrich) wurden im Rahmen der Marktstudie ebenfalls nicht erfasst, da die Lebensmittelverpackungen keine permeablen Materialien oder starke Barrieren (siehe Abschnitt 6.1.1) zwischen Füllgut und Altpapierquelle aufwiesen.

Im Folgenden sind die prozentualen Anteile der im Discounter, im normalen Supermarkt und im Bio-Supermarkt erfassten Warengruppen graphisch dargestellt und erläutert.

Abbildung 7-1 stellt die Warengruppen aller erfassten Proben im Discounter dar.

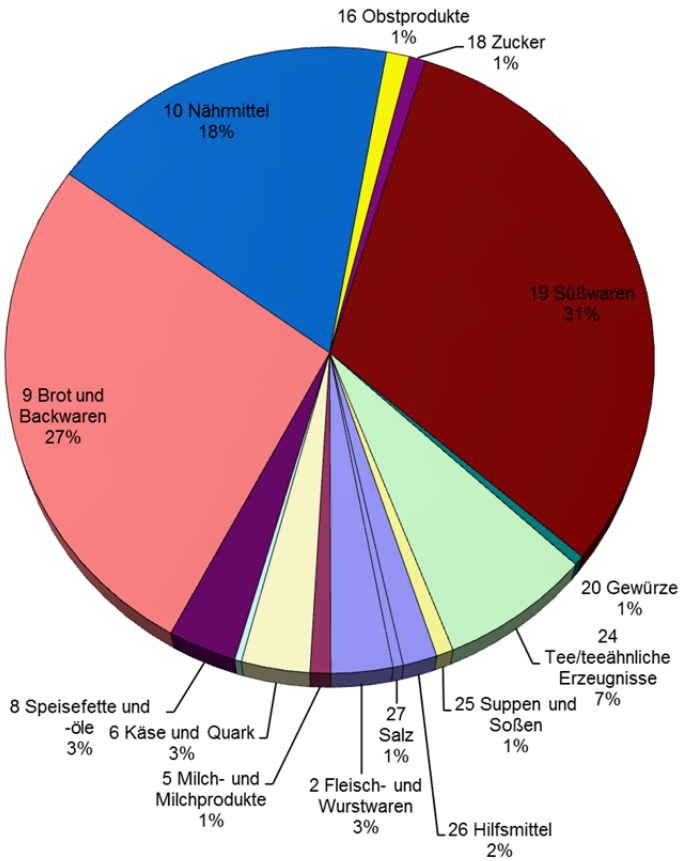

Abbildung 7-1: Einteilung erfasster Proben nach Warengruppen im Discounter; Aluminiumverpackungen wurden auch berücksichtigt; insgesamt wurden 599 Lebensmittel für die Berechnungen berücksichtigt; die Anzahl erfasster Produkte von 461 wird überschritten, da manche Produkte aus mehreren Warengruppen innerhalb einer Kategorie (z. B. D1) bestehen.

Aus dem Diagramm geht deutlich hervor, dass die Gruppen der Süßwaren (31%), der Brot und Backwaren (27%) und der Nährmittel (18%) den Großteil der erfassten Proben beim Discounter darstellen. Bei diesen Warengruppen ist somit das Potential, eine Kontamination mit Altpapierkomponenten aufzuweisen, am größten.

Die Gruppe der Süßwaren setzt sich bei den erfassten Proben aus dem Discounter primär aus Schokoladen- und Schokoladenerzeugnissen (58,3%), sowie aus Zuckerwaren (41,2%) zusammen.

Der Großteil der Nährmittel aus dem Discounter besteht v.a. aus sonstigen Getreideerzeugnissen (57,4%), aus Teigwaren (24,1%) und Reis (12,0%). Die Gruppe der Brot und Backwaren besteht beim Discounter primär aus Dauerbackwaren (55,9%) und aus Feinen Backwaren (29,8%).

Abbildung 7-2 stellt die Warengruppen aller erfassten Proben im normalen Supermarkt dar.

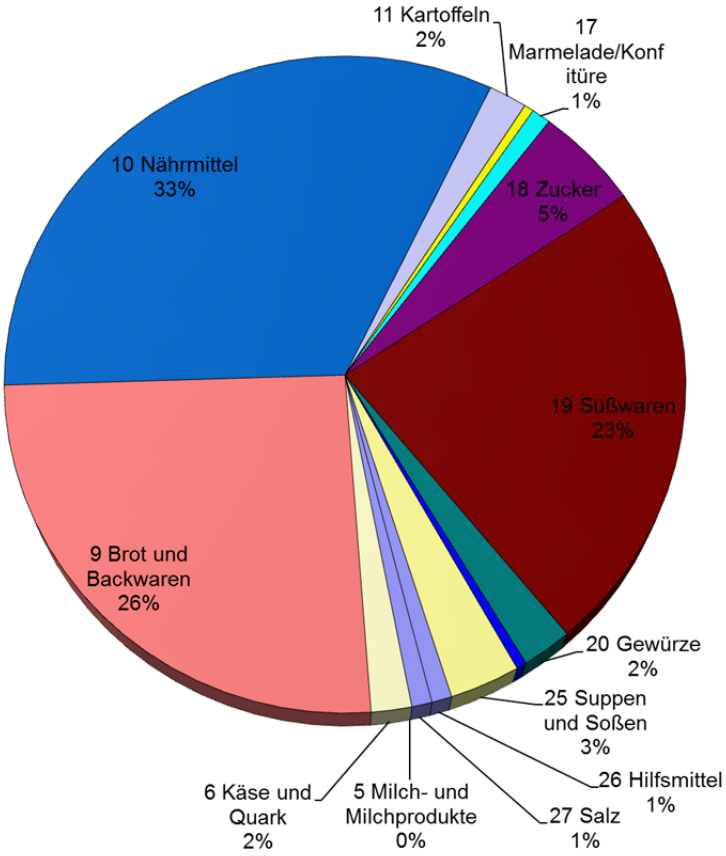

Abbildung 7-2: Einteilung erfasster Proben nach Warengruppen im Supermarkt; Aluminiumverpackungen wurden auch berücksichtigt; insgesamt wurden 214 Lebensmittel für die Berechnungen berücksichtigt; die Anzahl erfasster Produkte von 127 wird überschritten, da manche Produkte aus mehreren Warengruppen innerhalb einer Kategorie (z. B. D1) bestehen.

Aus dem Diagramm geht deutlich hervor, dass die Gruppen der Nährmittel (33%), der Brot und Backwaren (26%) und der Süßwaren (23%) unter den erfassten Proben im normalen Supermarkt dominieren.

Der Großteil der Nährmittel aus dem normalen Supermarkt besteht v.a. aus sonstigen Getreideerzeugnissen (78,6%) und aus Teigwaren (20,0%). Die Gruppe erfasster Brot und Backwaren besteht beim Supermarkt primär aus Dauerbackwaren (76,4%) und aus Knäckebrot (18,2%). Die Gruppe der Süßwaren setzt sich bei den erfassten Proben aus dem Supermarkt v.a. aus Zuckerwaren (56,0%) und Schokoladen- und Schokoladenerzeugnissen (36,0%) zusammen.

Abbildung 7-3 stellt die Warengruppen aller erfassten Proben im Bio-Supermarkt dar.

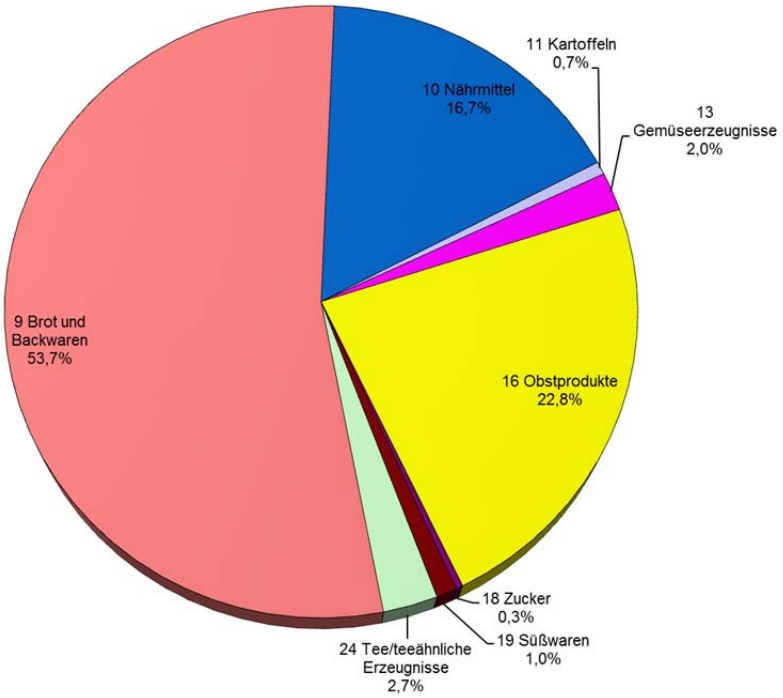

Abbildung 7-3: Einteilung erfasster Proben nach Warengruppen im Bio-Supermarkt; Aluminiumverpackungen wurden auch berücksichtigt; insgesamt wurden 294 Lebensmittel für die Berechnungen berücksichtigt; die Anzahl erfasster Produkte von 266 wird überschritten, da manche Produkte aus mehreren Warengruppen innerhalb einer Kategorie (z. B. D1) bestehen.

Aus dem Diagramm geht hervor, dass die Gruppen der Brot und Backwaren (53,7%), der Obstprodukte (22,8%) und der Nährmittel (16,7%) unter den erfassten Proben im Bio-Supermarkt dominieren.

Die Gruppe erfasster Brot und Backwaren besteht beim Bio-Supermarkt primär aus Dauerbackwaren (67,1%) und aus Knäckebrot (12,0%). Die Gruppe der Obstprodukte setzt sich bei den erfassten Proben aus dem Bio-Supermarkt aus Schalenobst (49,2%) und Trockenobst (50,7%) zusammen.

Die nachfolgende Abbildung 7-4 zeigt die prozentualen Verteilungen der Oberflächenbeschaffenheiten der erfassten Füllgüter für den Discounter, den normalen Supermarkt und den Bio-Supermarkt. Dieser Parameter wurde erfasst, da die Oberfläche von (insbesondere trockenen) Lebensmitteln bei Gasphasenübergängen eine Auswirkung auf die Permeation/Migration hat. Der Großteil aller erfassten Füllgüter in allen drei Märkten ist stückig (Bsp. Pralinen).

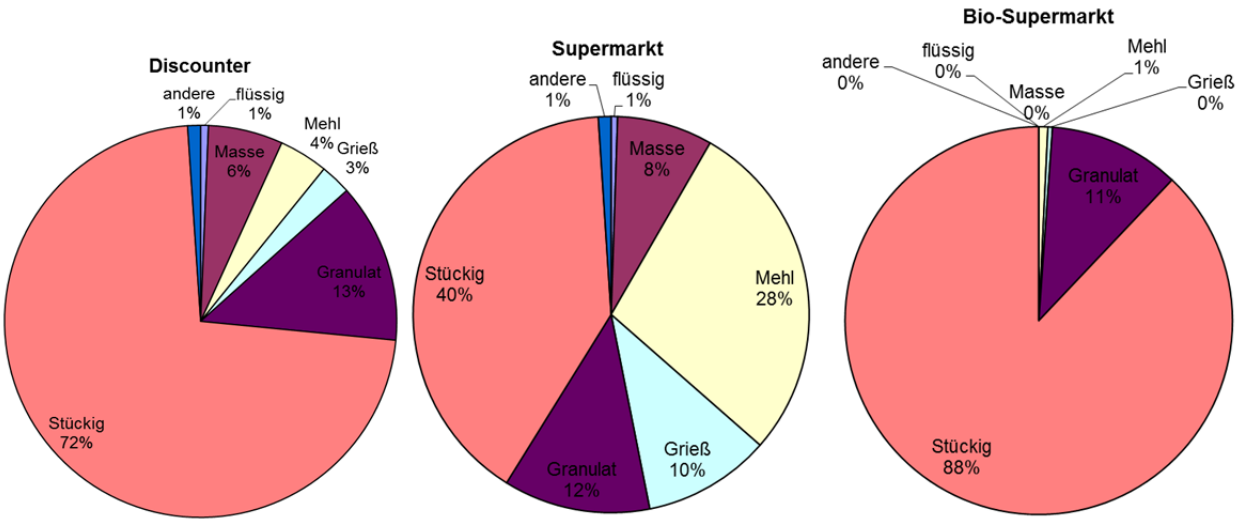

Abbildung 7-4: Oberflächenbeschaffenheit der Füllgüter beim Discounter, Supermarkt und Bio-Supermarkt.

Auch der Fettgehalt kann einen Einfluss auf die resultierende Konzentration migrierender Verbindungen haben. Tabelle 7-2 zeigt jeweils die minimalen, maximalen und mittleren Fettgehalte aller erfassten Proben aus dem Discounter, dem Supermarkt und dem Bio-Supermarkt.

Tabelle 7-2: Minimale, maximale und mittlere Fettgehalt [%] der Proben aus den drei Märkten

Fettgehalt [%]	Discounter	Supermarkt	Bio-Supermarkt
Minimum	0,0	0,0	0,0
Maximum	99,8	40,0	73,0
Mittelwert	15,1	10,1	18,6

Abbildung 7-5 zeigt die Verteilung der Fettgehalte in den Proben der drei erfassten Märkte.

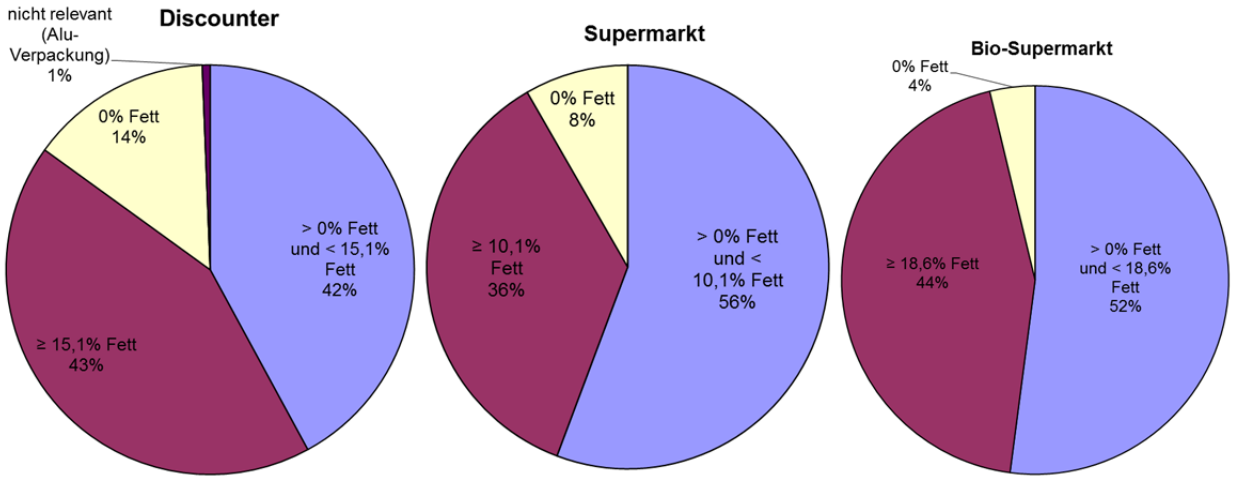

Abbildung 7-5: Verteilung der Fettgehalte in den Proben der drei Märkte.

7.1.1.2 Reale Kontaktzeit zwischen Füllgut und Verpackung

Einer der Parameter, die einen großen Einfluss auf die spezifische Migration haben, ist die Dauer des Kontaktes zwischen der Verpackung und dem Füllgut (reale Kontaktzeit), also die Zeitspanne ab Beginn der Mindesthaltbarkeit, d. h. dem Zeitpunkt des Abfüllens in die Verpackung bis zum Verzehr des Produktes und ist somit die Summe aus Lagerzeit des abgepackten Füllgutes beim Hersteller, Transportzeit und Lagerzeit im Handel sowie beim Kunden. Längere Kontaktzeiten haben logischerweise höhere spezifische Migrationen zur Folge. Die Ermittlung der genauen Kontaktzeit bis zum Verzehr durch den Verbraucher ist aufgrund der Vielzahl der im Projekt erfassten Verpackungen und Lebensmittel sowie fehlender Daten zur Mindesthaltbarkeit der großen Produktpalette sehr schwierig. Deswegen wurde im Rahmen des Projektes eine Näherung der realen Kontaktzeit mit Hilfe von Gleichung 6-1 ermittelt. Da im Rahmen dieses Projektes wie bereits beschrieben eine große Vielzahl an Produkten erfasst wurde, variieren die Kontaktzeiten zwischen Füllgut und Verpackung sehr. Je nach Füllgut kann diese nur wenige Wochen bis zu mehrere Jahre betragen.

7.1.2 Erfassung der physikalischen Parameter

Zur Erfassung der physikalischen Parameter wurden repräsentativ insgesamt 527 Produkte (251 vom Discounter, 126 vom normalen Supermarkt und 150 vom Bio-Supermarkt) vom Markt genommen und deren Direkt- und Umverpackungen bzgl. ihrer physikalischen Eigenschaften vermessen. Dabei wurde der Schwerpunkt auf das Sortiment einer großen Supermarktkette, eines Discounters sowie des Bio-Supermarktes gelegt.

7.1.2.1 Dichten der Lebensmittel

Dichten der Lebensmittel wurden selbst ermittelt bzw. dem EU-Projekt QLK1-CT2002-2390 „Foodmigrosure“ entnommen.

Tabelle 7-3: Dichte von Lebensmitteln [g/cm³].

Lebensmittel	Dichte [g/cm³]
Mehl*	0,696
Fadennudeln*	0,402
Semmelbrösel*	0,56
Buttertoast	0,238
Croutons*	0,22
Reis (geschält)*	0,84
Schokolade (schwarz)	1,34
Schokolade (Vollmilch)	1,283
Nutella	1,32
Margarine	0,88
Butter	0,97
Zucker*	0,886
Schinken	1,08
Speck	1,04
Wurstwaren	1,03
Parmesan	1,08
Frischkäse	1,02
Gouda	1,1

*Schüttvolumen

7.2 Arbeitsschritt 2 (AS2) – experimentelle Analysen

In AS2 wurden experimentelle Analysen mit Verpackungen durchgeführt.

7.2.1 Bestimmung des Packstoffaufbaus von Polymer-Verpackungen (Marktproben)

Für jeden der drei Supermärkte wurde zunächst der Packstoffaufbau für alle erfassten Produkte ermittelt. Dies erfolgte entweder durch Entnahme der Informationen, die auf den Verpackungen deklariert wurden, oder mit Hilfe der Ergebnisse des Screenings, der Brennprobe, der optischen und haptischen Untersuchungen, der Mikrotomschnitte und Lichtmikroskopaufnahmen, sowie in einigen Fällen zusätzlich mittels der Ergebnisse der DSC- und IR-Analysen.

Insgesamt bestanden die Verpackungen aus bis zu 20 verschiedenen Arten von Materialien. Diese sind in Tabelle 7-4 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 7-4: Einteilung erfasster Verpackungen in Packstofftypen.

Packstofftyp	Material	Abkürzung
Typ 1	Frischfaser & Holzschliff	FF
Typ 2	Recyclingfaser	RF
Typ 3	Polypropylen	PP
Typ 4	Polyethylen niederer Dichte	LDPE
Typ 5	Polyethylen hoher Dichte	HDPE
Typ 6	Polyethylenterephthalat	PET
Typ 7	Polystyrol	PS
Typ 8	Aluminium	Alu
Typ 9	Kunststoff nicht identifiziert	K
Typ 10	Polyethylenterephthalat/Polyethylen	PET/PE
Typ 11	Polyethylenterephthalat/Polypropylen	PET/PP
Typ 12	Polyethylenterephthalat/Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer/Polypropylen	PET/EVOH/PP
Typ 13	Polyethylen	PE
Typ 14	Polypropylen/Polyethylen	PP/PE
Typ 15	Polyamid/Polyethylen	PA/PE
Typ 16	Polyamid/Polyethylen/Polypropylen	PA/PE/PP
Typ 17	Polyethylenterephthalat/Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer/Polyethylen	PET/EVOH/PE
Typ 18	Polyamid/Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer/Polyethylen	PA/EVOH/PE
Typ 19	Cellophan	-
Typ 20	Polyamid/Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer/Ionomer	PA/EVOH/Ionomer

In den nachfolgenden Abbildungen werden die in den verschiedenen Direkt- und Umverpackungen vorkommenden Packstofftypen für die drei erfassten Supermärkte graphisch dargestellt.

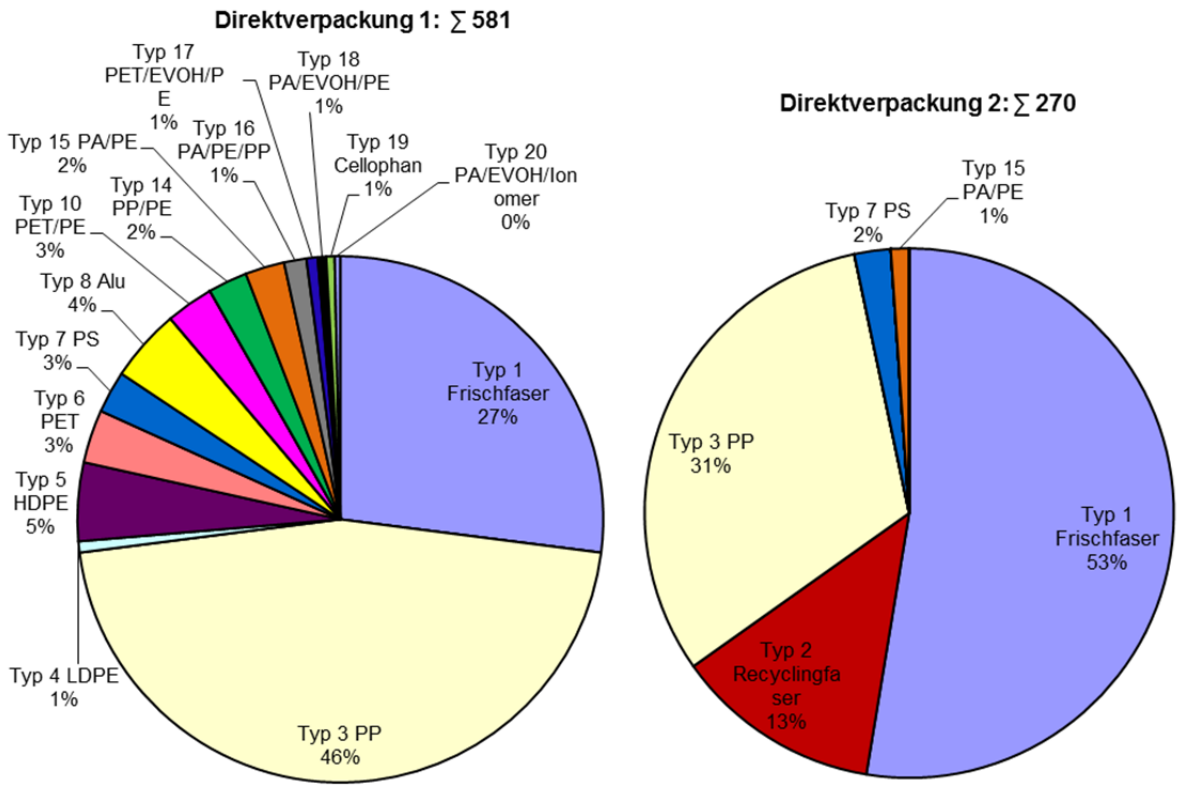

Abbildung 7-6: Einteilung in Packstofftypen (Discounter); insgesamt wurden 581 D1 und 270 D2 erfasst; die Anzahl erfasster Produkte übersteigt die tatsächliche Probenzahl, da manche Produkte innerhalb einer Kategorie (z. B. D1) aus mehreren Verpackungstypen bestehen (so wurden z. B. insgesamt 461 Produkte beim Discounter erfasst).

Aus Abbildung 7-6 und Abbildung 7-7 geht hervor, dass beim Discounter der Großteil der erfassten Direktverpackungen D1, D2 und auch D3 jeweils aus PP und aus Frischfasermaterial besteht. D4 besteht zu 100% aus PP. In D1, D3 und D4 tauchen beim Discounter keine altpapierhaltigen Materialien auf, in D2 schon (13%).

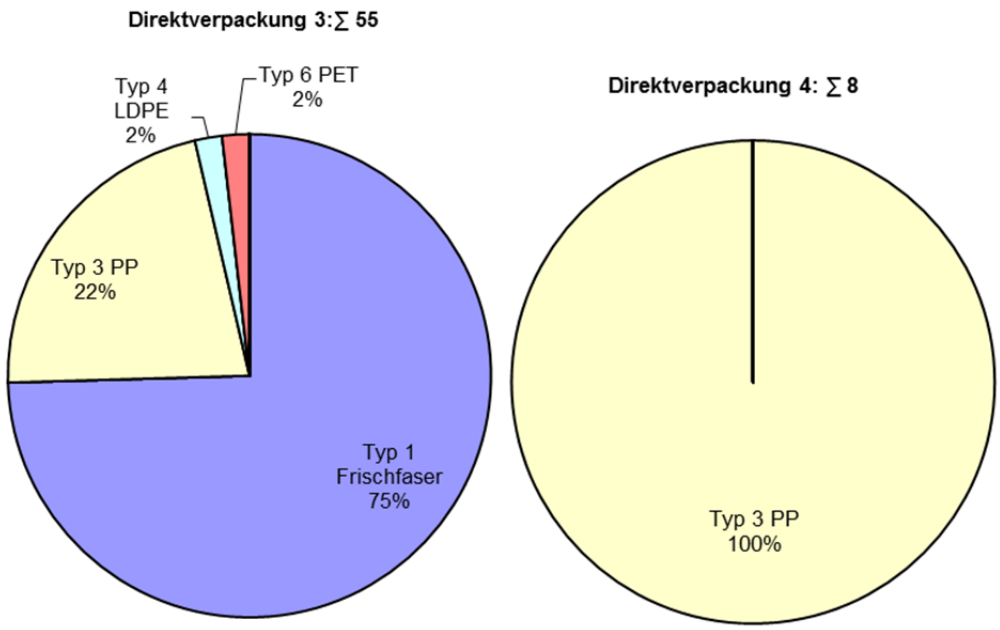

Abbildung 7-7: Einteilung in Packstofftypen (Discounter); Direktverpackungen D3+D4.

Alle erfassten Produkte wurden auch in Umverpackungen U1 gelagert (461 Stück), 47 Produkte wiesen zusätzlich auch noch eine Umverpackung U2 auf. Alle erfassten Umverpackungen U1 und U2 bestehen vollständig aus Altpapier.

Aus Abbildung 7-8 geht hervor, dass bei den erfassten Proben des normalen Supermarktes der Großteil der erfassten Direktverpackungen D1 aus Frischfasermaterial und PP besteht. Immerhin 7% Recyclingfasermaterialien wurden in D1 erfasst. Der Großteil aller erfassten D2 hingegen besteht mit 91% aus Recyclingfasern. Es wurden nur 4 D3-Verpackungen im Supermarkt erfasst, die sich aus PE, Frischfaser und Recyclingfaser zusammensetzen. D4-Verpackungen kamen unter den erfassten Produkten des normalen Supermarktes nicht vor.

87 der erfassten Produkte wurden auch vorne im Handel in Umverpackungen U1 gelagert, wohingegen vorne im Handel keine Umverpackungen U2 gesichtet wurden. Es ist laut Informationen der Supermarkt-Mitarbeiter jedoch eindeutig davon auszugehen, dass alle Produkte hinten im Lager so lange in Umverpackungen aus Altpapier gelagert werden, bis die Lebensmittel nach vorne in den Handel in z. B. Stahlregale gepackt werden.

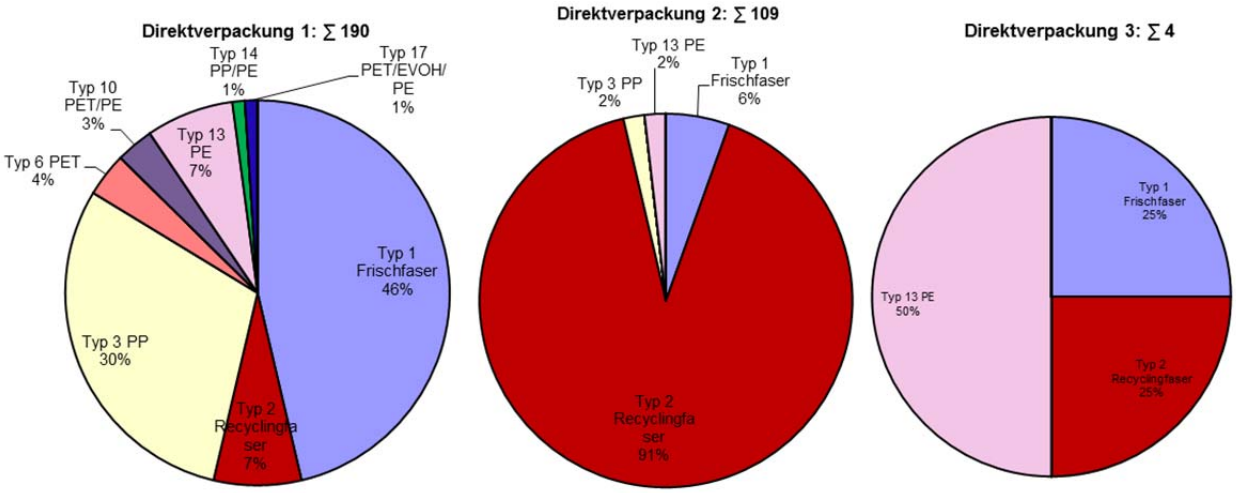

Abbildung 7-8: Einteilung in Packstofftypen (Supermarkt); insgesamt wurden 190 D1, 109 D2 und 4 D3 erfasst; die Anzahl erfasster Produkte übersteigt die tatsächliche Probenzahl, da manche Produkte innerhalb einer Kategorie (z. B. D1) aus mehreren Verpackungstypen bestehen (so wurden z. B. insgesamt 127 Produkte beim Supermarkt erfasst).

Aus Abbildung 7-9 geht hervor, dass bei den erfassten Proben des Bio-Supermarktes der Großteil aller Direktverpackungen D1 aus PP besteht und nur 0,7% aller D1 Recyclingfasern enthalten. Der Großteil aller erfassten D2 hingegen besteht mit 78% aus Recyclingfasern. Es wurden nur 2 D3-Verpackungen erfasst, eine aus Cellophan und eine aus Recyclingfaser. D4-Verpackungen kamen unter den erfassten Produkten des Bio-Supermarktes nicht vor.

120 der erfassten Produkte wurden auch vorne im Handel in Umverpackungen U1 gelagert, wohingegen vorne im Handel keine Umverpackungen U2 gesichtet wurden. Es ist laut Informationen der Bio-Supermarkt-Mitarbeiter jedoch eindeutig davon auszugehen, dass alle Produkte hinten im Lager so lange in Umverpackungen aus Altpapier gelagert werden, bis die Lebensmittel nach vorne in den Handel in z. B. Stahlregale gepackt werden.

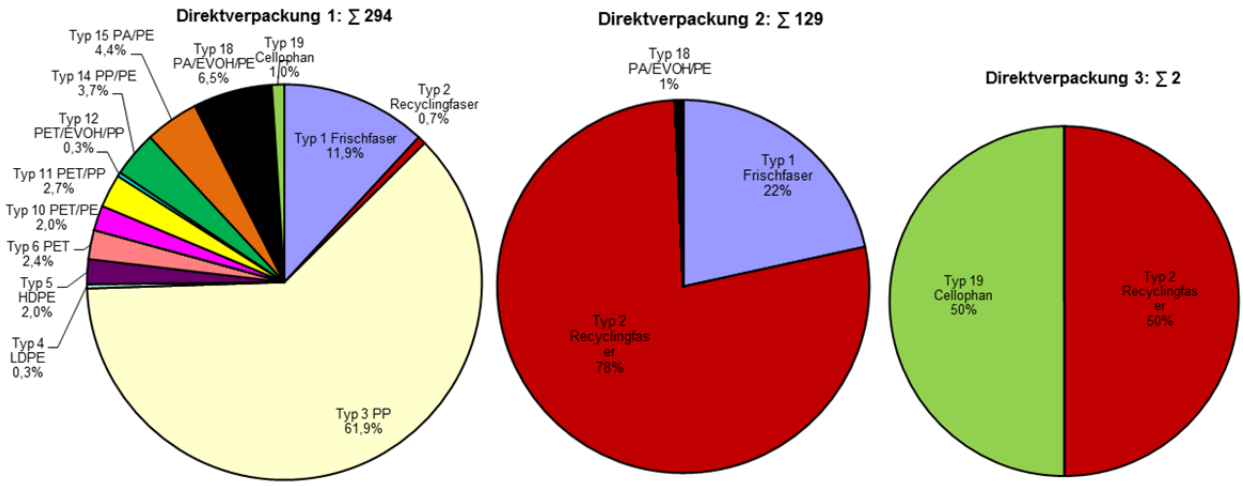

Abbildung 7-9: Einteilung in Packstofftypen (Bio-Supermarkt); insgesamt wurden 294 D1, 129 D2 und 2 D3 erfasst; die Anzahl erfasster Produkte übersteigt die tatsächliche Probenzahl, da manche Produkte innerhalb einer Kategorie (z. B. D1) aus mehreren Verpackungstypen bestehen (so wurden z. B. insgesamt 266 Produkte beim Bio-Supermarkt erfasst).

7.2.2 Ermittlung der prozentualen Anteile der Einzelschichten am Packstoff-Gesamtverbund

Der Tabelle 7-5 kann entnommen werden, zu wie viel Prozent die einzelnen Packstoffschichten im gesamten Packstoffverbund enthalten sind. Diese Werte wurden aus den Messwerten der Mikrotomschnitte ermittelt.

Tabelle 7-5: Prozentuale Anteile der einzelnen Packstoffschichten am Packstoff-Gesamtverbund.

Packstofftypen		Gesamt-dicke [µm]	Lack,DF/ Gesamt [%]	HV,KK/ Gesamt [%]	PP/ Gesamt [%]	PE/ Gesamt [%]	LDPE/ Gesamt [%]	HDPE/ Gesamt [%]	PET/ Gesamt [%]	PA/ Gesamt [%]	Ionomer/ Gesamt [%]	Wachs/ Gesamt [%]	FF/ Gesamt [%]	EVOH/ Gesamt [%]	Zur Ermittlung der %-Werte verwendete Anzahl Proben
Typ 1	FF & Holzschliff	alles 100%													
Typ 2	RF	alles 100%													
Typ 3	PP	59,9	4,9	3,0	84,6							2,0	5,4		95
Typ 4	LDPE	alles 100%													
Typ 5	HDPE	alles 100%													
Typ 6	PET	alles 100%													
Typ 7	PS	alles 100%													
Typ 8	Alu	alles 100%													
Typ 9	unbek. Kunststoff	alles 100%													
Typ 10	PET/PE	78,4	0,3	6,4		58,8		17,5	16,9						23
Typ 11	PET/PP	91,3	3,3		81,9				14,8						4
Typ 12	PET/EVOH/PP	73,0		12,6	48,1				32,1					7,3	1
Typ 13	PE	alles 100%													
Typ 14	PP/PE	69,1	2,4	3,8	37,9	53,6						2,3			19
Typ 15	PA/PE	100,1	1,1	2,6		64,4				27,8			4,1		29
Typ 16	PA/PE/PP	95,5	1,8	6,1	40,9	37,7				13,5					4
Typ 17	PET/EVOH/PE	79,6	1,3	8,1		65,7			16,2					8,8	6
Typ 18	PA/EVOH/PE	93,2	1,2	5,4		64,0				20,8				8,6	23
Typ 19	Cellophan	alles 100%													
Typ 20	PA/EVOH/Ionomer	69,8		5,6						19,2	69,8			5,4	2

Neben den Packstofftypen wurden zusätzlich noch zwei Arten von Spezifikationen ermittelt.

- Spezifikation 2: Packstoff ist metallisiert
- Spezifikation 8: Packstoff hat eine Beschichtung mit Polyolefin-Folie / FF-Papier / Wachs

Betrachtet man alle Packstofftypen kann im Durchschnitt für die die Migration stark bremsenden PA- und die PE-Schichten folgender Mittelwert als prozentualer Anteil am Gesamtverbund abgeleitet werden:

PET: 20%
PA: 25%

7.2.3 Verknüpfung des Packstoffaufbaus mit den Warengruppen als Hauptkriterien für die Kategorisierung der Proben

Für die weitere theoretische Bearbeitung der erfassten Daten und die Berechnungen der spezifischen Migration sowie anschließend der Verbraucherexposition war es sehr wichtig, sinnvolle Kategorisierungen durchzuführen, um die Vielfalt der erhobenen Daten strukturieren zu können. Daher wurden im folgenden Schritt die beiden Hauptkriterien Packstoffaufbau und Warengruppen miteinander verknüpft. Wie bereits erwähnt wurde beim Discounter das gesamte Warensortiment erfasst, so dass dieser Supermarkt die Marktsituation relativ realistisch widerspiegelt. Alle nachfolgenden Auswertungen basieren deshalb auf der Datenerhebung im Discounter.

Wie in Abschnitt 7.1.1.1 beschrieben gehören die meisten der im Rahmen dieses Projektes erfassten Produkte den Warengruppen 9 (Brot und Backwaren), 10 (Nährmittel) und 19 (Süßwaren) an. Für diese Warengruppen sind in den nachfolgenden Tabellen und Diagrammen die Verknüpfungen Packstoffaufbau und Warengruppe dargestellt.

Tabelle 7-6 bis Tabelle 7-8 zeigen, in welchen Kombinationen die Verpackungstypen 1 bis 20 (siehe Tabelle 7-4) für die Direktverpackungen D1 bis D3 im Discounter gefunden wurden.

Die Tabellen werden auf folgende Weise gelesen:

Beispielsweise wurden in Warengruppe 9 (siehe Tabelle 7-6) 22 Produkte mit einer D1 aus Frischfaser (Typ 1) erfasst. Von den 22 Frischfaser-D1-Verpackungen wiesen fünf eine Spezifikation 8 und keine eine Spezifikation 2 auf (siehe Abschnitt 7.2.2). Fünf der 22 D1-Frischfaser-Verpackungen hatten zusätzlich noch eine D2-Verpackung aus Frischfaser und zehn zusätzlich noch eine D2-Verpackung aus PP (Typ 3). Die D2-Verpackungen hatten in diesem Fall keine zusätzliche Spezifikationen. Von den 10 D2-Verpackungen aus PP hatten zwei zusätzlich noch eine D3-Verpackung aus PP.

Da die D3-Verpackungen keine Spezifikationen aufwiesen, sind diese in den Tabellen auch nicht gelistet.

Tabelle 7-6: Verknüpfung der Verpackungstypen in Warengruppe 9 (Erhebung Discounter); die Anzahl der erfassten Produkte übersteigt die tatsächliche Probenzahl, da manche Produkte innerhalb einer Kategorie (z. B. D1) aus mehreren Verpackungstypen bestehen.

D1						D2						D3			
Typ		**Anzahl**	**Spez. 8**	**Spez. 2**	**[%]**	**Typ**		**Anzahl**	**Spez. 8**	**Spez. 2**	**[%]**	**Typ**		**Anzahl**	**[%]**
Typ 1	Frischfaser	22	5	0	14%	Typ 1	Frischfaser	5	0	0	7%				
						Typ 3	PP	10	0	0	15%				
												Typ 3	PP	2	100%
Typ 3	PP	103	0	1	64%	Typ 1	Frischfaser	9	0	0	13%				
						Typ 2	Recyclingfaser	33	0	0	49%				
						Typ 3	PP	10	0	0	15%				
Typ 4	LDPE	4	0	0	3%										
Typ 6	PET	5	0	0	3%										
Typ 7	PS	6	0	2	4%										
Typ 8	Alu	6	0	0	4%										
Typ 10	PET/PE	2	0	0	1%										
Typ 14	PP/PE	3	1	0	2%										
Typ 15	PA/PE	7	0	0	4%										
Typ 18	PA/EVOH/PE	2	0	0	1%										
Gesamt		**160**	6	3		Gesamt		67				Gesamt		2	

Tabelle 7-7: Verknüpfung der Verpackungstypen in Warengruppe 10 (Erhebung Discounter); die Anzahl der erfassten Produkte übersteigt die tatsächliche Probenzahl, da manche Produkte innerhalb einer Kategorie (z. B. D1) aus mehreren Verpackungstypen bestehen.

D1						D2					
Typ		**Anzahl**	**Spez. 8**	**Spez. 2**	**[%]**	**Typ**		**Anzahl**	**Spez. 8**	**Spez. 2**	**[%]**
Typ 1	Frischfaser	26	15	0	24%	Typ 1	Frischfaser	4	0	0	8%
						Typ 2	Recyclingfaser	5	0	0	9%
						Typ 3	PP	2	0	0	4%
Typ 3	PP	31	0	0	29%	Typ 1	Frischfaser	6	0	0	11%
						Typ 2	Recyclingfaser	1	0	0	2%
Typ 5	HDPE	23	0	0	21%	Typ 1	Frischfaser	23	1	0	43%
Typ 6	PET	3	0	0	3%						
Typ 7	PS	1	0	0	1%						
						Typ 3	PP	0	0	0	0%
Typ 10	PET/PE	8	0	0	7%	Typ 1	Frischfaser	2	0	0	4%
						Typ 2	Recyclingfaser	6	0	0	11%
Typ 14	PP/PE	8	0	0	7%						
						Typ 2	Recyclingfaser	4	0	0	8%
Typ 15	PA/PE	1	0	0	1%						
Typ 16	PA/PE/PP	6	0	0	6%						
Gesamt		**107**	**15**	**0**		Gesamt		53	1	0	

Tabelle 7-8: Verknüpfung der Verpackungstypen in Warengruppe 19 (Erhebung Discounter); die Anzahl der erfassten Produkte übersteigt die tatsächliche Probenzahl, da manche Produkte innerhalb einer Kategorie (z. B. D1) aus mehreren Verpackungstypen bestehen.

D1						D2						D3				D4			
Typ		Anzahl	Spez. 8	Spez. 2	[%]	Typ		Anzahl	Spez. 8	Spez. 2	[%]	Typ		Anzahl	[%]	Typ		Anzahl	[%]
Typ 1	Frischfaser	46	20	3	25%	Typ 1	Frischfaser	19	3	0	18%	Typ 1	Frischfaser	2	7%	Typ 3	PP	2	25%
												Typ 3	PP	11	38%				
												Typ 4	LDPE	1	3%				
						Typ 2	Recyclingfaser	5	0	0	5%								
						Typ 3	PP	19	0	0	18%								
Typ 3	PP	112	3	1	61%	Typ 1	Frischfaser	31	0	0	29%	Typ 1	Frischfaser	3	10%	Typ 3	PP	3	38%
												Typ 3	PP	4	14%				
						Typ 3	PP	22	0	1	21%								
												Typ 3	PP	1	3%				
Typ 5	HDPE	4	0	0	2%														
Typ 6	PET	11	0	8	6%	Typ 1	Frischfaser	11	0	0	10%	Typ 1	Frischfaser	3	10%	Typ 3	PP	3	38%
												Typ 3	PP	3	10%				
												Typ 4	LDPE	1	3%				
Typ 7	PS	1	0	0	1%														
Typ 10	PET/PE	6	0	0	3%														
Typ 14	PP/PE	3	3	0	2%														
Gesamt		183	26	12		Gesamt		107	3	1		Gesamt		29		Gesamt		8	

In Abbildung 7-10 bis Abbildung 7-15 sind die Ergebnisse noch einmal graphisch dargestellt.

Beispielsweise ist in Abbildung 7-10 gezeigt, welche Packstofftypen zu wie viel Prozent für die D1 in Warengruppe 9 eingesetzt werden. Mit 64% überwiegt der Packstofftyp 3 (PP).

Abbildung 7-11 zeigt die prozentualen Anteile der Kombinationen der Packstofftypen (erste Zahl in der Klammer) mit Spezifikationen (zweite Zahl in der Klammer) in D1, D2 und D3 der Warengruppe 9.

Beispielsweise sind in Warengruppe 9 vier Prozent der D1-Verpackungen aus Frischfaser (Typ 1), welche keine Spezifikationen aufweisen: **D1(1/0)**.

Drei Prozent der D1-Verpackungen aus Frischfaser in Warengruppe 9 haben eine Spezifikation 8 und zusätzlich noch eine D2-Verpackung aus Frischfaser ohne Spezifikation: **D1(1/8)D2(1/0)**.

Der Hauptanteil der D1-Verpackungen in Warengruppe 9 mit 31 Prozent sind D1-Verpackungen aus PP ohne Spezifikation und ohne D2 oder D3: **D1(3/0)**.

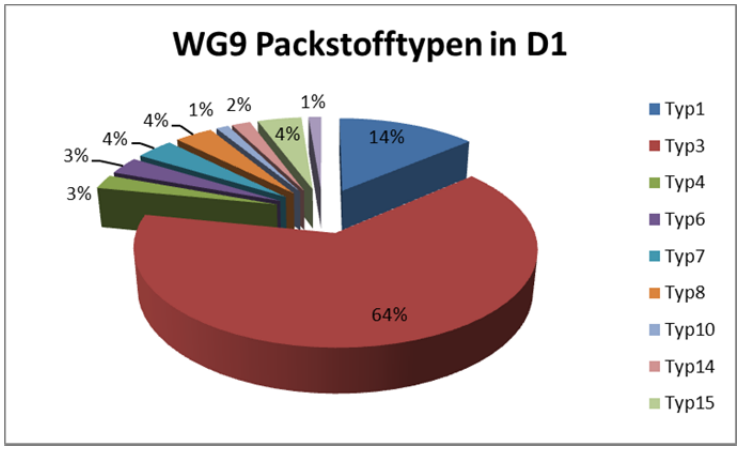

Abbildung 7-10: Prozentuale Anteile der Packstofftypen in D1 der Warengruppe 9.

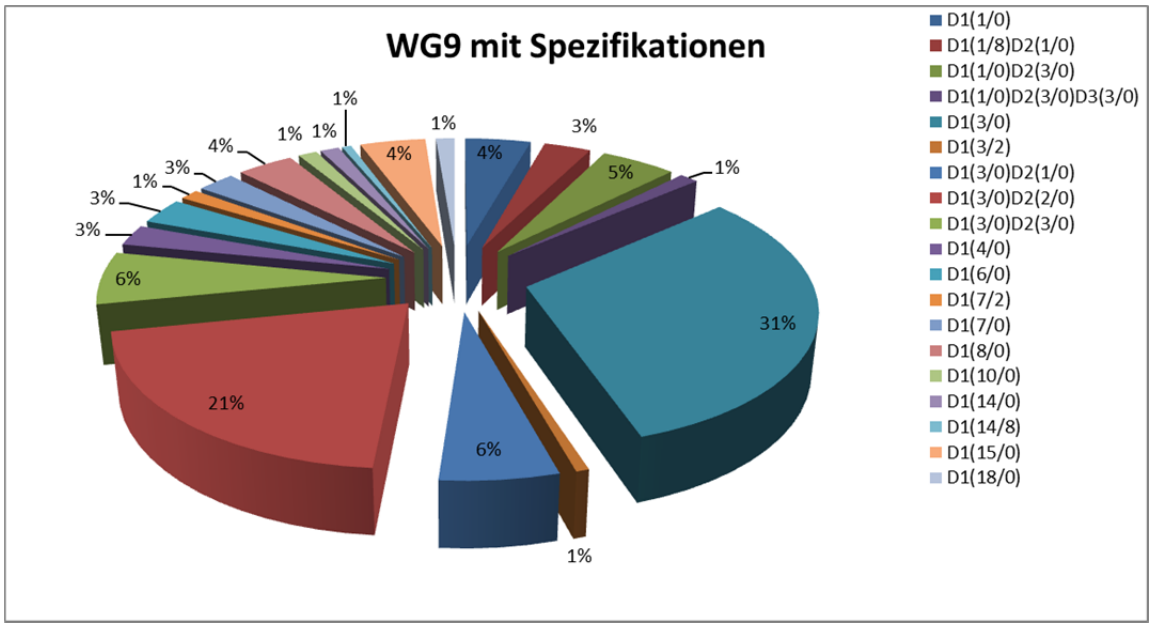

Abbildung 7-11: Prozentuale Anteile der Kombinationen der Packstofftypen (erste Zahl in der Klammer) mit Spezifikationen (zweite Zahl in der Klammer) in D1, D2 und D3 der Warengruppe 9.

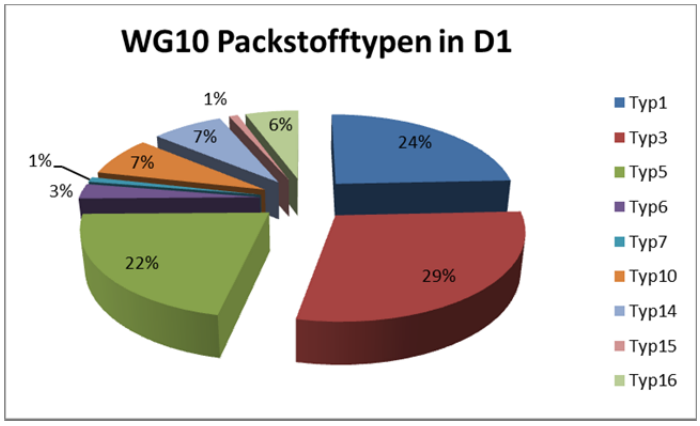

Abbildung 7-12: Prozentuale Anteile der Packstofftypen in D1 der Warengruppe 10.

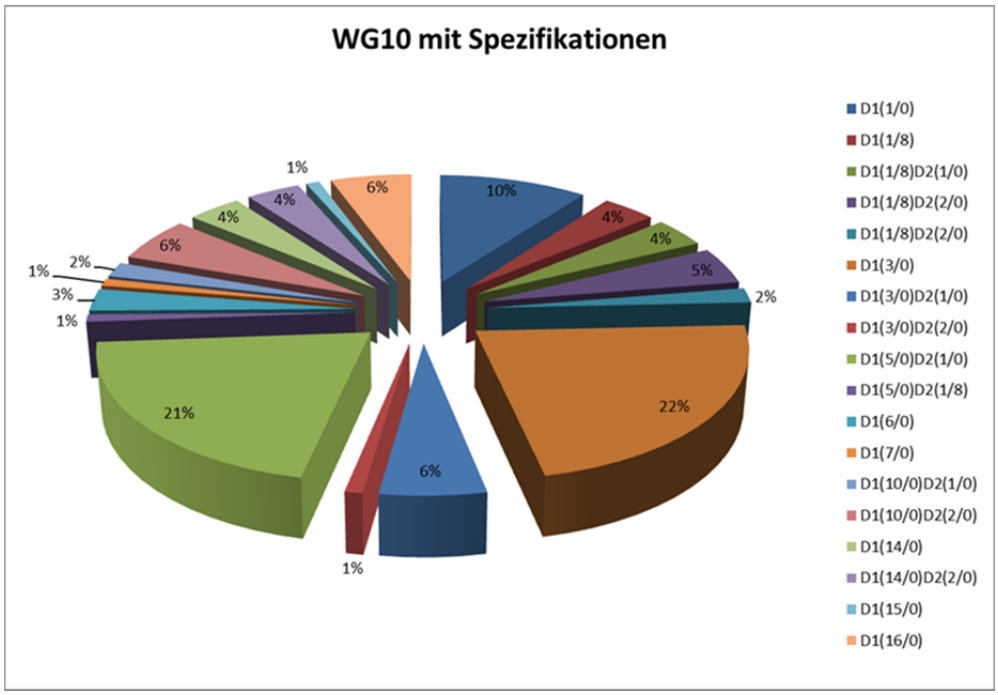

Abbildung 7-13: Prozentuale Anteile der Kombinationen der Packstofftypen (erste Zahl in der Klammer) mit Spezifikationen (zweite Zahl in der Klammer) in D1, D2 und D3 der Warengruppe 10.

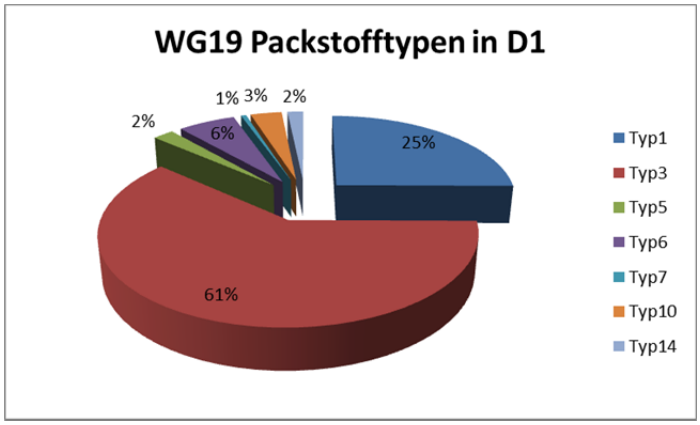

Abbildung 7-14: Prozentuale Anteile der Packstofftypen in D1 der Warengruppe 19.

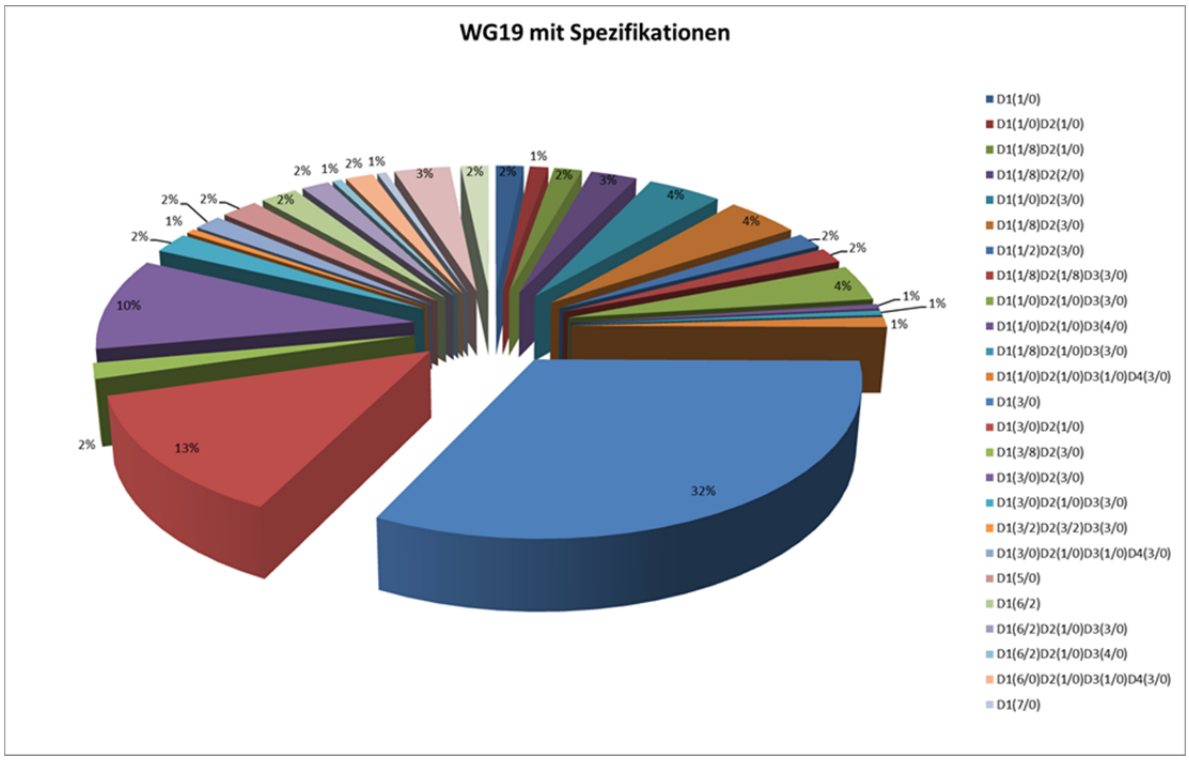

Abbildung 7-15: Prozentuale Anteile der Kombinationen der Packstofftypen (erste Zahl in der Klammer) mit Spezifikationen (zweite Zahl in der Klammer) in D1, D2 und D3 der Warengruppe 19.

7.2.4 Bestimmung der Ausgangskonzentration (C_{P0}) von Mineralöl-komponenten, DIPN und BZ in altpapierhaltigen Verpackungen vom Markt und von den Projektpartnern

Die Konzentrationen der potentiellen Migranten (C_{P0}) Mineralöl, DIPN und Benzophenon (BZ) wurden in 137 Direktverpackungen und 51 Umverpackungen aus Altpapier vom Markt quantifiziert. Die genannten Verbindungen wurden als Leitsubstanzen ausgewählt, mit Hilfe derer Aussagen über die Kontamination von Lebensmitteln bzw. Lebensmittelsimulanzien mit Altpapierkomponenten gemacht wurden. Die Konzentrationen der Migranten in den Proben vom Markt lagen in folgenden Bereichen:

Tabelle 7-9: Konzentration [µg/g Papier] der Migranten DIPN, Benzophenon und Mineralöl in 137 Direktverpackungen und 51 Umverpackungen aus Altpapier vom Markt.

	Direktverpackung				Umverpackung			
	DIPN	Benzophenon*	MOSH	MOAH	DIPN	Benzophenon	MOSH	MOAH
	[µg/g Papier]				[µg/g Papier]			
Mittelwert	20	4,2	1403	559	13	1,6	1174	417
Min	5,6	0,4	300	122	2,6	0,5	594	143
Max	118	11	6051	1178	36	8,1	2325	1617

*Benzophenon in vier Proben durch andere Peaks überlagert und deshalb nicht auswertbar.

Zusätzlich wurden die Konzentrationen (C_{P0}) in Direktverpackungen aus Recyclingkarton und Frischfaserpapier von den Projektteammitgliedern im Rahmen des Validierungsschrittes (siehe AS4) untersucht. Weitere Ausgangskonzentrationen wurden auch für sämtliche Kartonmuster ermittelt, die für die Kinetikversuche in AS2 zur Anwendung kamen. Die Konzentrationen der Migranten in den Proben, die die Projektpartner zur Verfügung gestellt haben, lagen in folgenden Bereichen:

Tabelle 7-10: Konzentration [µg/g Papier] der Migranten DIPN und Benzophenon in 40 Direktverpackungen aus Recyclingkarton und Frischfaserpapier und Mineralöl in 16 Direktverpackungen aus Recyclingkarton von Projektpartnern.

	Direktverpackung			
	DIPN*	Benzophenon*	MOSH	MOAH
	[µg/g Papier]			
Mittelwert	13	1,0	1227	555
Min	1,0	0,2	876	339
Max	35	1,7	1501	662

*DIPN in drei Proben nicht nachweisbar und Benzophenon in sieben Proben nicht nachweisbar.

7.2.5 Kinetische Migrationsuntersuchungen

Nachfolgende Abbildungen zeigen die Ergebnisse der kinetischen Migrationsuntersuchungen mit Recyclingkarton mit und ohne Barriere (Beschichtung oder Folie aus PP, PET und Polymilchsäure PLA) bei den Temperaturen 40°C (5 bis 80 Tage [d]), 60°C (5 bis 40 Tage [d]) sowie 80°C (Kurzzeitkontakt).

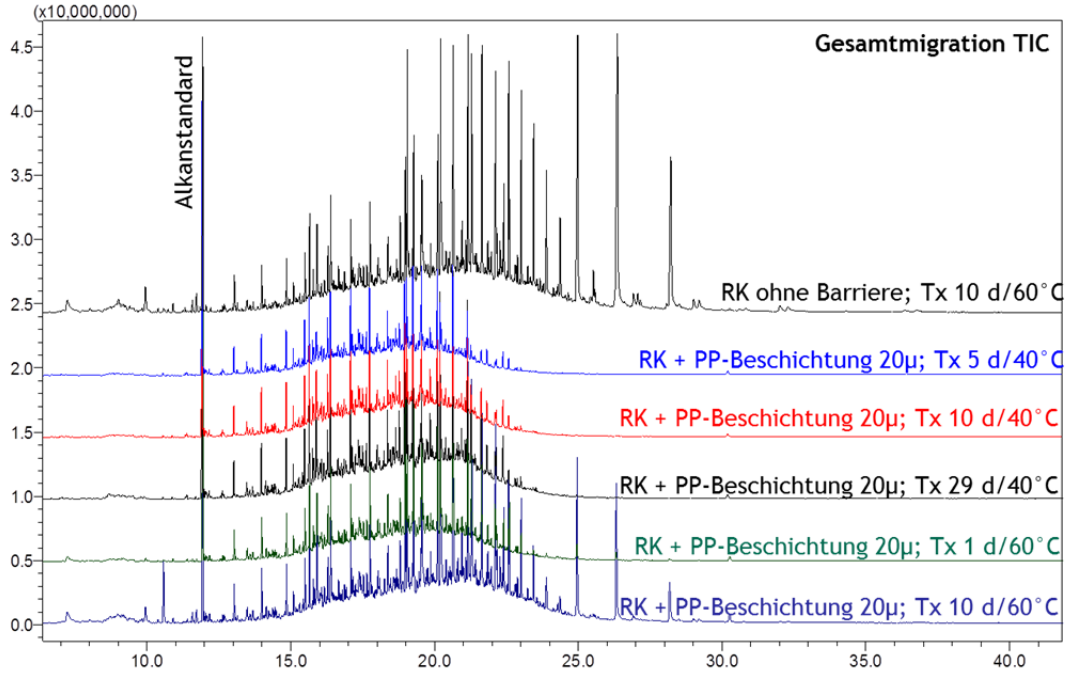

Abbildung 7-16: Gesamtmigration aus Recyclingkarton (RK) ohne Barriere und mit PP-Beschichtung (20µm dick) als Barriere in Tenax (TX) bei 40°C und 60°C.

Abbildung 7-16 zeigt, dass mit der Zeit immer mehr Migranten mit hohem Molekulargewicht migrieren, welche langsamer durch die Beschichtung wandern.

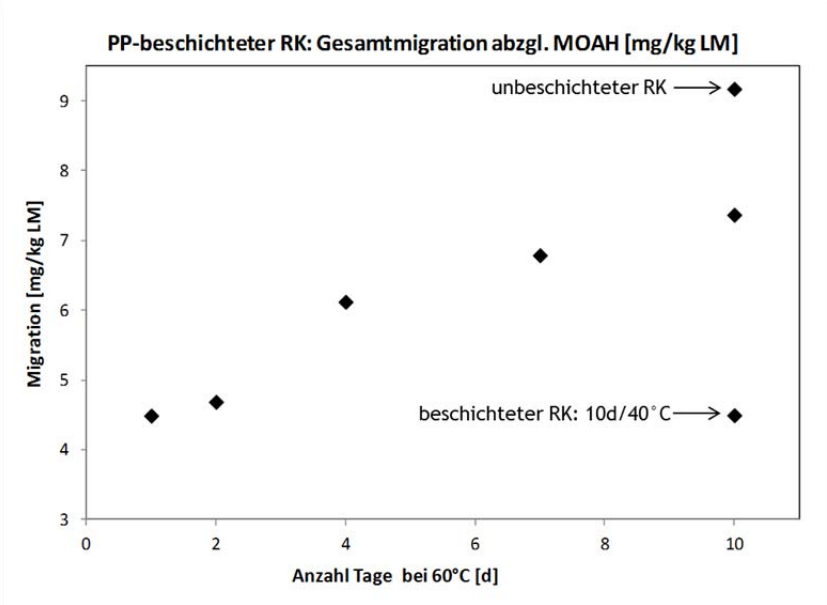

Abbildung 7-17: Migration von MOSH (Gesamtmigration abzgl. MOAH) aus PP-beschichtetem RK in Tenax bei 60°C.

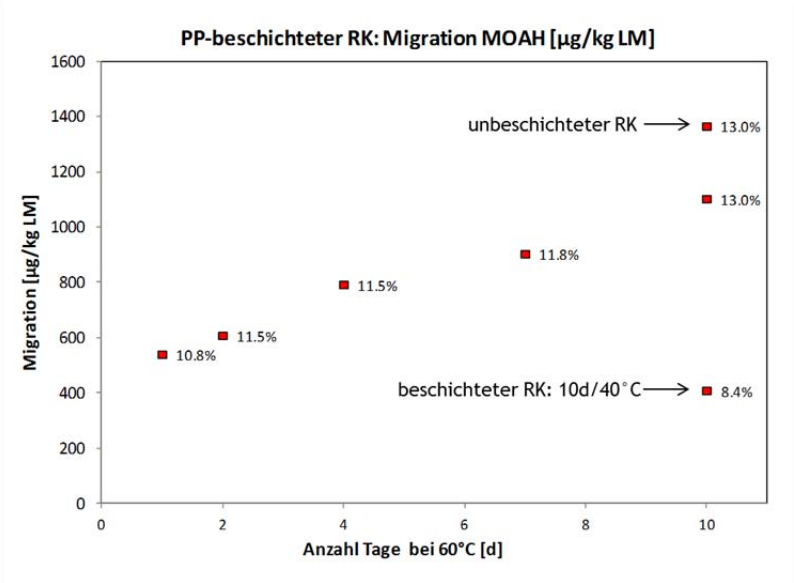

Abbildung 7-18: Migration von MOAH aus PP-beschichtetem RK in Tenax bei 60°C (Prozent-Angaben: Anteil MOAH an Gesamtmigration)

In Abbildung 7-17 und Abbildung 7-18 sind die Migrationskurven für MOAH sowie die Gesamtmigration minus MOAH (MOSH) abgebildet. Der Anteil von MOAH an der Gesamtmigration liegt zwischen 10,8 und 13%. Im Vergleich sind bei 10 Tagen noch die Migrationen aus einem unbeschichteten RK bei 60°C und einem PP-beschichteten RK bei 40°C abgebildet.

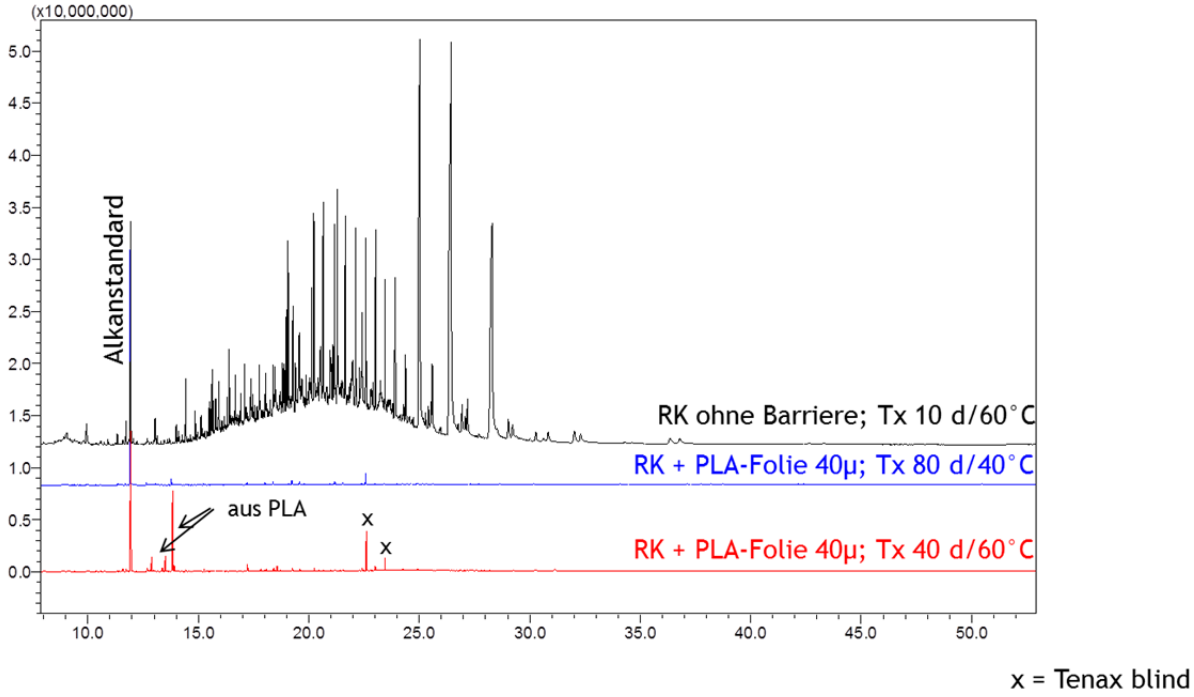

Abbildung 7-19: Gesamtmigration aus RK ohne Barriere und mit PLA-Beschichtung (40µm dick) als Barriere in Tenax (TX) bei 40°C und 60°C.

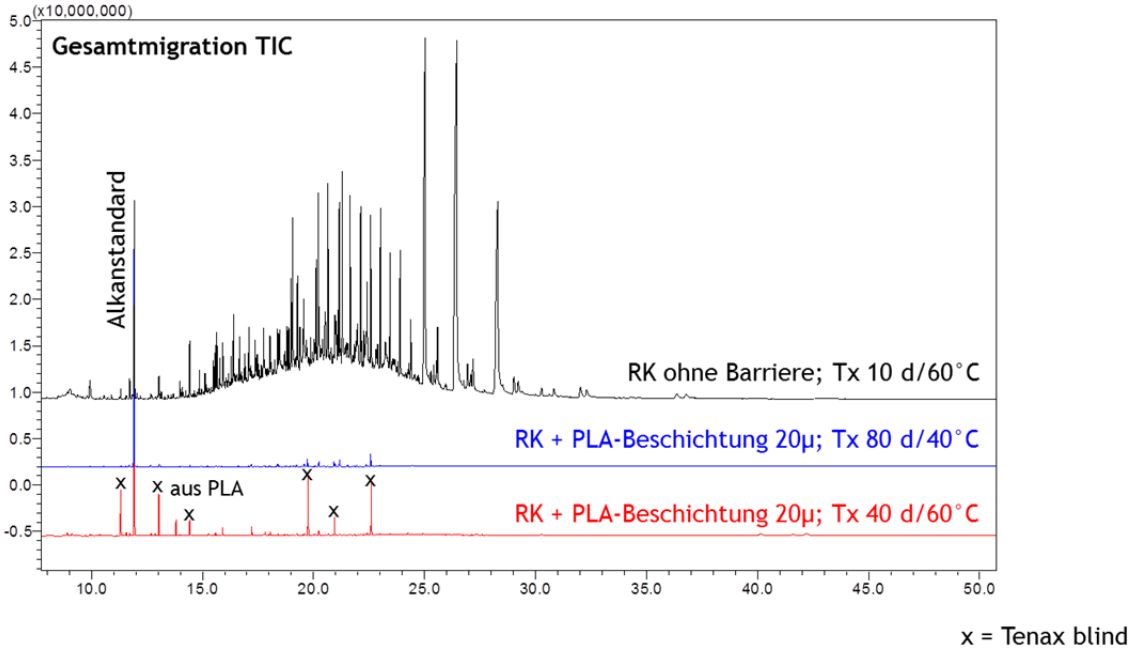

Abbildung 7-20: Gesamtmigration aus RK ohne Barriere und mit PLA-Beschichtung (20µm dick) als Barriere in Tenax (TX) bei 40°C und 60°C.

Abbildung 7-19 und Abbildung 7-20 zeigen, dass eine Polymilchsäure-Beschichtung (20µm und 40µm dick) eine sehr gute Mineralöl-Barriere darstellen. Sowohl bei 40°C als auch bei 60°C sind keine Altpapierkomponenten nachweisbar. Jedoch kann diese Barriereschicht nur unter trockenen Bedingungen und bei niedrigeren Temperaturen eingesetzt werden, da die PLA-Schicht durch Alkohol und Temperaturen über 80°C angegriffen wird.

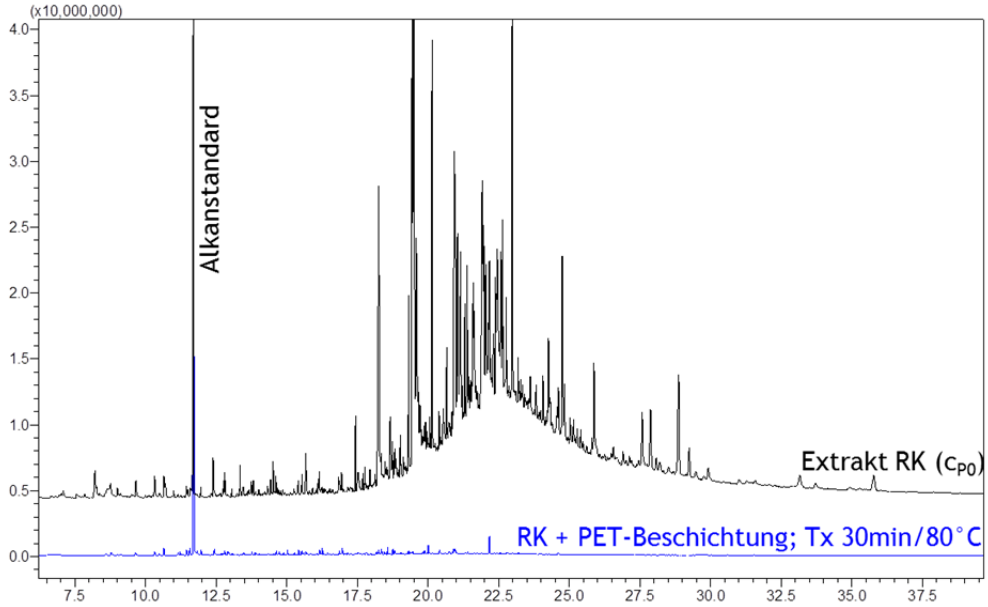

Abbildung 7-21: Gesamtmigration aus RK mit PET-Beschichtung (20µm dick) in Tenax bei 80°C im Vergleich mit Gesamtextrakt des RK (cp0).

Wie aus Abbildung 7-21 ersichtlich wirkt eine PET-Beschichtung von 20µm auch bei einer hohen Temperatur von 80°C als sehr gute Barriere.

7.3 Arbeitsschritt 3 (AS3) – Modelling

7.3.1 Vereinfachung der Daten für das Modelling in AS3

Dadurch dass, wie in Abschnitt 6.3.2 beschrieben, bei der Modellierung von Mehrschichtverbunden nur die Bremsschicht berücksichtigt wurde, reduziert sich in AS3 die Anzahl der in Tabelle 7-4 genannten Packstofftypen von 20 auf 11 (siehe Tabelle 7-11).

Tabelle 7-11: Einteilung der Verpackungen in Packstofftypen nach Vereinfachung der Daten für Modelling in AS3

Packstofftyp	Material	Abkürzung
Typ 1	Frischfaser & Holzschliff	FF
Typ 2	Recyclingfaser	RF
Typ 3	Polypropylen	PP
Typ 4	Polyethylen niederer Dichte	LDPE
Typ 5	Polyethylen hoher Dichte	HDPE
Typ 6	Polyethylenterephthalat	PET
Typ 7	Polystyrol	PS
Typ 8	Aluminium	Alu
Typ 13	Polyethylen	PE
Typ 19	Cellophan	Cellophan
Typ 21	Polyamid	PA

Durch diese Vorgehensweise reduziert sich zudem die Gesamtschichtdicke des Verpackungsmaterials bei den die Migration am stärksten bremsenden Schichten PET und PA auf 25% bei PET bzw. auf 20% bei PA. Bei allen anderen Verbunden wurde keine Reduktion der Gesamtschichtdicke vorgenommen.

7.3.2 Gewichtung der spezifischen Migration

Der Marktstudie konnten folgende für die Expositionsabschätzung in AS5 relevante Informationen entnommen werden:

- Wieviel Prozent aller Waren gehören zu einer Warengruppe?
  Z.B. wieviel Prozent aller im Rahmen der Marktstudie erfassten Waren gehören zu Warengruppe 9 „Brot und Backwaren“?
- Wieviel Prozent aller Waren einer Warengruppe gehören zu einer Warenuntergruppe?
  Z.B. wieviel Prozent aller Waren der Warengruppe 9 „Brot und Backwaren“ gehören zur Warenuntergruppe 28 „Brot“?
- Wieviel Prozent aller Waren einer bestimmten Warenuntergruppe sind in einer Packstoffkombination verpackt?

  Z.B wieviel Prozent aller Waren der Warenuntergruppe 28 sind in der Packstoffkombination Direktverpackung D1 aus Polypropylen (Typ 3) verpackt in Umverpackung U1 aus Recyclingfaser (Typ 2)?

Diese Informationen werden zur Gewichtung der spezifischen Migration benötigt und fließen somit in die Berechnung der Exposition ein.

Wie bereits erwähnt wird im Rahmen dieses Projektes die SM einer Leitsubstanz theoretisch abgeschätzt und als Konzentration der Leitsubstanz im Füllgut, bei dem Verzehr durch den Verbraucher, angegeben. Es ist bekannt, dass die Verbraucher nicht nur ein, sondern mehrere Typen von Füllgütern verzehren. Im Prinzip ist die SM, in jeder dieser Produkte, unterschiedlich. Folglich wird auch die Exposition des Verbrauchers abhängig, sowohl von seinen Einkaufs- und Verzehrmuster als auch von der statistischen Zusammensetzung der Angebote in dem Handel, sein. Deswegen sind die oben genannten Informationen sehr wichtig, um eine Gewichtung des Beitrages der spezifischen Migration SM aus jedem Typ von Verpackung zu ermitteln. Nur so ist eine Berechnung der tatsächlichen Exposition des Verbrauchers, mit Substanzen aus Altpapierverpackungen, möglich.

7.3.3 Übergang von Mineralöl aus einer Umverpackung auf Faltschachteln

Nachfolgend werden beispielhaft zwei Modelling-Beispiele vorgestellt.

Für das Modelling von Stoffübergängen aus einer Umverpackung (U) auf Faltschachteln (FS) wurde von einer Ausgangskonzentration (C_{P0}) von 3000 mg/kg Mineralöl im Umkarton ausgegangen. In diesem Umkarton werden 180 leere Faltschachteln aus Frischfasermaterial gelagert. Eine „worst case“-Abschätzung (12 Monate Lagerung bei Raumtemperatur) zeigte, dass durchschnittlich 22 mg Mineralöl/kg FS migrieren (0 – 1500 mg/kg FS, je nach Lage in der Umverpackung; siehe Abbildung 7-22).

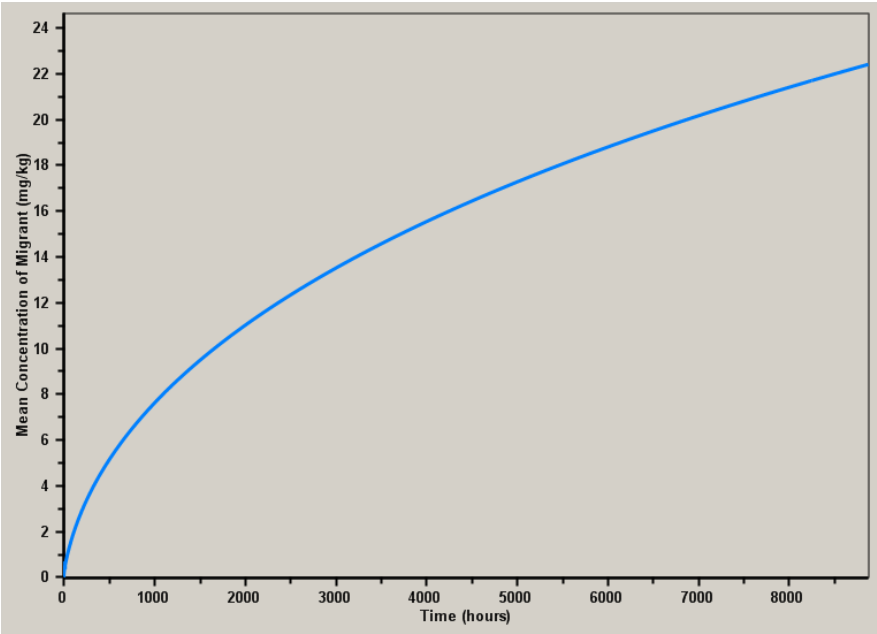

Abbildung 7-22: Mathematische Abschätzung: durchschnittliche Mineralöl-Konzentration in den Faltschachteln (FS) in der Umverpackung nach 1 Jahr bei Raumtemperatur

7.3.4 Übergang von Mineralöl aus einer Umverpackung auf Zerealien

Für das Modelling von Stoffübergängen aus einer Umverpackung auf Zerealien wurde von einer Ausgangskonzentration (C_{P0}) von 3000 mg/kg Mineralöl im Umkarton ausgegangen. Im Falle von 20 befüllten Faltschachteln (FS), die 12 Monate bei Raumtemperatur im U gelagert werden und die durch einen HDPE-Schlauchbeutel vom Füllgut getrennt sind, wurde ein Übergang von durchschnittlich 15,3 mg/kg Lebensmittel (15,0 –FS, 15,3 mg/kg Lebensmittel, je nach Vorkontamination der FS) nachgewiesen, wovon erfahrungsgemäß 12% MOAH sind (FABES-Erfahrungswert). Anhand dieses Modellings wurde gezeigt, dass die Vorkontamination einer Faltschachtel verhältnismäßig nur wenig zum Endgehalt an Mineralöl im Lebensmittel beiträgt.

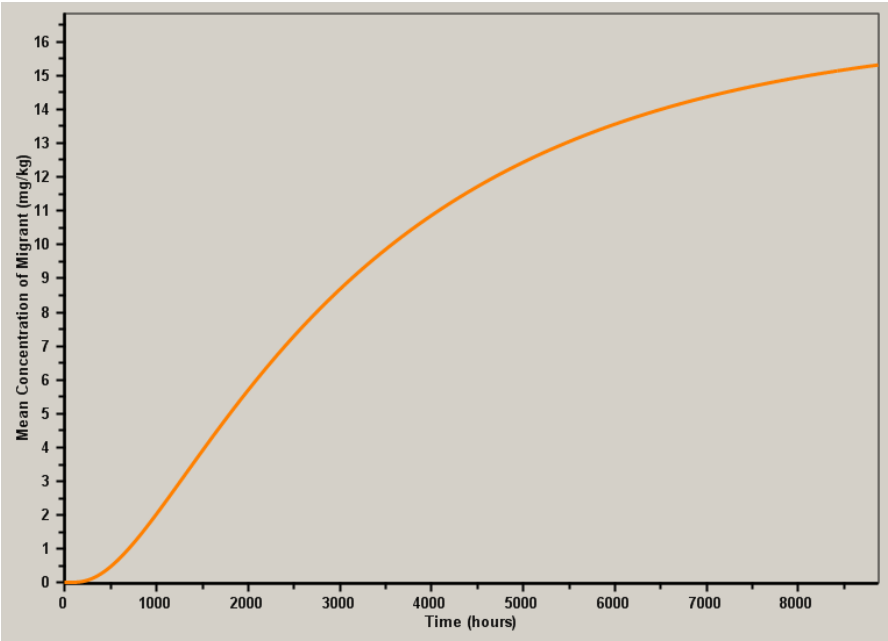

Abbildung 7-23: Mathematische Abschätzung: durchschnittliche Mineralöl-Konzentration in Zerealien im HDPE-Innenbeutel in den Faltschachteln (FS) in Umverpackung nach 1 Jahr bei Raumtemperatur

7.4 Arbeitsschritt 4 (AS4) - Validierung

7.4.1 Lagerversuche und Messung realer Lebensmittel

7.4.1.1 Wiederfindung

Die Ergebnisse der Wiederfindung der Alkane der Kettenlänge C12 bis C40 nach Anwendung der Clevenger-Methode (siehe 6.4.1.2) sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen. Bei einer Kettenlänge von C28 liegt die Wiederfindung noch bei 82,8 %. Dieser Bereich ist für die Erfassung der Migration von Altpapierkomponenten im Rahmen dieses Projektes ausreichend.

Tabelle 7-12: Wiederfindung von C12 bis C40 mit Clevenger-Methode.

Migrant	Retentionszeit [min]	Wiederfindung [%]
C12	10.314	92,5
C14	12.800	99,9
C16	14.627	94,4
C18	16.159	93,1
C20	17.519	91,2
C22	18.753	89,1
C24	19.884	89,1
C26	20.930	89,1
C28	21.897	82,8
C30	22.796	59,9
C32	23.655	23,1
C34	24.640	6,4
C36	25.883	1,8
C38	27.580	-
C40	29.971	-

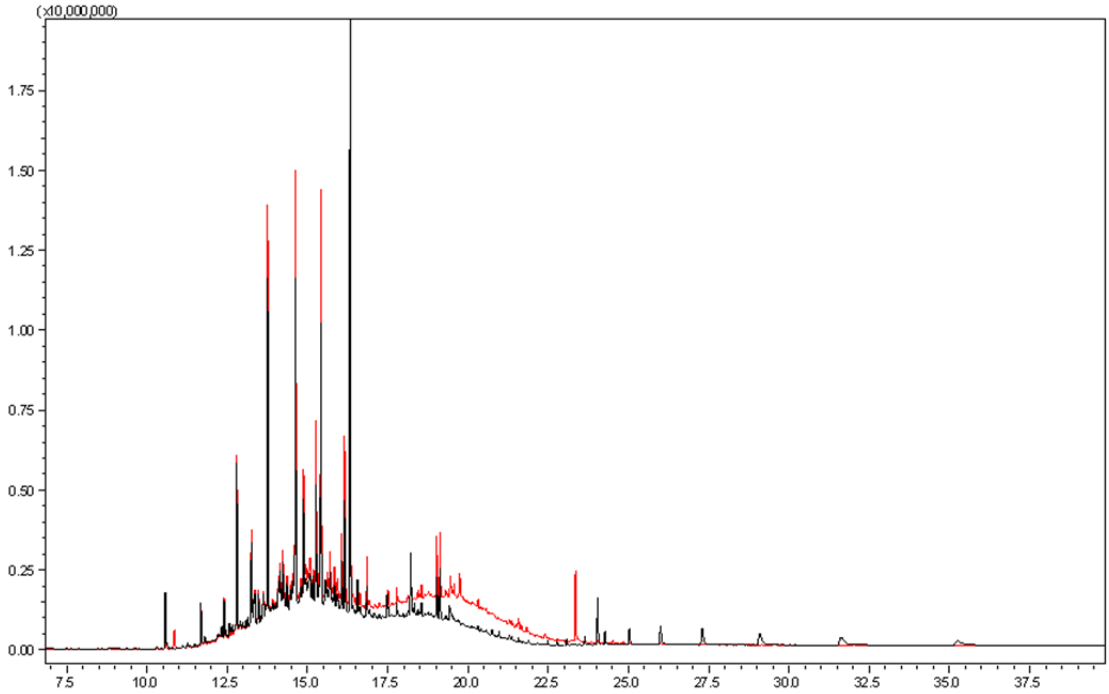

Abbildung 7-24 Wiederfindung Mineralöl mit Clevenger-Methode (Mineralöl direkt gemessen: rot, Wiederfindung nach Clevengern: schwarz).

Wie in Abbildung 7-24 graphisch gezeigt, wurde für das Mineralöl nach Anwendung der Clevenger-Methode eine Wiederfindung von 63% ermittelt.

7.4.1.2 Messung von Altpapierkomponenten in ausgewählten Lebensmittelproben

Tabelle 7-13: Ergebnisse Migration von DIPN und MOAH [µg/kg food] in Lebensmittel bei Raumtemperatur.

Verpackung	Lebensmittel	Lagerdauer [d] bei Raumtemperatur	Entnahme-ort in U1	DIPN [µg/kg food]	MOAH [µg/kg food]
Frischfaser-Faltschachtel	Grieß	147	hinten	512	
		469	hinten	703	
Frischfaser-Papierbeutel	Weizenmehl	141	hinten rechts Rand	264	
		463	hinten	441	
Recycling-Karton-Faltschachtel	Backmischung	189	Rand	133	
mit Frischfaser-Papierbeutel		434	Rand	148	
(PE-beschichtet)					
Frischfaser-Faltschachtel	Semmelbrösel	179	Rand	85	1712
mit mineralölhaltiger Druckfarbe		424	Rand	186	2162
		424	nicht in U1	104	1085
Recycling-Karton-Faltschachtel	Semmelbrösel	166	Mitte	359	
(unbedruckt)		166	Rand	428	80
		411	Mitte	323	
		411	Rand	326	110
		411	nicht in U1	369	
Frischfaser-Faltschachtel	Croutons	161	Mitte	257	6888
mit mineralölhaltiger Druckfarbe		406	Mitte	179	5660
		406	Rand	571	7711
		406	nicht in U1	64	6453
Recycling-Karton-Faltschachtel	Croutons	161	Mitte	242	70
(unbedruckt) mit PP-Innenbeutel		406	Mitte	744	70
		406	Rand	751	100
		406	nicht in U1	828	40

Tabelle 7-13 zeigt die Ergebnisse der Migration von DIPN und MOAH in ausgewählten Lebensmitteln in [µg/kg] Lebensmittel. In den Blanko-Lebensmitteln, die noch keinen Kontakt mit der Verpackung hatten, konnte bereits DIPN nachgewiesen werden. Dieser Wert ist in der oben aufgeführten Tabelle bereits vom Migrationswert abgezogen.

7.4.2 Tenax-Migrationen mit Verpackungen von den Projektteammitgliedern

Tabelle 7-14: Ergebnisse Migration von DIPN und MOAH [µg/kg food] in Tenax, 10d bei 40°C.

Verpackung	für Lebensmittel	10d, 40°C Ansatz in Zelle	DIPN [µg/kg food]	MOAH [µg/kg food]
Frischfaser-Faltschachtel	Semmelbrösel	D1	< 1,00	1687
mit mineralölhaltiger Druckfarbe		D1 und U1	9	1442
Recycling-Karton-Faltschachtel	Semmelbrösel	D1	263	772
(unbedruckt)		D1 und U1	381	1060

Tabelle 7-14 zeigt die Ergebnisse der Migration von DIPN und MOAH in Tenax (Migrationszelle 10d, 40°C; Migrationsansatz mit D1 und Kombination D1 und U1) in [µg/kg] Lebensmittel. Eine weitere Bewertung der Messwerte erfolgt im Endbericht.

7.4.3 Vergleich von mathematisch berechneten Konzentrationen mit Daten aus experimentell ermittelten Konzentrationen im Lebensmittel und im Tenax-Migrat

Mit Hilfe der ermittelten Daten wurden bereits einige mathematische Abschätzungen durchgeführt und die Ergebnisse mit real in Lebensmitteln bzw. in Lebensmittelsimulanzien gemessenen Konzentrationen verglichen und somit Validierungsergebnisse erhalten.

Das mathematische Modelling wurde auf Basis der Messungen mit den Proben der Projektpartner durchgeführt. Für diese Proben waren alle zum Modelling notwendigen Eingabedaten bekannt. Zur Validierung wurden die im Labor ermittelten Messwerte verwendet.

Die Grundlagen des hier verwendeten Modellings von Papier und Karton sind in der Publikation von Hauder et al. [6] beschrieben. Um aus Verbrauchersicht auf der sicheren Seite zu sein sollten die gemodellten Werte stets im Bereich der gemessenen Werte liegen oder diese überschätzen. Deshalb wurde im Falle der Validierungsauswertung als worst case von einer guten Löslichkeit der Migranten im Lebensmittel und im Tenax ausgegangen (resultierend in einem Verteilungskoeffizienten von 1).

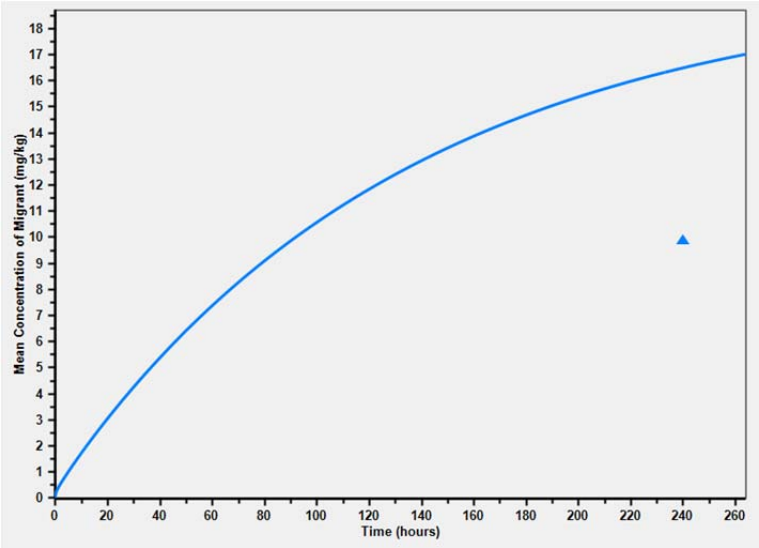

Abbildung 7-25: Vergleich Modelling (Kurve) der Migration von DIPN aus einem unbedruckten Recyclingfaser-Karton (D1) in Tenax mit dem Messwert (Punkt) nach 10d bei 40°C.

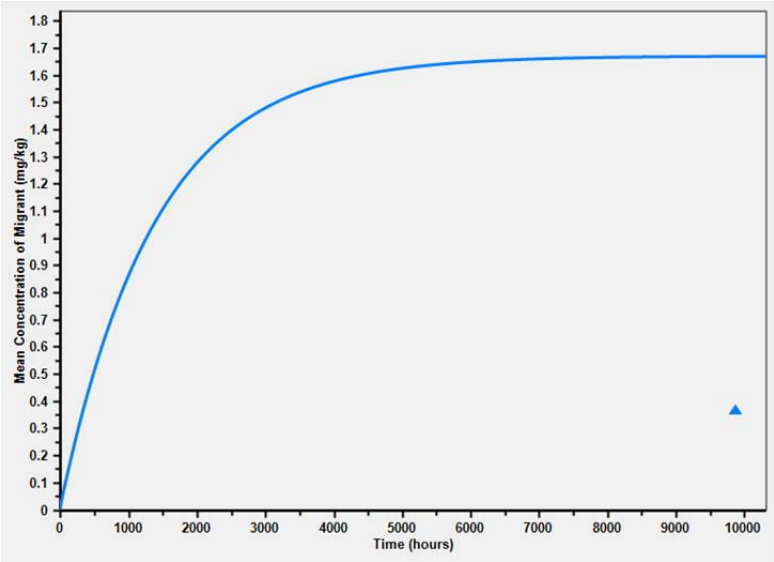

Abbildung 7-26: Vergleich Modelling (Kurve) der Migration von DIPN aus einem unbedruckten Recyclingfaser-Karton (D1) in Semmelbrösel mit dem Messwert (Punkt) nach 411d bei 25°C.

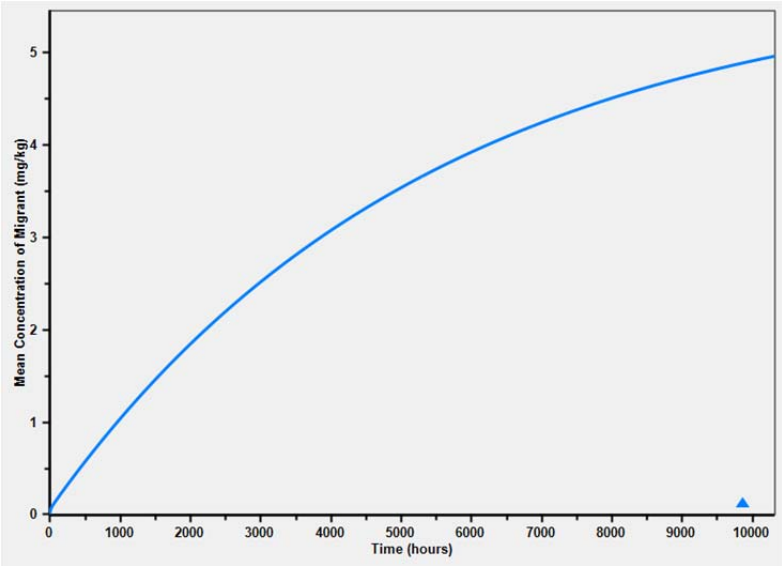

Abbildung 7-27: Vergleich Modelling (Kurve) der Migration von MOAH aus einem unbedruckten Recyclingfaser-Karton (D1) in Semmelbrösel mit dem Messwert (Punkt) nach 411d bei 25°C.

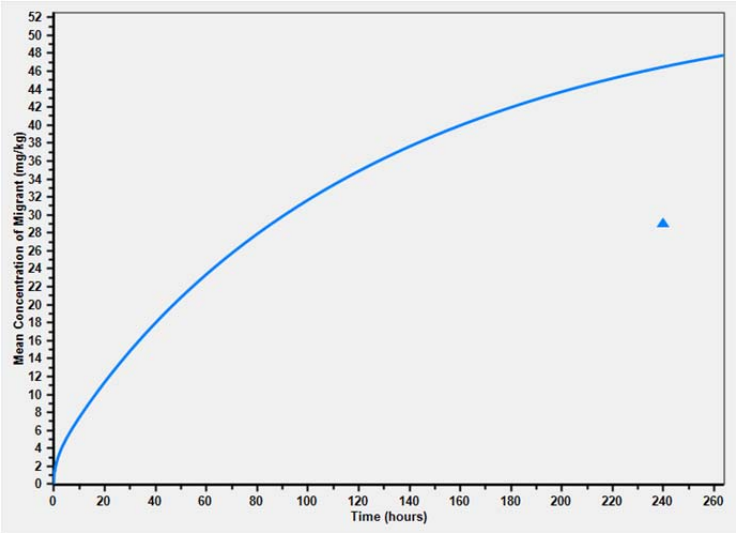

Abbildung 7-28: Vergleich Modelling (Kurve) der Migration von MOAH aus einem unbedruckten Recyclingfaser-Karton (D1) in Tenax mit dem Messwert (Punkt) nach 10d bei 40°C.

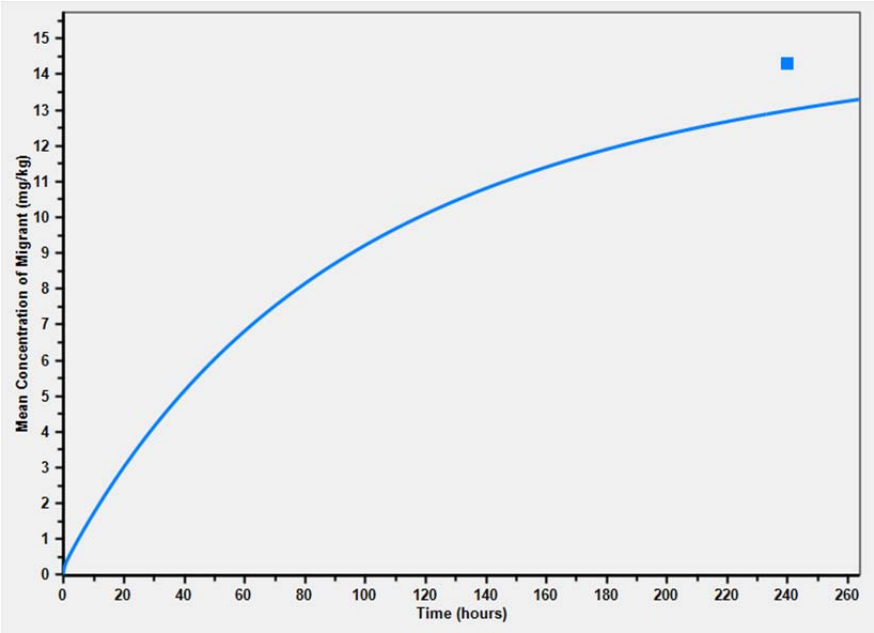

Abbildung 7-29: Vergleich Modelling (Kurve) der Migration von DIPN aus einem unbedruckten Recyclingfaser-Karton (D1) plus der Recyclingfaser-Umverpackung (U1) in Tenax mit dem Messwert (Punkt) nach 10d bei 40°C.

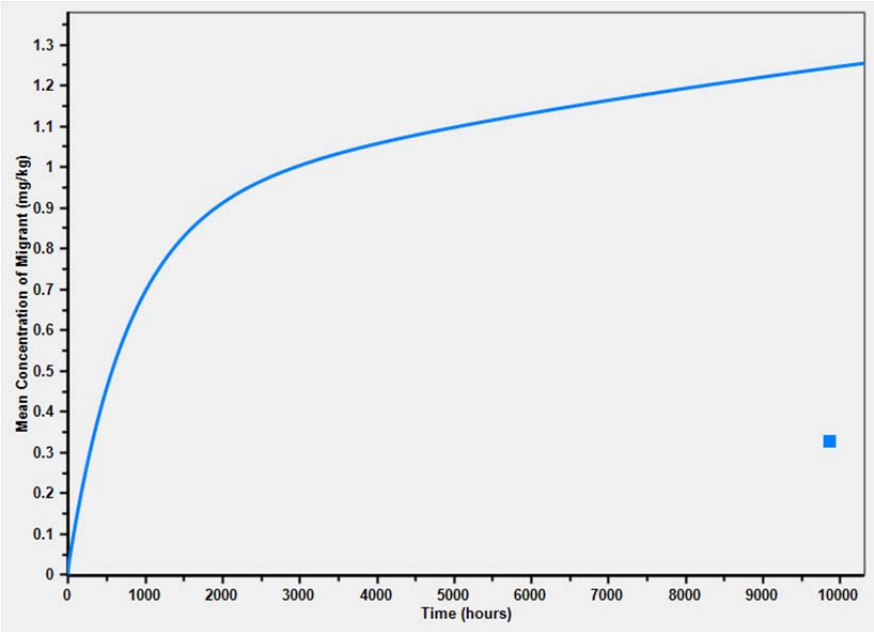

Abbildung 7-30: Vergleich Modelling (Kurve) der Migration von DIPN aus einem unbedruckten Recyclingfaser-Karton (D1) plus der Recyclingfaser-Umverpackung (U1) in Semmelbrösel mit dem Messwert (Punkt) nach 411d bei 25°C.

Abbildung 7-25 bis Abbildung 7-30 zeigen, dass die in diesem Projekt gewählte Vorgehensweise für die mathematische Abschätzung der Migration von Altpapierkomponenten in Lebensmittel durchaus Ergebnisse liefert, die in einem guten Verhältnis mit der realen Migration stehen.

7.4.4 Verdampfungsversuche

Die durchgeführten Verdampfungsversuche ergaben folgende Ergebnisse:

DIPN in der Direktverpackung (D1) zeigten: nach 42 Tagen eine Abnahme von 16%,

DIPN in der Umverpackung (U1) zeigten: nach 42 Tagen eine Abnahme von 28%.

MOAH in der Direktverpackung (D1) zeigten: nach 42 Tagen eine Abnahme von 5%,

MOAH in der Umverpackung (U1) zeigten: nach 42 Tagen eine Abnahme von 10%.

Die höheren Verdampfungswerte in der Umverpackung sind bedingt durch die „lockerere“ Wellpappen-Mittelschicht und durch deren deutlich größere Oberfläche.

7.5 Arbeitsschritt 5 (AS5) – Zusammenfassung und Exposition

In AS5 wurden zunächst Verzehrsdaten aus der BVS II gesammelt, sowie Informationen zum Körpergewicht der Bevölkerung in Abhängigkeit von Alter und Geschlecht dem Mikrozensus entnommen.

7.5.1 Informationen zu Verzehrsmengen

In den nachfolgenden Tabellen sind die Verzehrsmengen für die für das Projekt besonders relevanten Warengruppe 9, 10 und 19 gelistet.

Tabelle 7-15: Verzehrsmengen für Warengruppe 9, 10 und 19 (Männer).

				Männer: Verzehr in [g/Person und Tag] nach Altergruppen [Jahre]					
Waren-gruppe	Bezeichnung	Warenunter-gruppe	Bezeichnung	13-14	15-18	19-24	25-50	51-64	>64
9	Brot und Backwaren	28	Weißbrot	12,1	17,8	35,6	26,8	19,4	18,3
		29	Graubrot	29,9	50,6	75,3	68,3	89,5	89,9
		30	Knäckebrot	0,0	1,0	0,9	0,1	0,5	0,5
		31	Kleingebäck	87,5	43,4	39,3	48,1	37,5	39,7
		32	Feine Backwaren	94,6	55,0	45,4	52,7	49,3	49,5
		33	Dauerbackwaren	1,7	2,1	11,9	6,7	5,2	7,2
			Summe:	**225,8**	**169,9**	**208,4**	**202,7**	**201,4**	**205,1**

				Männer: Verzehr in [g/Person und Tag] nach Altergruppen [Jahre]					
Waren-gruppe	Bezeichnung	Warenunter-gruppe	Bezeichnung	13-14	15-18	19-24	25-50	51-64	>64
10	Nährmittel	34	Weizenmehl	0,3	0,1	0,2	0,2	0,3	0,4
		35	Reis	13,2	15,4	19,6	14,8	11,6	8,4
		36	Getreidekörner	0,0	0,0	0,0	1,9	0,2	1,4
		37	Sonst. Getreideerzeugnisse	0,0	1,6	3,9	3,0	6,9	8,0
		38	Teigwaren	52,7	85,5	110,2	57,4	45,5	45,9
		39	Nährmittel	7,4	10,4	29,2	10,3	8,4	11,3
			Summe:	**73,6**	**113,0**	**163,1**	**87,6**	**72,9**	**75,4**

				Männer: Verzehr in [g/Person und Tag] nach Altergruppen [Jahre]					
Waren-gruppe	Bezeichnung	Warenunter-gruppe	Bezeichnung	13-14	15-18	19-24	25-50	51-64	>64
19	Süßwaren	73	Kakaoerzeugnisse	0,5	2,8	0,0	0,7	0,3	0,0
		74	Schokoladen und -erzeugnisse	1,4	11,5	8,1	11,3	3,4	2,7
		75	Zuckerwaren	1,0	2,0	4,6	2,2	0,0	1,3
		76	Speiseeis	7,9	1,4	9,0	5,2	5,7	4,1
		77	Honig	0,4	5,2	6,4	3,2	2,2	6,2
		78	Sonst. Süßer Brotaufstrich	2,9	2,2	6,8	4,0	0,3	0,9
			Summe:	**14,1**	**25,1**	**34,9**	**26,6**	**11,9**	**15,2**

Tabelle 7-16: Verzehrsmengen für Warengruppe 9, 10 und 19 (Frauen).

				Frauen: Verzehr in [g/Person und Tag] nach Altergruppen [Jahre]					
Waren-gruppe	Bezeichnung	Warenunter-gruppe	Bezeichnung	13-14	15-18	19-24	25-50	51-64	>64
9	Brot und Backwaren	28	Weißbrot	16,5	21,8	23,9	19,1	15,9	18,0
		29	Graubrot	28,1	38,1	43,3	49,4	69,3	62,7
		30	Knäckebrot	0,0	0,9	2,0	0,6	1,3	2,1
		31	Kleingebäck	36,7	37,8	34,7	32,5	24,8	20,9
		32	Feine Backwaren	36,6	47,6	37,9	45,2	46,3	55,9
		33	Dauerbackwaren	2,0	20,2	13,8	9,5	6,3	6,0
			Summe:	**119,9**	**166,4**	**155,6**	**156,3**	**163,9**	**165,6**

				Frauen: Verzehr in [g/Person und Tag] nach Altergruppen [Jahre]					
Waren-gruppe	Bezeichnung	Warenunter-gruppe	Bezeichnung	13-14	15-18	19-24	25-50	51-64	>64
10	Nährmittel	34	Weizenmehl	0,1	0,0	0,1	0,7	0,6	0,5
		35	Reis	42,1	18,7	14,7	14,1	13,0	7,1
		36	Getreidekörner	0,0	0,0	3,2	0,3	0,5	2,4
		37	Sonst. Getreideerzeugnisse	0,0	3,8	1,2	2,2	2,7	5,3
		38	Teigwaren	102,5	41,6	59,3	45,2	30,5	30,9
		39	Nährmittel	26,9	7,8	15,3	8,5	8,9	7,0
			Summe:	**171,6**	**71,9**	**93,8**	**71,0**	**56,2**	**53,2**

				Frauen: Verzehr in [g/Person und Tag] nach Altergruppen [Jahre]					
Waren-gruppe	Bezeichnung	Warenunter-gruppe	Bezeichnung	13-14	15-18	19-24	25-50	51-64	>64
19	Süßwaren	73	Kakaoerzeugnisse	0,3	1,4	2,2	0,5	0,3	0,1
		74	Schokoladen und -erzeugnisse	7,9	22,6	14,0	6,4	4,6	3,4
		75	Zuckerwaren	0,3	9,6	4,6	3,3	0,9	0,8
		76	Speiseeis	3,6	8,5	9,0	6,9	4,5	6,1
		77	Honig	2,3	1,6	1,3	2,1	3,4	4,3
		78	Sonst. Süßer Brotaufstrich	6,6	9,9	2,5	2,3	0,2	0,1
			Summe:	**21,0**	**53,6**	**33,6**	**21,5**	**13,9**	**14,8**

Wie in Abschnitt 7.1.1.1 beschrieben wurde die Warenuntergruppe 31 wurde auf die Warenuntergruppen 28 und 30 aufgeteilt, so dass bei der Auswertung in AS5 auch die Verzehrsdaten entsprechend angepasst wurden. WUG 28 und 29 wurden zusammengefasst, so dass die Verzehrsmengen für AS5 der beiden Untergruppen addiert wurden.

7.5.2 Informationen zum Körpergewicht der Bevölkerung

Abbildung 7-31 zeigt das Körpergewicht der deutschen Bevölkerung in Abhängigkeit von Alter und Geschlecht.

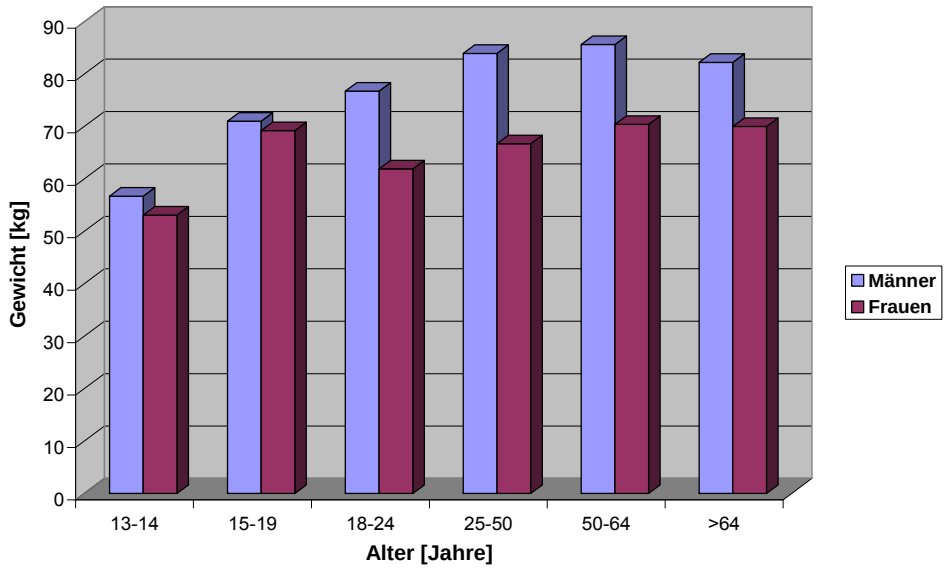

Abbildung 7-31: Körpergewicht der Bevölkerung (Mikrozensus, Deutschland, Jahr 2009).

Frauen wiegen besonders im Alter zwischen 18 und 50 Jahren weniger als Männer.

In Tabelle 7-17 sind die Daten zum Körpergewicht tabellarisch zusammenfasst.

Tabelle 7-18: Durchschnittliches Körpergewicht, <BW>, für Männer - Mikrozensus „Fragen der Gesundheit“ Statistisches Bundesamt, Zweigstelle Bonn, 2009.

Durchschnittliches Körpergewicht			
Jahr:	2009		
Geschlecht:	Männlich		
Originalwerte aus Mirkozensus			
Alter	Gewicht, BW, (Kg)	Alter	Durchschnittliches Gewicht, <BW>, (Kg)
13 bis unter 14 Jahre	53,5	13-14	56,7
14 bis unter 15 Jahre	59,9		
15 bis unter 16 Jahre	65,8	15-19	71,0
16 bis unter 17 Jahre	69,8		
17 bis unter 18 Jahre	72,9		
18 bis unter 20 Jahre	75,5	18-24	76,8
20 bis unter 25 Jahre	78		
25 bis unter 30 Jahre	80,7	25-50	83,9
30 bis unter 35 Jahre	83,4		
35 bis unter 40 Jahre	84,8		
40 bis unter 45 Jahre	85,1		
45 bis unter 50 Jahre	85,7		
50 bis unter 55 Jahre	85,8	50-64	85,6
55 bis unter 60 Jahre	85,9		
60 bis unter 65 Jahre	85,2		
65 bis unter 70 Jahre	84,4	>64	82,2
70 bis unter 75 Jahre	83,3		
75 Jahre unb älter	79		

Tabelle 7-19: Durchschnittliches Körpergewicht, <BW>, für Frauen - Mikrozensus „Fragen der Gesundheit“ Statistisches Bundesamt, Zweigstelle Bonn, 2009.

Durchschnittliches Körpergewicht			
Jahr:	2009		
Geschlecht:	Weiblich		
Originalwerte aus Mirkozensus			
Alter	Gewicht, BW, (Kg)	Alter	Durchschnittliches Gewicht, <BW>, (Kg)
13 bis unter 14 Jahre	51,2	13-14	53,1
14 bis unter 15 Jahre	55		
15 bis unter 16 Jahre	56,9	15-19	59,2
16 bis unter 17 Jahre	58,8		
17 bis unter 18 Jahre	60		
18 bis unter 20 Jahre	61,1	18-24	61,9
20 bis unter 25 Jahre	62,6		
25 bis unter 30 Jahre	64,4	25-50	66,7
30 bis unter 35 Jahre	65,8		
35 bis unter 40 Jahre	67,1		
40 bis unter 45 Jahre	67,7		
45 bis unter 50 Jahre	68,5		
50 bis unter 55 Jahre	69,4	50-64	70,4
55 bis unter 60 Jahre	70,7		
60 bis unter 65 Jahre	71		
65 bis unter 70 Jahre	71,2	>64	70,0
70 bis unter 75 Jahre	71,3		
75 Jahre und älter	67,4		

7.5.3 Informationen zum Einkaufsverhalten für Brot und Feinen Backwaren

Anhand der in der Produktgruppe WUG 32 „Feine Backwaren“ erfassten Lebensmittel wie beispielsweise Fertigkuchen, Tortenböden oder Lebkuchen wurde ein Anteil von 65% verpackter Produkte angenommen.

Aus Studien aus dem Jahr 2004 bis 2013 konnte abgeleitet werden, dass der Anteil der verpackten Produkte in der WUG 28 „Brot“ zwischen 45 und 60% lag. Auf Grundlage dieser Daten wurde ein Mittelwert von 50% verpackter Produkte angenommen.

7.5.4 Berechnung der Einzelexpositionen und der Gesamtexposition

Wie bereits in Kapitel 3 erwähnt wird die Exposition eines Verbrauchers mit Substanzen, die aus Verpackungen in ein Lebensmittel migrieren, mit der - relativ einfachen – Gleichung 3 -1 berechnet. Die Eingabedaten für diese Gleichung sind SM-, Lebensmittelverzehr- (FC’s) bzw. Körpergewichtswerte (BW’s) für die verschiedenen Geschlechts- und Altersgruppen der Verbraucher. Die Verteilungen der SM-Werte für die Leitsubstanzen DIPN und MOAH wurden für die Warengruppen 9 (Brot und Backwaren), 10 (Nährmittel) und 19 (Süßwaren) in aufwändiger Feld- Labor- und Rechenarbeit in Rahmen dieses Projektes ermittelt. Ein wichtiger Aspekt für die Berechnung der Expositionen ist die Tatsache, dass in dem gesamten Angebotskorb, der untersucht wurde, die einzelnen Verpackungstypen nicht gleich häufig zu finden sind. Das bedeutet, dass die SM-Werte für die einzelnen Verpackungstypen gewichtet werden müssen, so wie unter Punkt 7.3.2 präsentiert. Diese Gewichtungen, die alle kleiner sind als 100%, werden auch bei der Berechnung der Expositionen berücksichtigt. So wird sichergestellt, dass vom potenziellen Maximalwert der SM aus einem Verpackungstyp nur ein Teil (der dem Anteil dieses Verpackungstyps in der Gesamtmenge der Verpackungen entspricht) für die Expositionsberechnung im Betracht genommen wird.

Anhand der Daten aus den Tabellen 7-15 bis 7-18 kann man auch Verteilungen für die FC‘s und BW’s generieren. Die Grundlage für solch ein handeln ist die Tatsache, dass die Daten aus diesen Tabellen eigentlich Mittelwerte sind, die aus einer Vielzahl aus ermittelten Einzelwerten berechnet wurden. Obwohl diese Einzelwerte nicht bekannt sind, kann man in einer 1. Näherung annehmen, dass sich diese Werte mit einer einfachen Normalverteilung in einem maximal +/- 10 % Bereich um das entsprechende Mittelwert gruppieren. Folglich wurden solche FC- und BW-Verteilungen sowohl für jede Geschlechts- und Altersgruppe als auch für die entsprechenden Verzehrsmengen ermittelt. Mit den so ermittelten SM, FC und BW-Verteilungen kann nun Gleichung 3-1 stochastisch berechnet werden, in dem man erneut das Programm GoldSim dafür einsetzt. Für jedes Verpackung-Lebensmittel-System wird solch ein GoldSim-Schema generiert, um anschließend durch ein 2500x Monte-Carlo-Sampling die Verteilung der Expositionen zu berechnen.

So wird für DIPN und MOAH für jeweils 13 Wahrenuntergruppen (WUG‘s) die Einzelexposition des Verbrauchers (z.B. die Gruppe der Männer im Alter zwischen 50 und 64 Jahren, M-50-64) mit diesen zwei Leitsubstanzen berechnet. Für jede WUG ist die Komplexität der GoldSim-Schemen und Berechnungen von der Anzahl der Verpackungstypen, in denen das Lebensmittel der WUG verpackt werden kann, abhängig. So gibt es für die WUG 37 (Sonst. Getreideerzeugnisse) SM-Beiträge von 13 unterschiedlichen Typen von Verpackungen und das GoldSim-Schema für die Expositionsberechnung für WUG 37 ist ziemlich komplex, siehe Abbildung 7-25.

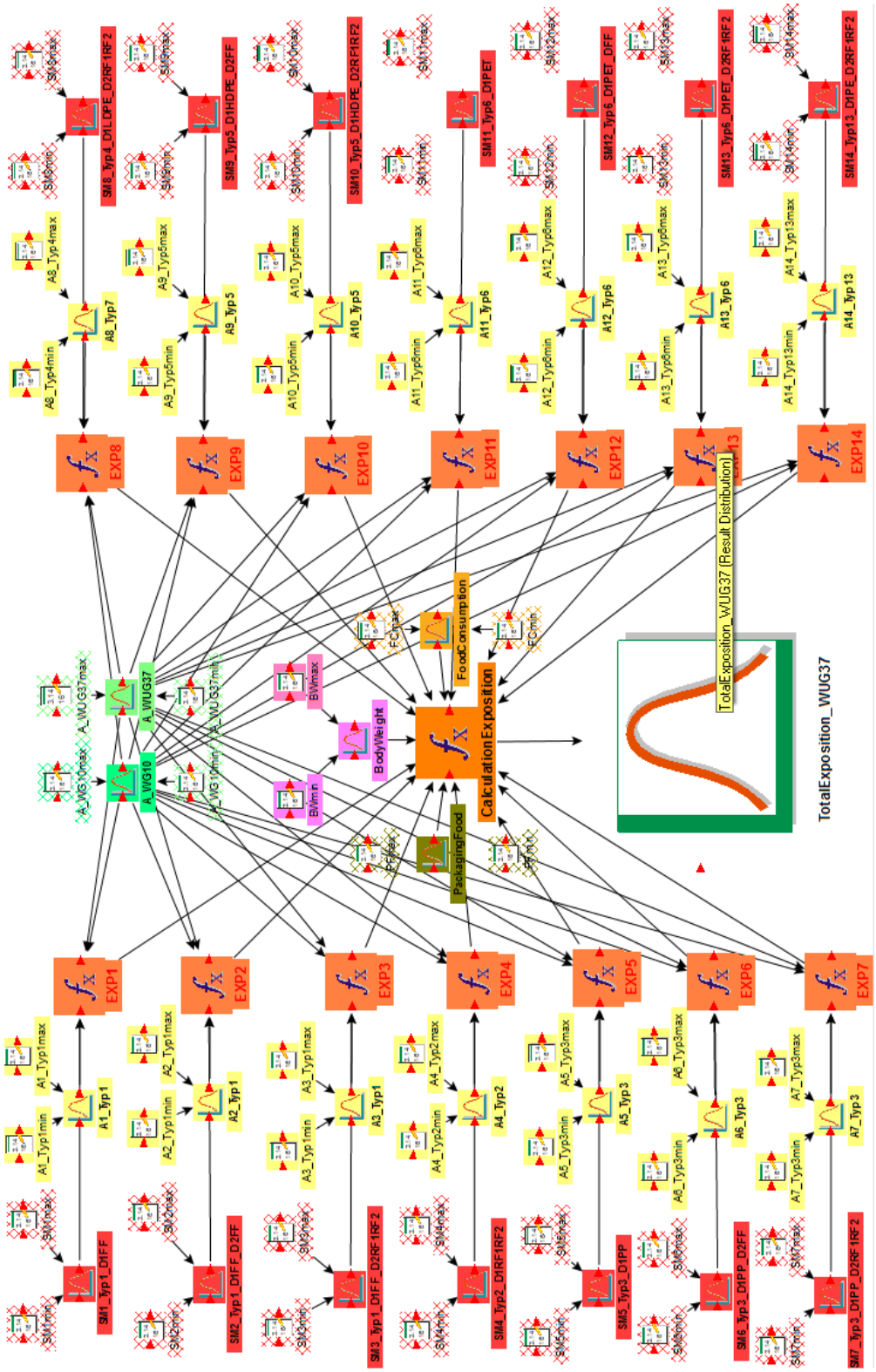

Abbildung 7-32: GoldSim-Schema für die Monte-Carlo Berechnung der Exposition mit DIPN oder MOAH, die in Lebensmittel der WUG 37 (sonst. Getreideerzeugnisse) migrieren.

Andererseits gibt es z.B. für die WUG 34 (Weizenmehl) nur einen SM-Beitrag – es gibt nur einen Typ von Verpackungen für dieses Lebensmittel – was als Folge hat, dass das GoldSim-Schema für diese Expositionsberechnung relativ einfach ist, (siehe Abbildung 7-33).

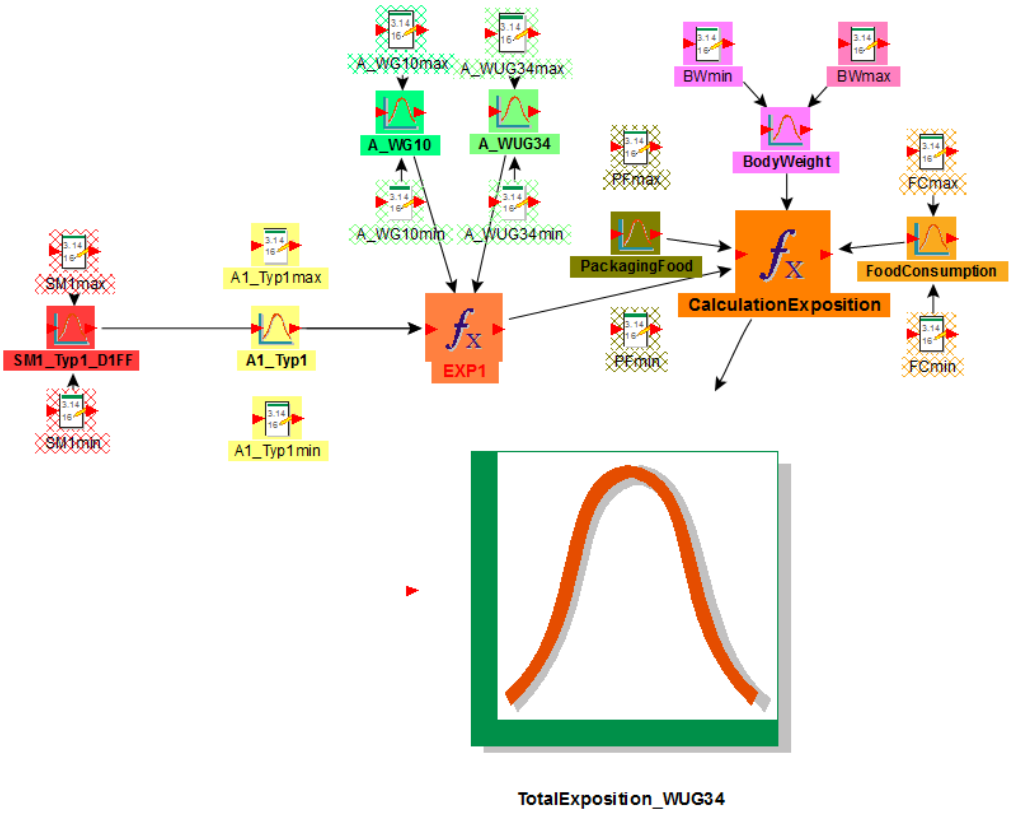

Abbildung 7-33: GoldSim-Schema für die Monte-Carlo Berechnung der Exposition mit DIPN oder MOAH, die in Lebensmittel der WUG 34 (Weizenmehl) migrieren.

Mit jedem dieser GoldSim-Schemen wird durch ein 2500-faches Monte-Carlo-Sampling der Eingabeverteilungen die Einzelexposition der WUG's ermittelt und mit Hilfe der Software @Risk4.5 in einem Balkendiagramm und einer Verteilungskurve dargestellt. In Abbildung 7-34 und Abbildung 7-35 werden solche Ergebnisse für F-50-65 und die Migranten DIPN bzw. MOAH aus WUG 37 (sonst. Getreideerzeugnisse) präsentiert. Diese WUG ist eine der Untergruppen mit den meisten Verpackungstypen und auch der Verzehr dieser sonstigen Getreideerzeugnisse (WUG 37) ist relativ hoch. Folglich sind auch die Einzelexpositionen, die von dieser WUG resultieren, relativ hoch. Im Falle der WUG 34 (Weizenmehl), wo es nur einen einzigen Typ von Verpackung gibt und auch der Verzehr relativ gering ist, ist auch die Einzelexposition deutlich geringer, vergleiche z.B. Abbildung 7-35 mit Abbildung 7-36.

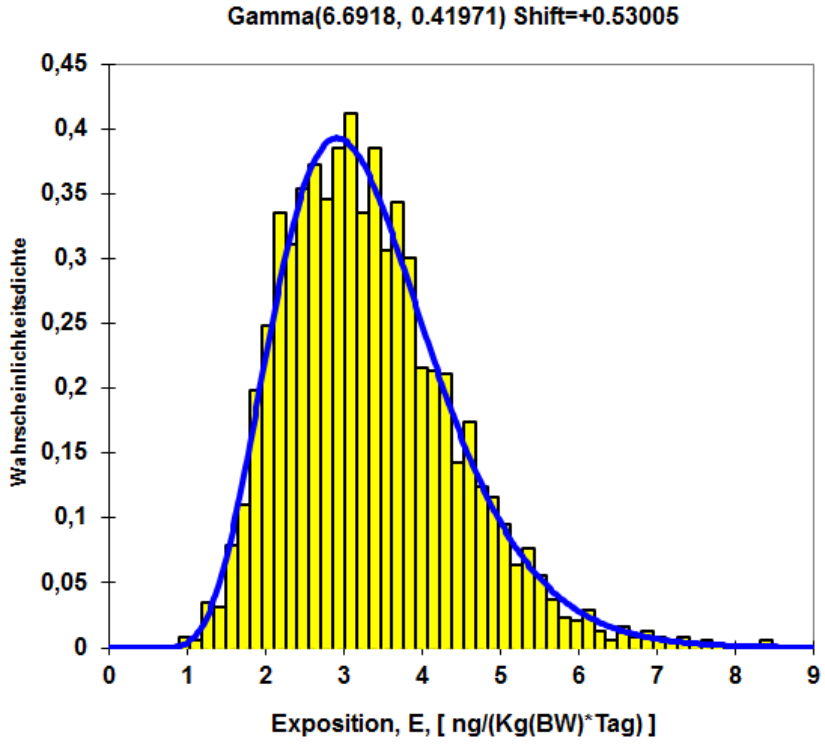

Abbildung 7-34: Einzelexposition von Frauen im Alter zwischen 50 und 64 Jahren mit DIPN aus WUG 37 (sonst. Getreideerzeugnisse).

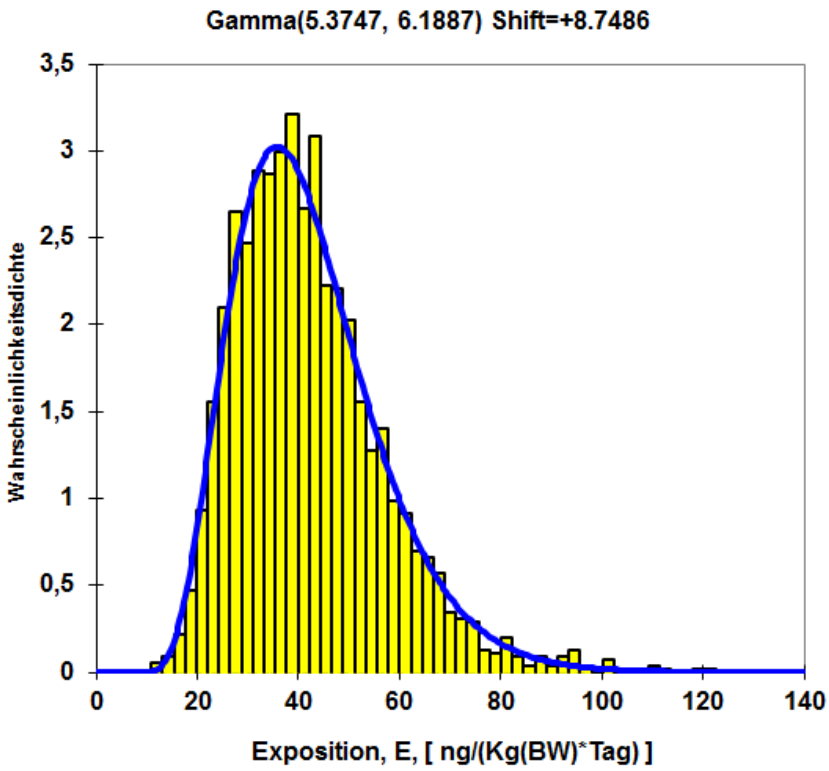

Abbildung 7-35: Einzelexposition von Frauen im Alter zwischen 50 und 64 Jahren mit MOAH aus WUG 37 (sonst. Getreideerzeugnisse).

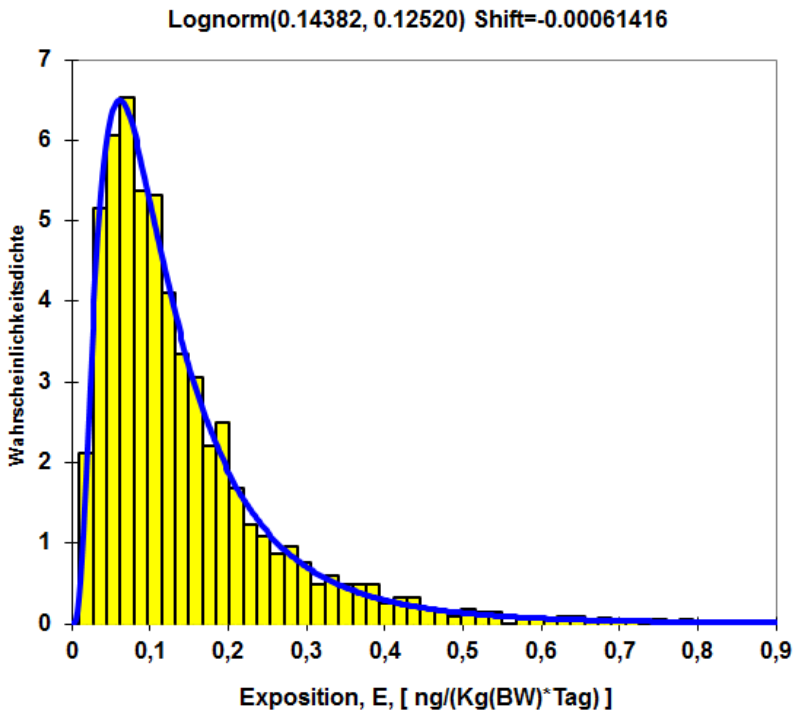

Abbildung 7-36: Einzelexposition von Frauen im Alter zwischen 50 und 64 Jahren mit MOAH aus WUG 34 (Weizenmehl).

Insgesamt bestehen sowohl für DIPN als auch für MOAH die 13 Einzelexpositionsszenarien der WUG's aus 76 Beiträgen der verschiedenen Verpackungstypen jeder WUG.

Um die Gesamtexposition der Verbraucher mit den Leitsubstanzen DIPN bzw. MOAH zu ermitteln muss jetzt nur noch ein Schritt gemacht werden, nämlich die Einzelexpositionen der WUG's müssen stochastisch addiert werden. Mit Hilfe eines GoldSim-Schemas kann dies realisiert werden, indem man z.B. ein 2500-mal Monte-Carlo-Sampling aus den Expositionsverteilungen der WUG's vornimmt, siehe Abbildung 7-37 . Die Ergebnisse der Gesamtexpositionen mit DIPN und MOAH für Frauen und Männer zwischen 18 und 24 bzw. 50 und 64 Jahren sind in Abbildung 7-38 bis Abbildung 7-39 präsentiert.

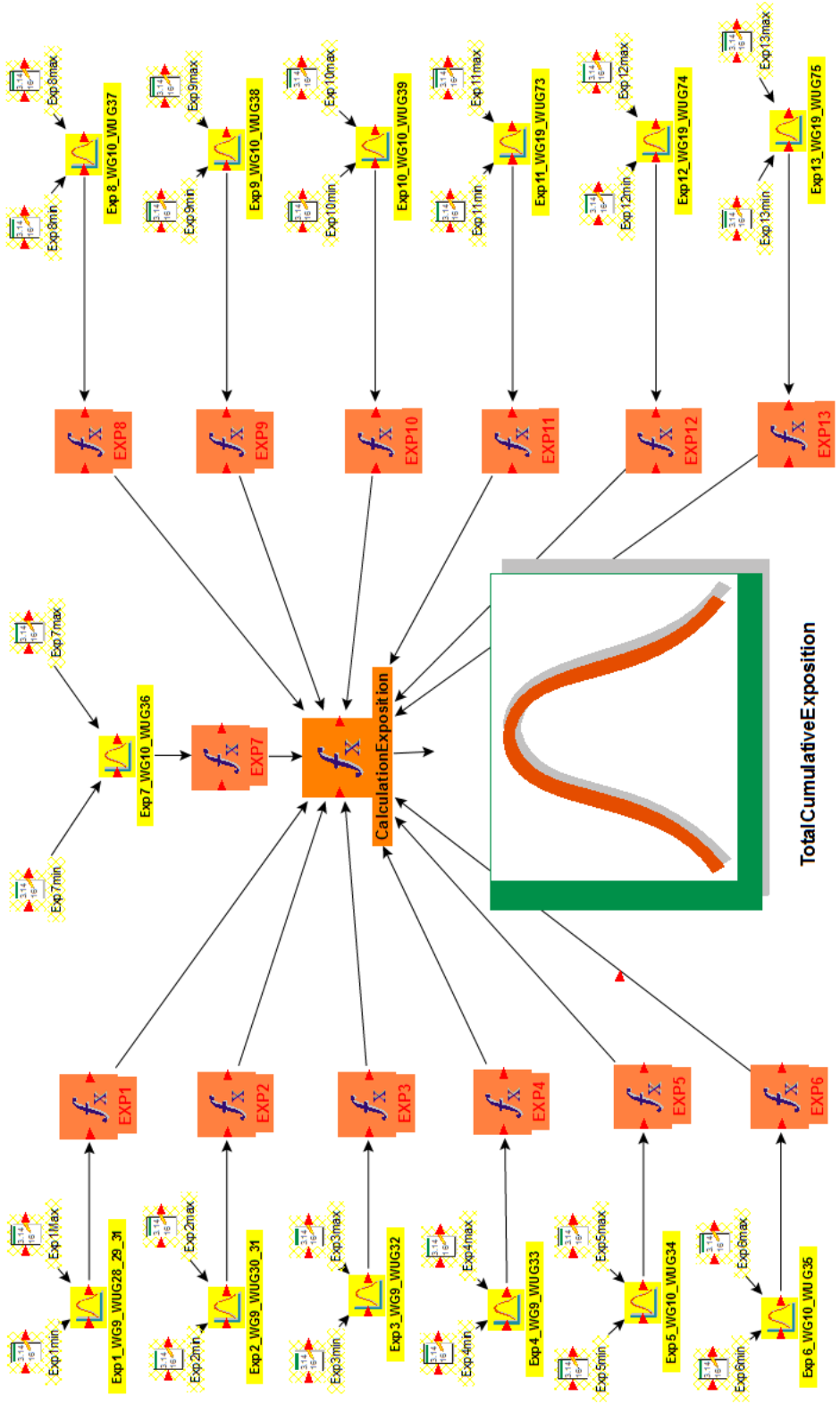

Abbildung 7-37: GoldSim-Schema für die stochastische Berechnung der Gesamtexposition von verschiedenen Geschlechts- und Altersgruppen mit DIPN und MOAH.

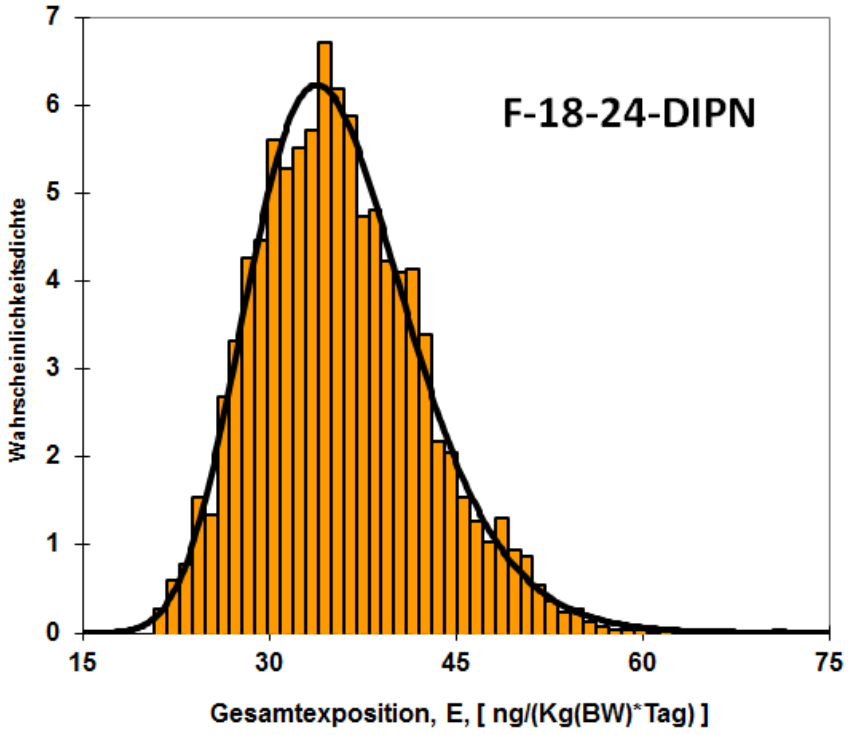

Abbildung 7-38: Gesamtexposition von Frauen im Alter zwischen 18 und 24 Jahren mit DIPN

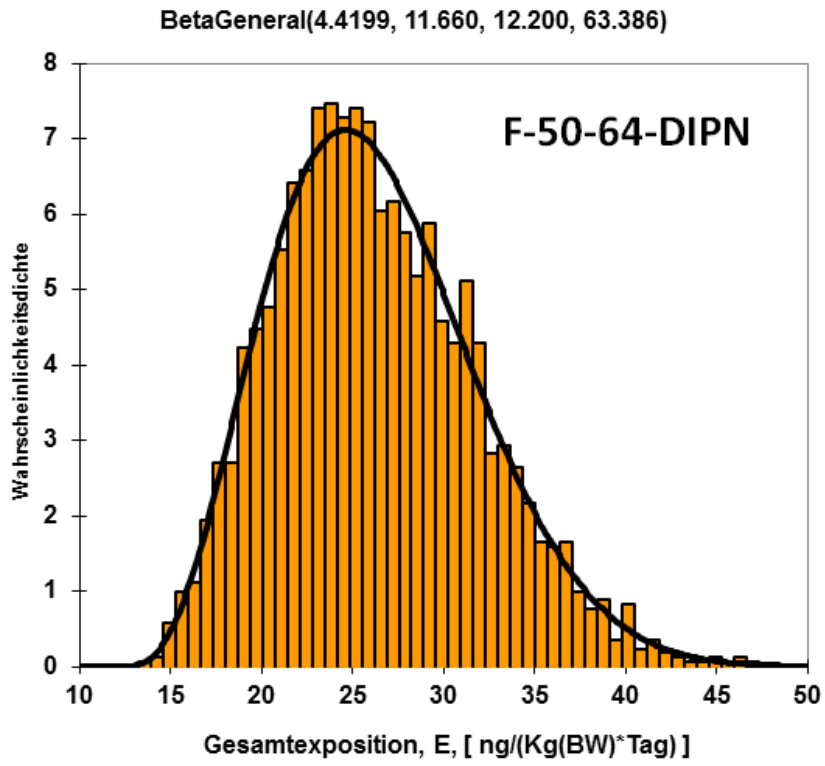

Abbildung 7-39: Gesamtexposition von Frauen im Alter zwischen 50 und 64 Jahren mit DIPN

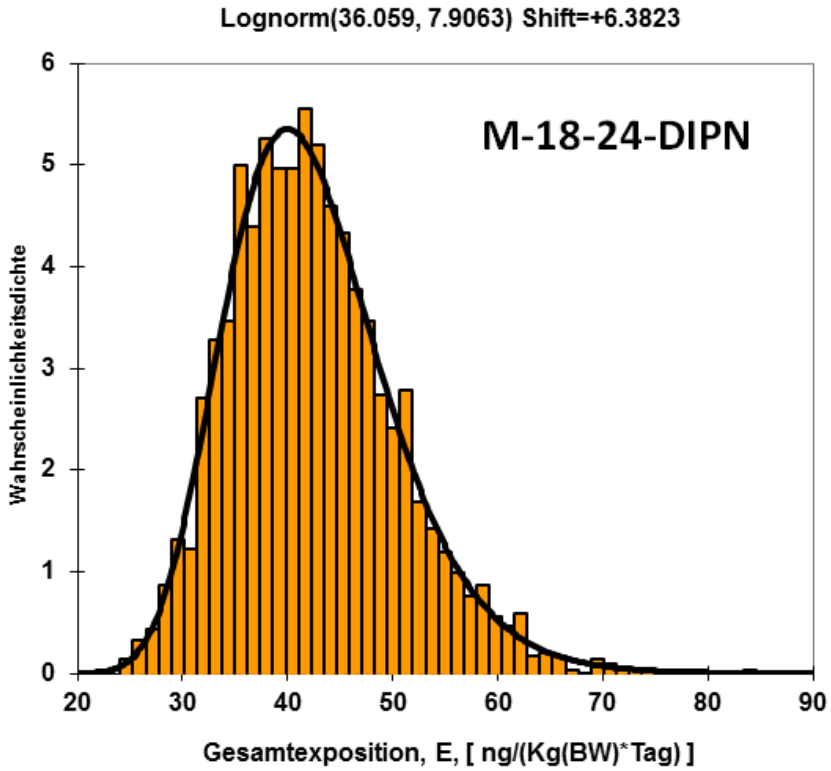

Abbildung 7-40: Gesamtexposition von Männern im Alter zwischen 18 und 24 Jahren mit DIPN

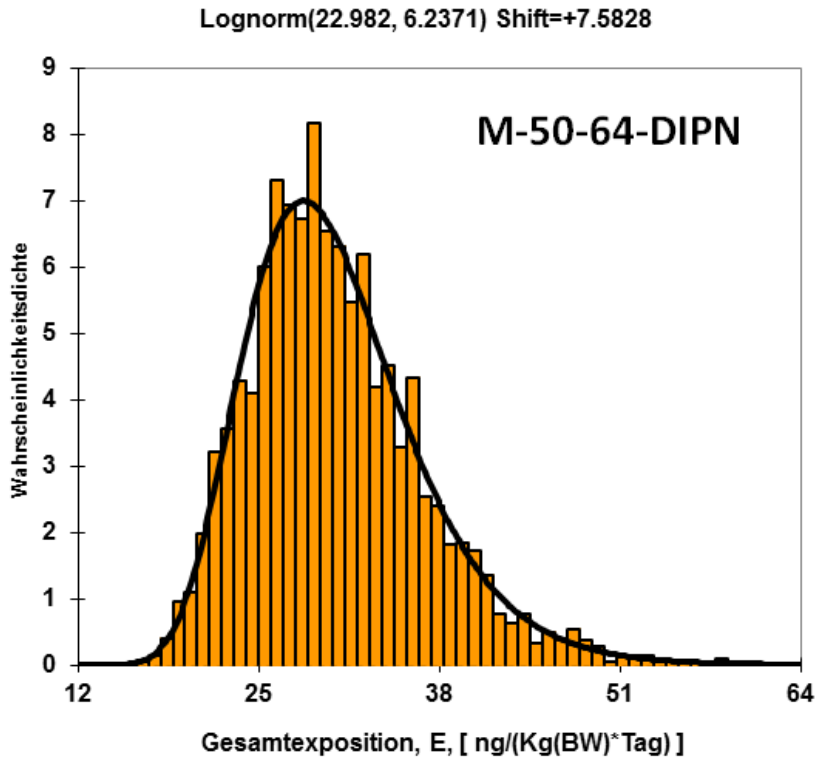

Abbildung 7-41: Gesamtexposition von Männern im Alter zwischen 50 und 64 Jahren mit DIPN

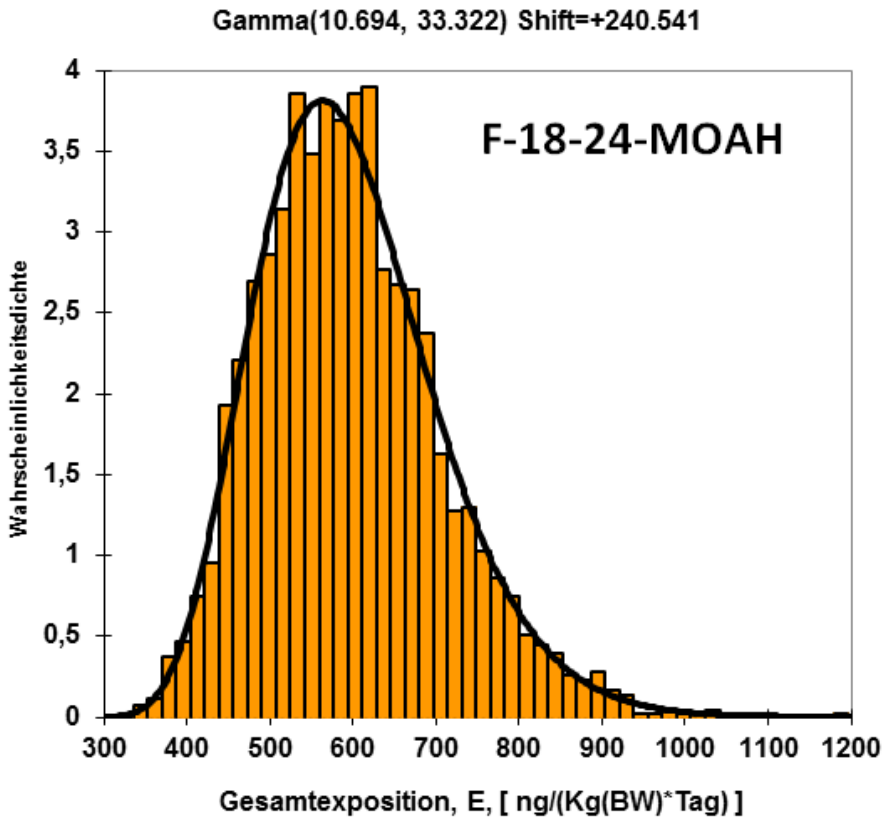

Abbildung 7-42: Gesamtexposition von Frauen im Alter zwischen 18 und 24 Jahren mit MOAH

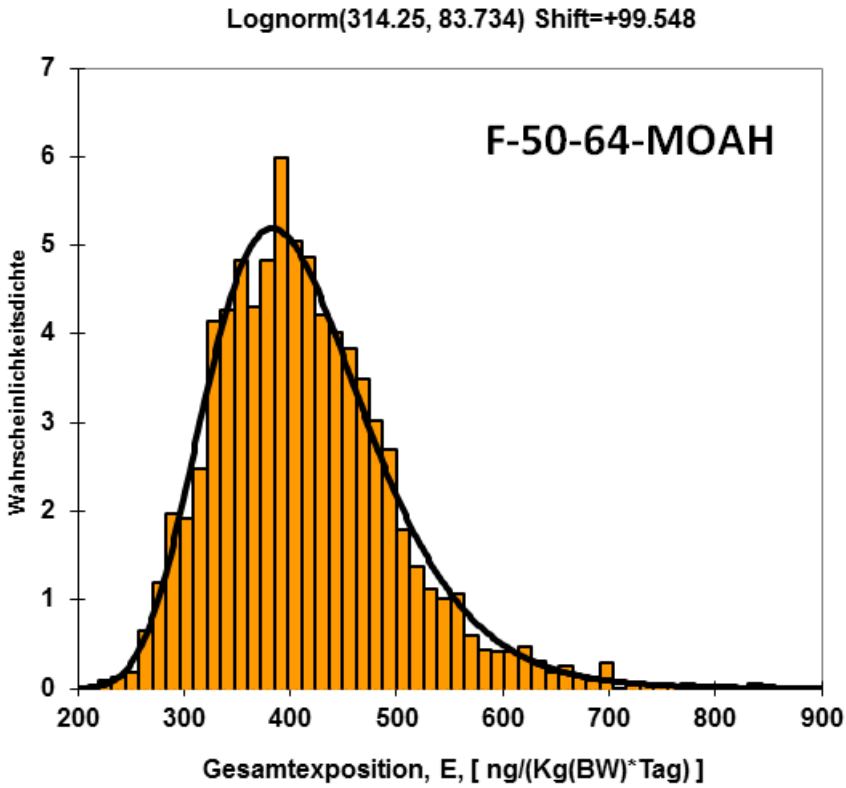

Abbildung 7-43: Gesamtexposition von Frauen im Alter zwischen 50 und 64 Jahren mit MOAH

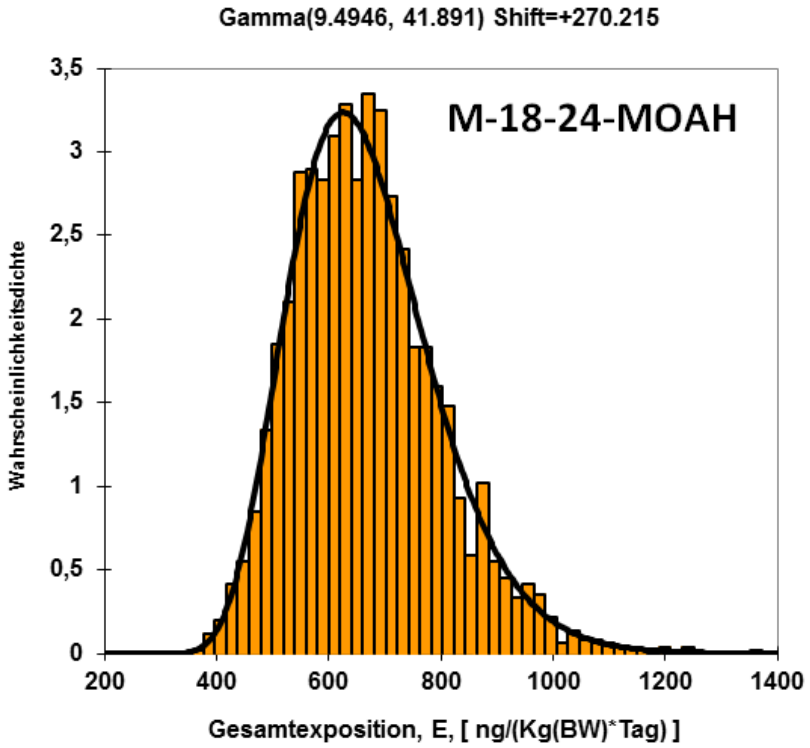

Abbildung 7-44: Gesamtexposition von Männern im Alter zwischen 18 und 24 Jahren mit MOAH

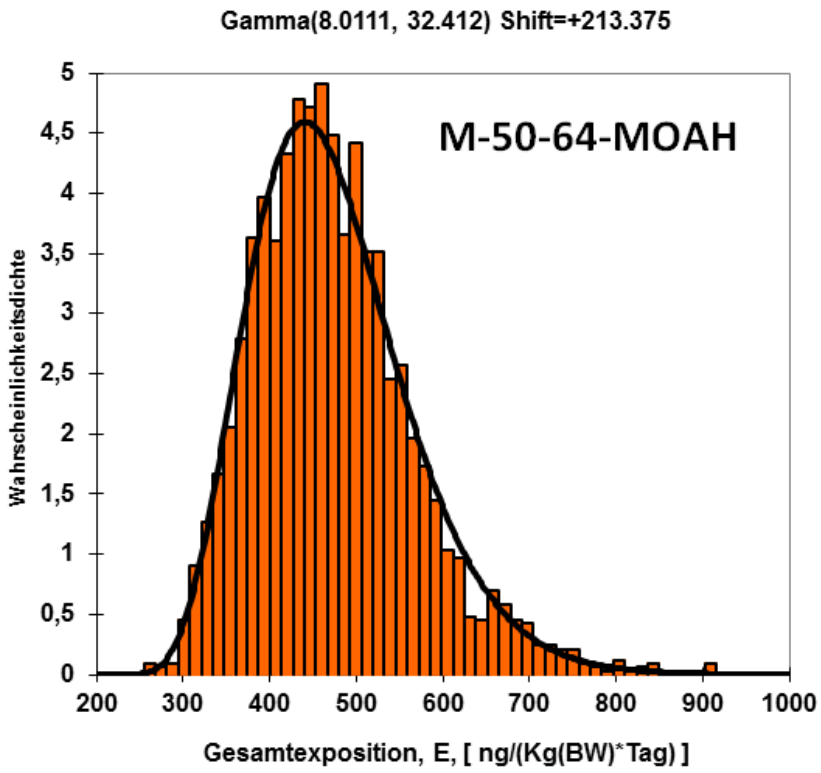

Abbildung 7-45: Gesamtexposition von Männern im Alter zwischen 50 und 64 Jahren mit MOAH

8 Diskussion und Schlussfolgerungen

8.1 Erhebung und Auswertung der Daten

Die Expositionsabschätzungen für die Leitsubstanzen DIPN und MOAH, die in die verschiedenen Lebensmittel der Warengruppen „Brot und Backwaren“ (WG 9), „Nährmittel“ (WG 10) und „Süßwaren“ (WG 19) aus deren Direktverpackungen wie hauptsächlich aus deren Umverpackungen migrieren, erfolgten auf Grundlage einer großen Anzahl von Daten, die im Rahmen der durchgeführten Marktstudie und Auswertung deren Daten ermittelt wurden. Aus statistischer Sicht war die Tatsache, dass Informationen über insgesamt mehrere Hundert Verpackungen erhoben wurden, sehr wichtig. So kann mit Gewissheit behauptet werden, dass die abgeschätzten spezifischen Migrationen repräsentativ für das Angebot in den Bayerischen Supermärkten und Discountern sind.

Wie bereits erwähnt, wurden die physikalischen Eigenschaften der Packstoffe bzw. die Informationen zur Kontaktzeit zwischen Lebensmitteln und deren Verpackung anhand von Proben vom Markt bestimmt. Diese Proben wurden entweder direkt vor Ort in Münchner Supermärkten und Discountern protokolliert und/oder eingekauft und bei FABES im Labor untersucht. Wie bereits bei dem vorangegangenen Projekt „Exposition Käse Wurst“ wurde schon während der Zeit der Datenerhebung beobachtet, dass sich das Warensortiment auf dem Markt stetig ändert und nicht nur neue Lebensmittelsorten hinzukommen oder alte Sorten verschwinden, sondern dass auch ein ständiger Wandel bei den Verpackungs-materialien und den Packungsgrößen stattfindet. Die Haupttendenz, die beobachtet wurde, ist die Zunahme der kleinen und wiederverschließbaren Verpackungen. Leider steigt durch diesen Trend auch die Exposition der Verbraucher, da bei kleineren Verpackungen die spezifische Migration von Packstoffkomponenten höher ist.

Ein wichtiger Schritt, um nach der Erhebung der Daten diese auch mit statistischen Methoden bearbeiten zu können, war sowohl die Bildung von Warengruppen und –Untergruppen als auch die Bildung von Verpackungskategorien. Weil auf dem Markt die Vielfalt und Komplexität der Verpackungen extrem hoch ist, wurden auch gewisse vereinfachende Kriterien für die Kategorisierung der Verpackungen eingeführt. Es wurden 16 Warengruppen und 38 Warenuntergruppen definiert und dazu 11 Hauptverpackungstypen und über 30 Einzelverpackungstypen. Diese Kategorisierungen sind ein wichtiger origineller Beitrag dieses Projektes. Mit Hilfe dieser Kategorien können ähnliche Verpackungen mit spezifisch angepassten, statistischen Methoden bearbeitet werden. Mit den vorliegenden Daten ist es möglich, nicht nur Gesamtexpositionswerte, sondern auch Expositionswerte für jede Verpackungs-Kategorie zu ermitteln.

Da die Informationen zum Lebensmittelverzehr aus der 2. Bayerischen Verzehrstudie stammen, beziehen sich die in diesem Projekt abgeschätzten Expositionen regional auf die bayerischen Verbraucher. Selbstverständlich können mit dieser Methode aus dem Projekt diese Expositionen auch für andere Bevölkerungsgruppen (z.B. Verbraucher allgemein, Verbraucher

aus einem anderen Bundesland oder Verbraucher aus einer bestimmten Stadt oder einem Bayrischen Gebiet) ermittelt werden. Dafür braucht man in 1. Linie nur die spezifischen Informationen über die Verteilungen der BW- und FC-Parameter dieser Bevölkerungsgruppen und die Annahme, dass das Warenangebot in Supermärkten und bei den Discounter in den entsprechenden Regionen ähnlich ist wie die Daten, die in diesem Projekt erhoben wurden.

Aus den Produkt- und Marktinformationen sowie den theoretischen Migrations- und Expositionsabschätzungen, die in diesem Projekt gesammelt bzw. durchgeführt wurden, sind einige interessante Aspekte der Exposition der Verbraucher ableitbar.

Die allgemeine Exposition der Bayerischen Verbraucher mit der Leitsubstanz DIPN, die aus Direkt- und Umverpackungen in Lebensmitteln migrieren kann, ist deutlich geringer als die Exposition mit MOAH. Bei Raumtemperatur migriert DIPN leichter und schneller von und durch eine Verpackung ins Lebensmittel als MOAH. Folglich, wären beide Substanzen in gleichen Mengen in den Recyclingfasern, müsste die gemessene und berechnete DIPN-Konzentration in den Lebensmitteln höher liegen als das von MOAH. Der Hauptgrund das in dieser Studie genau das Gegenteil gefunden wurde, liegt an der Tatsache, dass allgemein die Ausgangskonzentrationen von DIPN in Recyclingfasern um mehr als eine Größenordnung kleiner als die MOAH-Konzentrationen sind.

Die Höhe der spezifischen Migrationen von DIPN und MOAH in den verschiedenen Lebensmitteln der drei untersuchten Warenuntergruppen ist sehr stark von der Struktur der Verpackung abhängig. Eine Direktverpackung aus einem Material mit Barriereeigenschaften für die Permeation (z.B. PET-, PA- oder PS- Folien) reduziert dramatisch die Menge an DIPN und MOAH, die bis zum Lebensmittel permeieren können. Zwar sind diese Kunststoffe teurer als Polyolefine, aber schon eine sehr dünne (10 bis 30 µm) und völlig verschlossene Direktverpackung kann die Kontamination des Lebensmittels mit Substanzen aus Recyclingfasern sehr stark reduzieren. Direktverpackungen aus LDPE, dünnem Papier oder offene Schalen und gelochte Folien haben so gut wie keine Barrierewirkung für die Permeation von Substanzen in die Lebensmittel. Diese Direktverpackungen dienen hauptsächlich einer geeigneten Präsentation der Lebensmittel und haben praktisch keine Wirkung im Hinblick auf die Reduktion einer potentiellen Kontamination.

Bei der Abschätzung der spezifischen Migrationen (SM's) von DIPN und MOAH in diesem Projekt wurde angenommen, dass während der gesamten Kontaktzeit zwischen einer Verpackung und einem Lebensmittel die Menge dieser Substanzen im System Verpackung/Lebensmittel konstant bleibt. Laborversuche bei FABES haben aber gezeigt, dass bei Lagerung der Verpackungen im freien Raum über längere Zeit ein Teil der Substanzen, die sich ursprünglich in den Recyclingfasern befanden, in die umliegende Atmosphäre verdampft. Ähnlich kann es auch mit den Direkt- und Umverpackungen, in denen die Lebensmittel der Warengruppen 9, 10 und 19 verpackt wurden, passieren. Die Folge solch eines Verfahrens wäre eine tatsächlich kleinere Kontamination mit DIPN und MOAH, als die im Projekt berechneten SM-Werte. Dies würde im Endeffekt zu einer entsprechend kleineren Exposition der Verbraucher mit diesen Substanzen führen, einfach wegen der anteiligen Verdampfung der Migranten während den langen Kontaktzeiten zwischen Aufsteller/Verpackungen und Lebensmittel. Wie groß diese Expositionsminderung tatsächlich ist, ist nicht so leicht zu

ermitteln und/oder zu messen. Die Reduzierung der Migrantenmengen in dem System Verpackung/Lebensmittel durch Verdampfung (oder auch Zersetzung) der Substanzen hängt von vielen Faktoren ab (Typ des Migranten und dessen Stabilität und Dampfdruck, Temperatur, Dauer der Lagerung, etc.). Folglich kann man z.Z. nur die pauschale Annahme machen dass bei einer Lagerung (von mindestens einem Jahr bei Raumtemperatur) ca. 20 bis 30% der potentiellen Migranten aus dem System Recyclingfaser/Lebensmittel in die Umgebungsluft verschwinden und so nicht mehr das Lebensmittel kontaminieren können. Dies würde entsprechend die DIPN und MOAH Expositionsergebnisse, die im Kapitel 7 präsentiert wurden, um 20 bis 30% reduzieren.
Andererseits muss aber erwähnt werden, dass in dieser Studie die Gesamtexpositionen mit DIPN und MOAH nur anhand von Daten für 13 von den insgesamt 37 Warenuntergruppen (WUG's) ermittelt wurden. Bei genauer Analyse der 24 nicht berücksichtigten WUG's (siehe Tabelle 6-4) stellt man fest, dass für verpackte Lebensmittel wie Fleisch, Wurst, Fett/Butter und Molkereiprodukte (13 WUG's) die Wahrscheinlichkeit, dass Substanzen aus Umverpackungen aus Recyclingfaser ins Lebensmittel migrieren, sehr gering ist. Einerseits werden diese Lebensmittel kühl und für kürzere Zeiten gelagert. Dies führt zu einer bedeutenden Minderung der Migrationsprozesse. Weiterhin haben die Direktverpackungen dieser Lebensmittel (meistens Mehrschichtkunststoffe oder Verbunde mit Aluminium und Frischkarton) eine deutlich höhere Barrierewirckung als die Direktverpackungen der WG 9, 10 und 19. Dies führt zusätzlich zu einer deutlichen Minderung der potentiellen Migration in den entsprechenden Lebensmitteln.

Bei manchen der verbliebenen 11 WUG's (Gewürze, Tee, Suppen/Soßen, Salz, Hilfsmittel, etc) könnte man annehmen, dass die spezifische Migration von DIPN und MOAH aus Recyclingfaser-Direkt- und Umverpackungen auf der Höhe der in diesem Projekt ermittelten Werte (für die 13 berücksichtigten WUG's) liegt. Nur sind die Verzehrsmengen für diese 11 verbliebenen WUG's deutlich kleiner als für Brot/Backwaren, Nährmittel oder Süßwaren. Folglich ist auch anzunehmen, dass die Exposition mit DIPN und MOAH aus Gewürzen, Tee, Suppen/Soßen usw. deutlich geringer ist als die in den Grafiken im Kapitel 7 präsentierten Expositionen.

Diese Trends der Expositionen mit DIPN und MOAH, die in Kapitel 7 gezeigt wurden, sind letztendlich folgendermaßen zusammenzufassen.
Die Exposition mit DIPN und MOAH aus Recyclingfasern ist bei den jüngeren Verbrauchern (18 bis 24 Jahre) höher als bei den älteren (50 bis 64 Jahre) unabhängig vom Geschlecht. Dies ist hauptsächlich auf den etwas höheren Verzehr und das geringere Körpergewicht der jungen Erwachsenen zurückzuführen. Männliche Verbraucher sind - unabhängig von der Altersgruppe - stärker exponiert als weibliche, da sie mehr Lebensmitteln verzehren.
Die Gesamtexposition mit DIPN liegt für alle Altersgruppen (also nicht nur die Altersgruppen 18 bis 24 und 50 bis 64 Jahren) unter 100 ng/Kg(BW)*Tag.
Die Gesamtexposition mit MOAH liegt für alle Altersgruppen (also nicht nur die Altersgruppen 18 bis 24 und 50 bis 64 Jahren) unter 1,5 µg/Kg(BW)*Tag.
Man kann annehmen, dass diese Gesamtexpositionen tatsächlich mindesten 20 bis 30% tiefer liegen, weil DIPN und MOAH während der Lagerung der verpackten Lebensmittel in der Realität teilweise verdampfen.

Andererseits muss man aber auch berücksichtigen, dass eine zusätzliche Gesamtexposition der Verbraucher mit DIPN und MOAH aus den nicht ausgewerteten 24 WUG's resultieren dürfte. Diese zusätzliche Exposition ist aber – aus o.a. Gründen - schätzungsweise eher klein und könnte höchstens die Expositionsminderungen wegen des Verdampfens von DIPN und MOAH kompensieren.
Schlussfolgernd kann man mit guten Gewissen resümieren, dass allgemein die Gesamtexposition der Bayerischen Verbraucher mit DIPN und MOAH, die aus Recyclingfasern -die auf dem Markt derzeit fast nur noch als Aufsteller bzw. Umverpackungen zu finden sind - in Lebensmittel migrieren, nicht höher ist als 0,1 µg/KG(BW)*Tag bzw. 1,5 µg/KG(BW)*Tag.

Bzgl. der niedrigen Exposition mit DIPN zeigt sich deutlich das Resultat der freiwilligen Selbstverpflichtung der Industrie, die DIPN-Konzentration in Recyclingfasern zu reduzieren. Zudem gelangen heutzutage aufgrund der ubiquitär verbreiteten PCs und Drucker immer weniger Durchschreibe-Papiere – früher die Hauptquelle für DIPN – in den Recycling-Kreislauf.

Die MOAH betreffend hat sich die Marktsituation in den letzten 2 Jahren völlig verändert. Da noch vor 2 Jahren viele Direktverpackungen – gerade für trockene Produkte – noch aus Recyclingfasern waren und zu hohen MOAH-Konzentrationen in den abgepackten Lebensmitteln führten, wurde von gesetzgeberischer Seite eine rechtliche Vorgabe für Mineralöl-Übergänge angestrebt.
Im 3. Entwurf zur 22. Verordnung zur Änderung der Bedarfsgegenständeverordnung („Mineralölverodrnung", Stand 24. Juli 2014) sind für gesättigte aliphatische und naphthenische Mineralölkohlenwasserstoffe, die aus offenkettigen Kohlenwasserstoffen (Paraffinen) und alkylierten und nichtalkylierten cyclischen Kohlenwasserstoffen (Naphthenen) bestehen (vorher MOSH genannt) und für aromatische Mineralölkohlenwasserstoffe, die einen oder mehrere aromatische Ringe enthalten und hoch alkyliert sind, (früher MOAH genannt) neue Grenzwerte angeführt.
Ein Lebensmittelbedarfsgegenstand darf in den Verkehr gebracht werden, soweit
1. die Summe gesättigter aliphatischer und naphthenischer Mineralölkohlenwasserstoffe mit Kohlenstoffzahlen von C20 bis C35 nur bis zu einer Höchstmenge von 2 mg pro Kilogramm Lebensmittel und
2. die Summe aromatischer Mineralölkohlenwasserstoffe mit Kohlenstoffzahlen von C16 bis C35 nur bis zu einer Höchstmenge von 0,5 mg pro Kilogramm Lebensmittel auf Lebensmittel übergehen.

Die ermittelte Exposition mit MOAH, die hauptsächlich aus Recyclingfaser- Aufstellern bzw. -Umverpackungen in die Lebensmittel migrieren, liegt für die bayerischen Verbraucher signifikant unter dem in dem o. a. Gesetzesentwurf genannten Grenzwert von 500 µg/kg Lebensmittel.

8.2 Validierung des Migrations- und Expositionsmodelles

Im Prinzip ist die beste Validierung eines Abschätzverfahrens ein Vergleich der berechneten Werte mit experimentellen Werten, die in denselben Konditionen wie berechnet gemessen

wurden. Das würde im Falle dieses Projektes bedeuten, dass man experimentell bestimmte spezifische Migrationen von DIPN und MOAH in die verschiedenen Lebensmittel und reale Expositionen von Verbrauchern mit Verpackungsinhaltsstoffen hätte messen und die Ergebnisse mit den entsprechenden Berechnungen hätte vergleichen müssen.

Da die experimentelle Bestimmung von DIPN und MOAH nur bei einigen ausgewählten Lebensmitteln aufgrund der komplexen Chemie der Lebensmittel und des dadurch bedingten schlechten Signal/Rauschverhältnisses erfolgreich war, wurden zur Validierung der mathematisch abgeschätzten Migrationsergebnisse auch Migrationsmessungen in das Lebensmittelsimulanz TENAX durchgeführt. Für die in der EU-Verordnung 10/2011 definierten Simulantien wird angenommen, dass im realen Lebensmittel – unter gleichen Bedingungen - die spezifischen Migrationen aus den Verpackungen kleiner ausfallen. Die mit TENAX gemessenen Migrationsdaten liegen sehr gut in den berechneten SM-Verteilungen, wie bereits in Kapitel 7.4.3 beschrieben. Im Prinzip ist dies bereits ein erster Beweis, dass die Methodik und die Algorithmen, die in diesem Projekt für die Abschätzung der SM's entwickelt wurden, zu realitätsnahen Ergebnissen führen. Angesichts der Komplexität der untersuchten Verpackungs/Lebensmittel-Systeme kann dies bereits als ein Teilerfolg dieses Projektes betrachtet werden. Mit den stochastischen Methoden, die im Rahmen dieses Projektes weiterentwickelt und in dieser Form noch nirgendwo präsentiert wurden, kann nämlich nicht nur die spezifische Migration von DIPN und MOAH in die verschiedenen Lebensmittel, sondern auch für andere Migranten und andere Systeme Verpackung/Lebensmittel- berechnet werden.

Eine direkte Validierung der berechneten Expositionen war im Rahmen dieses Projektes nicht möglich. Dies hätte im Prinzip bedeutet, bestimmte bayerische Verbrauchergruppen mit definiertem Einkaufs- und Verzehrsverhalten auf Exposition mit DIPN und MOAH zu untersuchen. Da derartige „Warenkorb-Untersuchungen“ nicht im Kompetenzbereich der Forschungsstelle liegen, konnte im Rahmen dieses Projektes eine Validierung der berechneten Expositionen nicht durchgeführt werden.

8.3 Gegenüberstellung der Forschungsziele und der erzielten Ergebnisse

Der Forschungsstelle ist bekannt, dass es auf internationaler Ebene Bemühungen gibt, Methoden zu entwickeln, um die Exposition der Verbraucher mit Substanzen aus Lebensmittelverpackungen zu ermitteln. Hauptsächlich wurde solch eine Entwicklung im Rahmen des EU-Projektes FACET angestrebt. Die Vorgehensweise in diesem Großprojekt unterscheidet sich aber sehr stark von den Methoden, die in diesem Projekt verwendet wurden. Im Projekt FACET wird die Exposition der Verbraucher in allen 27 EU-Ländern anhand des Verzehrmusters aus nur 4 repräsentativen Ländern extrapoliert (Deutschland gehört nicht zu diesen 4 Ländern). In FACET wurden keine Marktstudien durchgeführt, um die tatsächliche Situation der Lebensmittelverpackungen im Handel zu ermitteln. Des Weiteren wurden in

FACET auch keine Verpackungen im Labor analysiert, um herauszufinden, welche Migranten tatsächlich in den Verpackungen existieren. Da in FACET all diese Daten nur Datenbanken von Industrie und Verbänden entnommen wurden, ist zu erwarten, dass die Resultate, die im Rahmen dieses Projektes ermittelt werden, nur eine sehr allgemeine Gültigkeit haben. Mit dem Abschätzungsmodell aus FACET wird es nicht möglich sein, die spezifischen Informationen, die in dieser Studie erfasst wurden, zu bekommen und zur Berechnung von Expositionen der Bayerischen Bevölkerung einzusetzen. Mit den Methoden, die in diesem Vorhaben eingesetzt wurden, ist es möglich, sehr gezielt und aktuell die Exposition bestimmter Bayerischer Bevölkerungsgruppen zu bestimmen und auszuwerten. Zudem ist es mit den im Projekt erfassten Daten und den für die Berechnung der Exposition verwendeten Algorithmen jederzeit möglich, bis ins Detail die Quellen und Ursachen der berechneten Expositionen nachzuvollziehen. Dies ist in FACET nicht möglich.

Viele der speziell für dieses Vorhaben erarbeiteten, theoretischen Methoden sind originell und wurden noch nie veröffentlicht. Es gibt lediglich eine prinzipielle Ähnlichkeit zwischen diesen Modellen und denen, die im Projekt „Exposition Käse-Wurst“ eingesetzt wurden. Folglich kann gesagt werden, dass dem Zuwendungsnehmer während der Durchführung des Vorhabens nicht bekannt wurde, dass bei anderen Stellen Fortschritte bei der Entwicklung und Durchführung einer ähnlichen Methode gemacht wurden.

8.4 Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die geleistete Arbeit entspricht im vollen Umfang dem begutachteten und bewilligten Antrag und war daher für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen.

8.5 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse für die mittelständischen Betriebe dieser Branchen aus Bayern

Mit der zunehmenden Globalisierung beziehen auch bayerische Verpackungshersteller einen Teil ihrer Rohstoffe von Lieferanten aus nicht-europäischen Ländern. Da in diesen Ländern meist andere gesetzliche Bestimmungen für die Waren gelten als in der EU, können Wissenslücken entstehen und zusätzliche Quellen für eine Kontamination verpackter Lebensmitteln unentdeckt bleiben. Dadurch ist der Schutz des Verbrauchers im Sinne des Artikels 3 der europäischen Rahmenverordnung 1935/2004 bzw. des deutschen Lebensmittel-, Bedarfsgegenstände- und Futtermittelgesetzbuches (LFGB) gefährdet.

Während aufgrund der lückenhaften Datenbasis bei der Expositionsabschätzung nach europäischer Gesetzgebung als „worst case“ angenommen wird, dass ein Verbraucher durchschnittlich 60 kg wiegt und 1 kg Lebensmittel pro Tag konsumiert, welches in 6 dm² Packstoff verpackt ist, wurde im Rahmen dieses Projektes bei der Aufstellung des Verzehrsmusters für die verschiedenen Lebensmittel nach dem Alter, Geschlecht und Gewicht der Bevölkerung differenziert.

Durch dieses Projekt können die bayerischen Verpackungshersteller und Lebensmittelabfüller detaillierte Informationen zur momentanen Situation der Verbraucherexposition in ihrer Branche in Bayern erhalten. Aus der Vielzahl der vorliegenden Daten wurden beispielhaft Teil – und die Gesamtlexpositionen mit DIPN und MOAH aus Lebensmitteln, die in Recyclingfasern direkt oder umverpackt waren, berechnet und dargestellt. Die Expositionsabschätzung für andere Szenarien aus diesem Bereich ist auf Nachfrage jederzeit möglich. Anhand dieser realitätsnahen Expositionsdaten sollte es den mittelständischen Betrieben der Branche aus Bayern möglich sein, die verbesserungswürdigen Aspekte in ihrer Produktion zu erkennen und durch Optimierungen bei der Verpackungsherstellung und Lebensmittelabfüllung einen besseren Verbraucherschutz zu gewährleisten.

Auf Grundlage der im Rahmen dieses Projektes generierten Daten ist somit eine realitätsnahe Abschätzung der Exposition des bayerischen Verbrauchers mit DIPN und MOAH durch Direkt- und Umverpackungen aus Recyclingfasern möglich. Nach Bedarf können diese Abschätzungen entsprechend verschiedener Szenarien modifiziert und an zukünftige Entwicklungen auf dem Markt angepasst werden.

In diesem Abschlussbericht sind keine vertraulich zu behandelnden Einzelheiten beschrieben.

9 Danksagung

Dieses Forschungsvorhaben wird dankenswerterweise aus Haushaltsmitteln des Bayerischen Staatsministerium für Wirtschaft, Infrastruktur, Verkehr und Technologie und der Forschungsgemeinschaft für Verpackungs- und Lebensmitteltechnik e. V. (FoGe) gefördert. Wir danken auch dem Projektbegleitenden Ausschuss für die geleisteten Beratungs- und Sachleistungen.

München, 12. August 2014

gez. Dr. Johanna Munzert gez. Dr. P. Mercea gez. Anja Zülch gez. Dr. Monika Rüter

10 Literaturverzeichnis

[1] Hauder J, Benz H, Rüter M, Piringer OG. 2012. Experimentelle Bestimmung der Migration von Mineralölkomponenten aus Recyclingkarton in Lebensmittel. DLR. 108(3): 135-142.

[2] Vollmer A, Biedermann M, Grundböck F, Ingenhoff JE, Biedermann-Brem S, Altkofer W, Grob K. 2011. Migration of mineral oil from printed paperboard into dry foods: survey of the German market. Eur Food Res Technol. 232: 175-182.

[3] Lorenzini R, Fiselier K, Biedermann M, Barbanera M, Braschi I, Grob K. 2010. Saturated and aromatic mineral oil hydrocarbons from paperboard food packaging: estimation of long-term migration from contents in the paperboard and data on boxes from the market. Food Addit Contamin. 27(12): 1765-1774.

[4] Verordnung (EU) Nr. 10/2011 der Kommission und deren Änderungen.

[5] Chemisches Untersuchungsamt Mainz. Prüfmethode 2 P 13 009: Bestimmung von Diisopropylnaphthalin (DIPN) in Lebensmitteln mittels GC/MS.

[6] Hauder J, Benz H, Rüter M, Piringer OG. 2013. The specific diffusion behaviour in paper and migration modelling from recycled board into dry foodstuffs. Food Addit Contamin. Part A 30 (3): 599-611.