Name	IGF - Zuwendungsbescheid Nr.
Forschungsgemeinschaft für Verpackungs- und Lebensmitteltechnik e.V.	07 03/686 60/ 66 /14/ 1 /15/ 2 /16
Aktenzeichen VI/7-6621b/223/1-IGF-1311-0002	

ENDBERICHT
(März 2017)

Neue Simulanzien – Bessere Beurteilung der potenziellen Gefährdung des bayerischen Verbrauchers

(Akronym: Neue Simulanzien)

INHALTSVERZEICHNIS

1 Projektmanagement 4

1.1 Zuwendungsnehmer 6

1.2 Forschungsstelle 6

1.3 Projektbegleitender Ausschuss 6

2 Forschungsziel 8

3 Arbeitsschritt 1 (AS 1) 9

4 Arbeitsschritt 2 (AS 2) 9

4.1 Identifizierung der Proben 9

4.2 Probenherstellung 10

4.3 Screening der Verpackungsmaterialien 13

5 Arbeitsschritt 3 (AS 3) 22

6 Arbeitsschritt 4 (AS 4) 23

7 Auswertung der Ergebnisse aus AS 2 - 4 26

7.1 Probe 1 (Hydrolyse) 26

7.2 Probe 2 (Hydrolyse) 29

7.3 Probe 3 (Hydrolyse) 34

7.4 Probe 1A 37

7.5 Probe 2A 43

7.6 Probe 2B 46

7.7 Probe 3B 51

7.8 Probe 4B 54

7.9 Probe 5 57

8 Gegenüberstellung der Forschungsziele und der erzielten Ergebnisse 60

9 Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit .60

10 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse für die mittelständischen Betriebe dieser Branche aus Bayern 60

11 Danksagung.....61

Anhang 62

1 Projektmanagement

Das Projekt „Neue Simulanzien – Bessere Beurteilung der potenziellen Gefährdung des bayerischen Verbrauchers“ konnte in Bezug auf die Kosten im Rahmen des Projektplans bearbeitet werden. Am 29.10.2015 wurde eine kostenneutrale Projektzeitverlängerung um 6 Monate erbeten, die seitens Bayern Innovativ (ITZB Nürnberg) bewilligt wurde. Das Projekt konnte in diesem erweiterten Zeitrahmen abgeschlossen werden.

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

Am 06.05.2014 fand die erste Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses statt, bei der die Ausgangslage und Zielsetzung des Projektes erklärt und die einzelnen Arbeitsschritte detailliert erläutert wurden.

Das zweite Meeting des Projektbegleitenden Ausschusses hat am 13.01.2016 stattgefunden. Teilnehmer: 17 Personen.

Nach einer kurzen Einführung in das Projekt wurden die bisher durchgeführten Analysen, erste Ergebnisse und Methoden vorgestellt. Zu diesem Zeitpunkt konnten noch keine allgemeinen Aussagen getroffen werden.

Im abgelaufenen Zeitraum vom 13.01.2016 bis 20.01.2017 wurden Messungen weiter ausgewertet oder Messungen bei Bedarf wiederholt. Die Erstellung des Endberichts wurde vor dem dritten Meeting abgeschlossen.

Ein abschießendes drittes Meeting wurde am 13.07.2017 durchgeführt. Teilnehmer: 16 Personen

Arbeitspaket (Beschreibung)	geplanter Beginn	geplantes Ende	geplante Dauer (Monate)	März 14	April 14	Mai 14	Juni 14	Juli 14	August 14	September 14	Oktober 14	November 14	Dezember 14	Januar 15	Februar 15	März 15	April 15	Mai 15	Juni 15	Juli 15	August 15	September 15	Oktober 15	November 15	Dezember 15	Januar 16	Februar 16	März 16	April 16	Mai 16	Juni 16	Juli 16	August 16	September 16	Oktober 16	November 16	Dezember 16	Januar 17	Februar 17	März 17
Arbeitsschritt 1 (Literatur-recherche)	01.04.14	31.05.14	2,0		x	x																																		
Arbeitsschritt 2 (Herstellung der Proben und Extraktion zur Identifizierung der Migranten)	01.04.14	30.09.14	6,0		x	x	x	x	x	x																														
Arbeitsschritt 3 (Messung der Migration in Lebensmittel-simulanzien)	01.07.14	31.01.17	30,0					x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x		
Arbeitsschritt 4 (Messung der Migration im realen Lebensmittel)	01.07.14	31.01.17	30,0					x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x		
Arbeitsschritt 5 (Auswertung und Bericht-erstellung)	01.01.17	31.03.17	3,0																																		x	x	x

Tab. 1 Projektplanung

1.1 Zuwendungsnehmer

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

1.2 Forschungsstelle

FABES Forschungs-GmbH für Analytik und Bewertung von Stoffübergängen
Dr. Manfred Oßberger, Dr. Markus Ulrich, Dr. Monika Rüter, Dr. Otto Piringer
Schragenhofstraße 35
80992 München

1.3 Projektbegleitender Ausschuss

KMU

Andechser Molkerei Scheitz GmbH
Biomilchstr. 1
82346 Andechs
www.andechser-natur.de

EK-Pack Folien GmbH
Postfach 1240
87485 Ermengerst-Wiggensbach
www.ek-pack.com

Höhenrainer Delikatessen GmbH
Lauser Straße 1
83620 Großhöhenrain
www.hoehenrainer.de

Pfleiderer Teisnach GmbH & Co. KG
Adolf-Pfleiderer-Str. 19
94244 Teisnach
www.pfleiderer-spezialpapiere.de

Schmid Folien GmbH & Co. KG
87460 Dietmannsried
www.schmid-folien.de

Größere Unternehmen

Constantia Hueck Folien GmbH & Co. KG
Pirkmühle 14-16
92712 Pirk
www.constantia-hueck.com

Develey Senf & Feinkost GmbH
Oberweg 8
82008 Unterhaching
www.develey.de

Dr. August Oetker Nahrungsmittel KG
Artur-Ladebeck-str. 100
33647 Bielefeld
www.oetker.de

SÜDPACK Verpackungen GmbH & Co. KG
Jägerstraße 23
88416 Ochsenhausen
www.suedpack.com

Müller Service GmbH
Zollerstraße 7
86850 Aretsried
www.muellergroup.com

2 Forschungsziel

Nach Artikel 3 a) der Europäischen Rahmenverordnung (EG) Nr. 1935/2004 dürfen Materialien und Gegenstände, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen, die menschliche Gesundheit nicht gefährden. Nach Artikel 5 können von der EU für definierte Gruppen von Materialien und Gegenständen Einzelmaßnahmen erlassen werden, die u.a. neben einem Verzeichnis zugelassener Substanzen mit entsprechenden Anforderungen wie z.B. spezifische Migrationswerte auch Grundregeln für die Kontrolle dieser Anforderungen enthalten. Im Anhang I der Rahmenverordnung sind u.a. folgende Gruppen genannt: Kunststoffe, Gummi, Papier und Karton, Silikone, Lacke und Beschichtungen, Wachse. Für den Bereich Kunststoffe gibt es mit der Europäischen Verordnung (EU) 10/2011 eine ausführliche Einzelmaßnahme, in der Testbedingungen (Zeit/Temperatur) konkret beschrieben und festgelegt sind. Darüber hinaus sind Simulanzien, definierte Lösungsmittel, aufgeführt, die für bestimmte Arten von Lebensmitteln eingesetzt werden müssen. Ethanol 50% ist z.B. für Milchprodukte zu verwenden, Essigsäure 3% für saure Lebensmittel. Diese Lösungsmittel sollen reale Lebensmittel simulieren, mit denen dann die Migrationsmengen von Substanzen aus dem Kunststoff bestimmt werden können. Auf der Basis dieser Migrationsprüfung kann eine toxikologische Bewertung erfolgen, indem der analytisch bestimmte Migrationswert mit bestehenden Grenzwerten für den spezifischen Migranten verglichen wird.

Ein großer Vorteil in der Verwendung von Simulanzien liegt in deren stofflichen „Einfachheit“, die eine Analyse sehr vereinfacht. Lebensmittel dagegen bestehen aus einer komplexen Matrix aus einer Vielzahl unterschiedlichster Verbindungen, die eine Analyse bis zu sehr niedrigen Bestimmungsgrenzen erschwert bzw. unmöglich macht. Wie zuvor beschrieben gibt es für den Bereich Kunststoffe entsprechende Vorgaben zu Zeiten, Temperaturen und Simulanzien. Dies ist aber nicht der Fall für z.B. Lacke und Beschichtungen, Silikone, Papier und Karton, die im direkten Kontakt mit Lebensmitteln stehen. Hier kann es entweder zu einer Über- oder Unterschätzung der Migration kommen, wenn nach den Vorgaben für Kunststoffmaterialien vorgegangen wird. Aus diesem Grund kann es zu nicht richtigen Bewertungen des Materials kommen, die zu einer negativen Bewertung führt. Daraus folgen erhöhte Kosten und Zeitaufwand für bayerische KMU´s aufgrund der Suche nach Alternativen, da eine Konformitätserklärung nicht ausgestellt werden konnte. Die Kosten für die Durchführung aufwendiger Vergleichsuntersuchungen (Simulanz – reales Lebensmittel) können bayerische KMU´s dabei nicht aufbringen. Andererseits besteht auch die Möglichkeit, dass es zu einer Unterschätzung der Migration kommt. In diesem Fall wäre der bayerische Verbraucher nicht ausreichend geschützt.

Ziel dieses Projektes ist es, konkrete Lebensmittelkontaktmaterialien zu untersuchen, um die Exposition der bayerischen Bevölkerung durch Verpackungskomponenten besser einschätzen zu können. Durch den Einsatz korrekter Simulanzien soll es möglich werden, den bayerischen KMU´s rasche und realistischere Antworten bzgl. der Konformität ihrer Verpackungsmaterialien zu geben, um den Zeitaufwand und mögliche Nachfolgekosten zu minimieren oder bestenfalls gar nicht erst entstehen zu lassen.

Der Einsatz von einer Vielfalt an unterschiedlichsten Lebensmittelkontaktmaterialien, die rechtlich nicht eindeutig geregelt sind, nimmt zu, um jedweden Kundenwunsch bzgl. Verpackungen mit zugeschneiderten Eigenschaften anbieten zu können.

Dadurch wächst der Bedarf an möglichst realitätsnahen Ergebnissen, um nicht nur auf der Basis von „worst case“-Ergebnissen argumentieren zu müssen, die von den Ämtern möglicherweise nicht akzeptiert werden.

Im Folgenden werden die Vorgehensweise und Ergebnisse der bisher bearbeiteten Arbeitsschritte erläutert.

3 Arbeitsschritt 1 (AS 1)

Eine allgemeine Literaturrecherche zu Migrationsuntersuchungen im „Nicht-Kunststoff“-Bereich wurde begonnen und mit dem Ergebnis abgeschlossen, dass nennenswerte Literatur in der Art des vorliegenden Berichts nach unserem Kenntnisstand nicht vorliegt.

4 Arbeitsschritt 2 (AS 2)

4.1 Identifizierung der Proben

Folgende Lebensmittelkontaktmaterialien wurden als untersuchungswürdig identifiziert:

Tab. 2 Auswahl an Proben aus dem „Nicht-Kunststoff“-Bereich

Nr.	Verpackungsmaterial	Bemerkungen
1	Butter- und Käsewickler	-
2	Twist-off-Deckel mit verschiedenen Dichtungsmassen	(Dichtungsmasse A)
		(Dichtungsmasse B)
3	Platinen (mit Heisssiegellack)	Lack A
		Lack B
4	Wiederverschließbare Verpackungen	Verpackung (A) f. Schokolade
		Verpackung (B) f. Käse-Wurst
5	Backpapier (Frischfaser)	-

Die Mikrowellenverpackung wurde aufgrund der bereits großen Anzahl an zu untersuchenden Verpackungen und aufgrund einer Priorisierung durch den Ausschuss aus dem Projekt genommen.

Nach Abschluss des Projektes „Beurteilung der potenziellen Gefährdung des bayerischen Verbrauchers durch Esterverbindungen aus Lebensmittelverpackungen“ („Hydrolyseprojekt“; Aktenzeichen VIII/7-3621b/215/1-IGF-1211-0003) wurde beschlossen, die für dieses Projekt

hergestellten Folien ebenfalls im Rahmen des Projektes „Neue Simulanzien – Bessere Beurteilung der potenziellen Gefährdung des bayerischen Verbrauchers“ spezifisch auf Esterverbindungen in Lebensmitteln zu untersuchen.

Tab. 3 Proben aus dem „Hydrolyseprojekt“

Nr.	Verpackungsmaterial	Bemerkungen
1 (Hydro-lyse)	Unbedruckte kaschierte PET/PE-Verbundfolie	Einsatz von viel Kaschierkleber
2 (Hydro-lyse)	UV-bedruckte 20 µm mono-OPP-Folie	Farbe mit Acrylaten: 15% PETTA (Pentaerythritol-tetraacrylat) und 15% DPGDA (Dipropylenglycol-diacrylat)
3 (Hydro-lyse)	Bedruckte (lösungsmittelbasiert) 20 µm mono-OPP-Folie	Mit Weichmacher DEHA (Di-(2-ethylhexyl)adipat) in der Druckfarbe
		inkl. Verzögerer

4.2 Probenherstellung

In AS2 wurden die Mitglieder im Projektbegleitenden Ausschuss vom 06.05.2014 dazu aufgefordert, entsprechende Proben aus dem „Nicht-Kunststoff“-Bereich herzustellen. Bis Ende Oktober 2014 wurden alle Prüfmuster und Lebensmittel zur Verfügung gestellt. Fotos der Proben sind in der nachfolgenden Tabelle enthalten. Ein Prüfteig wurde für die Untersuchungen an Probe 5 nach der DIN 10955:2004-06 von FABES hergestellt.

Proben aus dem „Hydrolyseprojekt“ standen bereits zur Verfügung.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Probenmaterialien abgebildet.

Tab. 4 Abbildungen der Proben

Nr.	Verpackungsmaterial	Bemerkungen	Fotos
1 (Hydro-lyse)	Unbedruckte kaschierte PET/PE-Verbundfolie	-	
2 (Hydro-lyse)	UV-bedruckte 20 µm mono-OPP-Folie		
3 (Hydro-lyse)	Bedruckte (lösungsmittelbasiert) 20 µm mono-OPP-Folie		

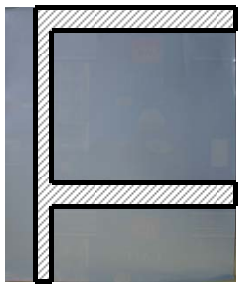
-Fortsetzung der Tabelle: siehe nächste Seite-

-Fortsetzung der Tab. 4-

1	Butter- und Käsewickler	-	LM-Kontaktseite
2	Twist-off-Deckel mit verschiedenen Dichtungsmassen	Dichtungsmasse A	
		Dichtungsmasse B	
3	Platinen (mit Heisssiegellack)	Heisssiegellack A	LM-Kontaktseite
		Heisssiegellack B	LM-Kontaktseite

-Fortsetzung der Tabelle: siehe nächste Seite-

-Fortsetzung der Tab. 4-

4	Wiederverschließbare Verpackungen	Verpackung (A) f. Schokolade; **Kohlenwasserstoff-harz streifig aufgebracht**	 LM-Kontaktseite
		Verpackung (B) f. Käse-Wurst; **Kohlenwasserstoff-harz flächig aufgebracht**	LM-Kontaktseite
5	Backpapier (Frischfaser)	-	

4.3 Screening der Verpackungsmaterialien

Wie bereits oben erwähnt gibt es nur für Kunststoffmaterialien konkrete Vorgaben von Seiten der Europäischen Lebensmittelbehörde EFSA zu Migrationsbedingungen (Art des Simulanzes, Zeit-/ Temperaturbedingungen). Deshalb sollen verschiedene „Nicht-Kunststoff“-Lebensmittelkontakt-materialien bzgl. deren Migration untersucht werden. Dabei sollen diverse Untersuchungen mit verschiedenen Lebensmittelsimulanzien (Ethanol 10% bis 95%, Tenax) bei unterschiedlichen Zeit- und Temperaturbedingungen durchgeführt werden. Die Ergebnisse sollen mit Migrationsstudien verglichen werden, in denen die Kontaktmaterialien in direktem Kontakt mit realen Lebensmitteln standen.

Folgende semiquantitative Untersuchungen wurden in Lebensmittelsimulanzien durchgeführt:

Tab. 5 Durchgeführte Screenings der ausgewählten Proben

Nr.	Verpackungsmaterial	Bemerkungen	Migration in Lebensmittelsimulanzien
1 (Hydrolyse)	PET/PE-Verbundfolie	Mit viel Kaschierkleber, unbedruckt	Ethanol 50%; 10 Tage/ 40°C
			Ethanol 95%; 10 Tage/ 40°C
			Tenax; 10 Tage/ 40°C
2 (Hydrolyse)	20 µm mono-OPP-Folie	UV-Druckfarbe mit Acrylaten	Ethanol 50%; 10 Tage/ 40°C
			Ethanol 95%; 10 Tage/ 40°C
			Tenax; 10 Tage/ 40°C
3 (Hydrolyse)	20 µm mono-OPP-Folie	Lösungsmittelbasierte Druckfarbe (mit Weichmacher DEHA und Verzögerer)	Ethanol 50%; 10 Tage/ 40°C
			Ethanol 95%; 10 Tage/ 40°C
			Tenax; 10 Tage/ 40°C
1A	Butter- und Käsewickler; Alu/Wachs/Papier hochfettdicht		Ethanol 50%; 10 Tage/ 40°C
			Ethanol 95%; 10 Tage/ 40°C
1B	Butter- und Käsewickler; OPA/…/PE		Ethanol 50%; 10 Tage/ 40°C
2A	Twist-off-Deckel mit verschiedenen Dichtungsmassen	Dichtungsmasse A	Ethanol 50%; 10 Tage/ 40°C
			Tenax; 30 min./ 120°C
2B		Dichtungsmasse B	Ethanol 50%; 10 Tage/ 40°C
			Ethanol 50%; 30 min./ 120°C
			Tenax; 30 min./ 120°C
3A	Platinen (mit Heisssiegellack)	Lack A	Ethanol 50%; 10 Tage/ 40°C
			Ethanol 95%; 10 Tage/ 40°C
3B		Lack B	Ethanol 50%; 10 Tage/ 40°C
			Ethanol 95%; 10 Tage/ 40°C
4A	Wiederverschließbare Verpackungen	Verpackung (A) f. Schokolade	Ethanol 50%; 10 Tage/ 40°C
			Ethanol 95%; 10 Tage/ 40°C
4B		Verpackung (B) f. Käse-Wurst	Ethanol 50%; 10 Tage/ 40°C
			Ethanol 95%; 10 Tage/ 40°C
5	Backpapier (Frischfaser)		Tenax; 30 Minuten/ 220°C
			Ethanol 95%; 1 Stunde/ 130°

Um einen Überblick über die Migranten in den hergestellten Proben zu erhalten, wurden und werden aus den Proben mit Tenax, Ethanol 95% bzw. Ethanol 50% Migrate hergestellt und die Migrationslösungen am Gaschromatographen mit gekoppeltem Massenspektrometer (GC/MS) und am Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor (GC/FID) analysiert. Die Quantifizierung der Migranten erfolgte semiquantitativ über den zugegebenen Alkanstandard.

Anhand der GC-MS-Chromatogramme sollte ermittelt werden, welche der detektierten Substanzen möglicherweise in relevanten Mengen auf das reale Lebensmittel übergehen könnten. Eine Quantifizierung erfolgt semi-quantitativ über einen internen Standard (Tridecan), der allen Migrationslösungen vor der GC-MS-Analyse zugegeben wird.

Die einzelnen Untersuchungen mit allen notwendigen Details werden in entsprechenden Anhängen zusammengestellt. Diese sind diesem Endbericht beigefügt. In den beiden nachfolgenden Abbildungen ist beispielhaft die Auswertung der Migration von Probe 1A1 auf das Lebensmittelsimulanz Ethanol 95% nach 10 Tagen bei 40°C dargestellt.

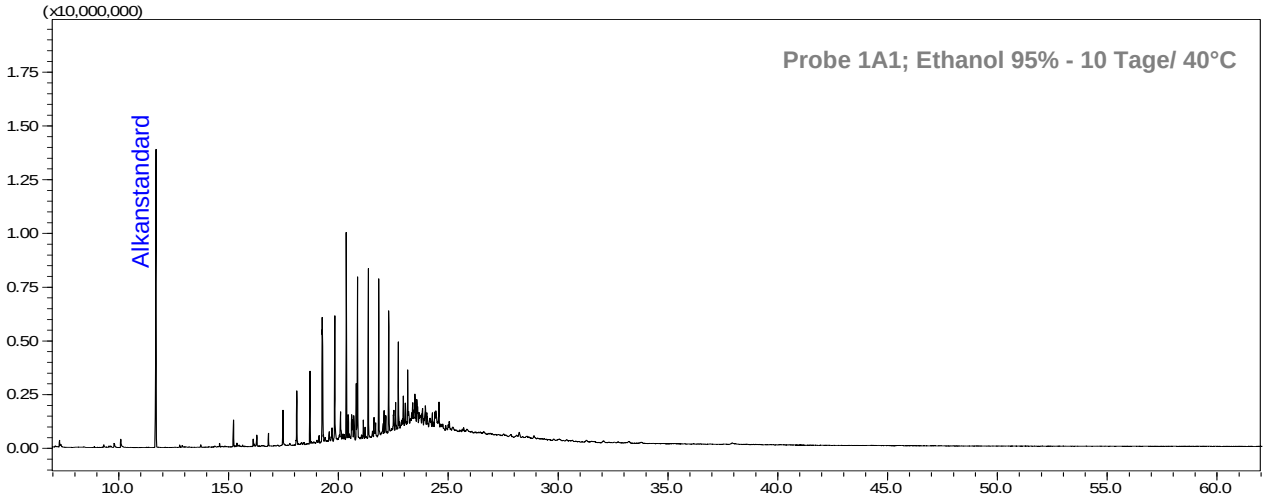


Abb. 1 GC/MS-Chromatogramm des Ethanol 95%-Migrats nach 10 Tagen bei 40°C von Probe 1A1 (Butterwickler 1A)

Tab. 6 Qualitative und semiquantitative Auswertung des Screenings der Migrationslösung von Probe 1A1

Verbindung	Rt-MS	Ergebnis *		
	[min.]	[µg/dm²]	[µg/kg] [1)]	[µg/kg] [2)]
Diethylenglycolmonoethylether	10,1	5,5	33	214
Alkanstandard (Tridecan)	11,7	104,5	627	4075
Butyliertes Hydroxytoluol (BHT)	15,2	10,3	62	402
Palmitinsäurebutylester + KW (1:1)	19,3	33,39	200	1302
Alkylbenzol	19,7	5,47	33	213
Aromat. Verbindung	20,6	10,3	62	403
Bis-(2-ethylhexyl)-adipat (DEHA)	20,8	16,0	96	625
„Berg“ und KW-Verteilung (Kaschierwachs)	12,5-42.5	2249,8	13499	87744

[1)] EU-Konvention: 6 dm² Packstoff sind in Kontakt mit 1 kg Lebensmittel
[2)] 100 g Lebensmittel sind in Kontakt mit 3.9 dm² Probe

Folgende Resümees konnten gezogen werden:

(1) **Probe 1 (Hydrolyse):** Für eine Migration auf Lebensmittel wird der Fokus auf die zyklischen aliphatischen Kleberester 1xSA+1xEG und 1xSA+1xDEG gelegt. SA = Sebacinsäure, EG = Ethylenglycol, DEG = Diethylenglycol.

(2) **Probe 2 (Hydrolyse):** Für eine Migration auf Lebensmittel wird der Fokus auf die aliphatischen Acrylate DPGDA (Dipropylenglycoldiacrylat), TPGDA (Tripropylenglycoldiacrylat) und TMPTA (Trimethyloltriacrylat) gelegt.

(3) **Probe 3 (Hydrolyse):** Für eine Migration auf Lebensmittel wird der Fokus auf das DEHA (Di(2-ethylhexyl)adipat) gelegt. Ein Verzögerer konnte nicht detektiert werden.

(4) **Probe 1A1, 1A2, 1A3, 1B:** Für eine Migration auf Lebensmittel wird der Fokus auf die Kohlenwasserstoff-Verteilung (Kaschierwachs) gelegt. Aufgrund der Ethanol 50%-Ergebnisse der Proben 1A1 bis 3 wurde die Probe 1A1 für weitere Untersuchungen ausgewählt, da hier weniger nicht identifizierbare Nebenprodukte detektierbar gewesen sind.
Der Vergleich der Proben 1A1-3 und 1B zeigt, dass die Probe 1B für die vorgesehenen Untersuchungen zu „gut“ ist. Der Fokus für die weiteren Arbeiten wird auf die Probe 1A gelegt, welche ein deutlich höheres Migrationspotential zeigt.

(5) **Probe 2A, 2B:** Für eine Migration auf Lebensmittel wird der Fokus auf ÖSA (Octadecenamid) und ESA (Erucamid) gelegt.

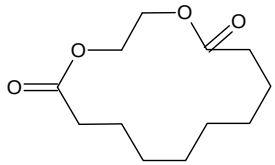
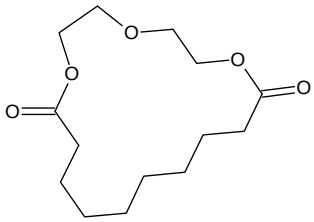
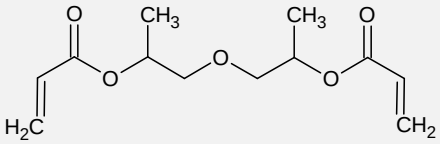
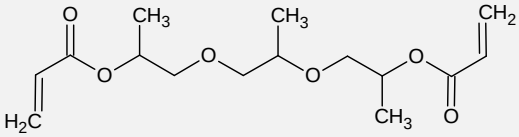
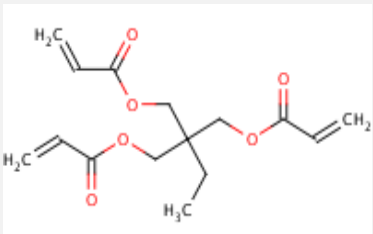
(6) **Probe 3A, 3B:** Der Vergleich der Proben 3A und 3B zeigt in Summe vergleichbare Migranten. Da aber die Konzentration der Heisssiegellack-Oligomer (SBS) in der Probe 3A geringer und die Aufarbeitung der Lebensmittel in den weiteren Untersuchungen sehr aufwändig ist, wird der Fokus auf die Probe 3B gelegt.

(7) **Probe 4A, 4B:** Der Vergleich der Proben 4A und 4B zeigt, dass die Probe 4A für die vorgesehenen Untersuchungen zu „gut“ ist. Der Fokus für die weiteren Arbeiten wird auf die Probe 4B gelegt, welche ein deutlich höheres Migrationspotential durch Migranten aus dem Harz („Harz-Berg“) zeigt.

(8) **Probe 5:** Aufgrund der Screening-ergebnisse wird für eine Migration auf Lebensmittel der Fokus auf die Papierkomponenten Lupeol und Betulin, beides Terpene, gelegt.

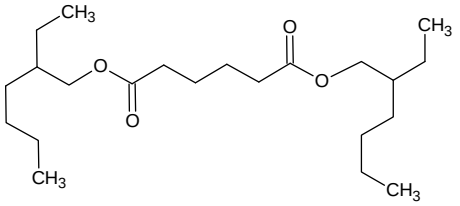
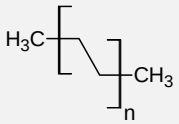
Ein Überblick über die Strukturen und weiterer Parameter gibt nachfolgende Tabelle 4. Dabei handelt es sich bei physikalischen Parametern um berechnete Werte aus der EPI Suite™ der EPA (U.S. Environmental Protection Agency); andere Angaben sind mit dem Index „exp.“ Gekennzeichnet.

Tab. 7 Informationen zu den ausgewählten Migranten

Probe	Name	CAS-Nr.	Struktur
1 (Hydrolyse)	1xSA+1xEG zykl. Reaktionsprodukt Sebacinsäure mit Ethylenglycol; Bestandteil von Kleber	-	 MW: 228,3 g/mol
	1xSA+1xDEG zykl. Reaktionsprodukt Sebacinsäure mit Diethylenglycol; Bestandteil von Kleber	-	 MW: 272,2 g/mol
2 (Hydrolyse)	DPGDA Dipropylenglycoldiacrylat; Bestandteil von Farbe	57472-68-1	 MW: 242,3 g/mol Log Kow: 1,68 Wasserlöslichkeit: 969 mg/L (25°C) Dampfdruck: 2,59 Pa (25°C); Sdp: 256°C
	TPGDA Tripropylenglycoldiacrylat; Bestandteil von Farbe	42978-66-5	 MW: 300,3 g/mol Log Kow: 1,82 Wasserlöslichkeit: 342 mg/L (25°C) Dampfdruck: 0,153 Pa (25°C); Sdp: 310°C
	TMPTA Trimethyloltriacrylat; Bestandteil von Farbe	15625-89-5	 MW: 296,3 g/mol Log Kow: 2,86 Wasserlöslichkeit: 46 mg/L (25°C) Dampfdruck: 0,075 Pa (25°C); Sdp: 322°C

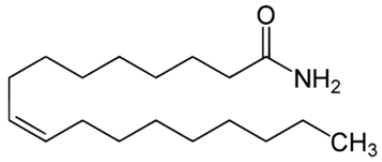
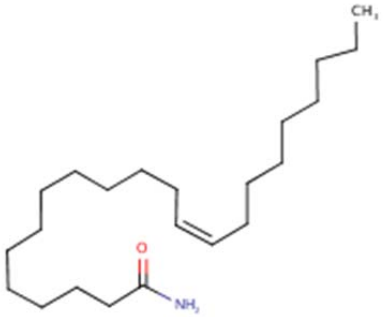
-Fortsetzung der Tabelle: siehe nächste Seite-

-Fortsetzung der Tab. 7-

3 (Hydrolyse)	DEHA Di(2-ethylhexyl)adipat; Weichmacher in Farbe	103-23-1	 MW: 370,6 g/mol Log Kow: 8,12 Wasserlöslichkeit: 0,78 mg/L (22°C)^{exp}. 0,0005 mg/L (25°C) Dampfdruck: 1,13x10^{-4} Pa (20°C)^{exp}; 0,0004 Pa (25°C); Sdp: 417°C^{exp}
1A1	Aliphat. Kohlenwasserstoff-Verteilung; Wachse, raffiniert, gewonnen aus erdölbasierten oder synthetischen Kohlenwasserstoffen, hohe Viskosität; Kaschierwachs	FCM 94; PM/Ref. 95859	 Durchschnittliches Molekulargewicht: mindestens 500 Da Viskosität bei 100 °C: mindestens 11 cSt (11x10^{-6} m^2 /s). Gehalt an mineralischen Kohlenwasserstoffen mit einer Kohlenstoffzahl kleiner als 25: höchstens 5 Gew.-%
	Eicosan (C20)	112-95-8	MW: 282,6 g/mol Log Kow: 10,16 Wasserlöslichkeit: 0,002 mg/L (25°C)^{exp}, 9,4-10^{-6} mg/L (25°C) Dampfdruck: 6,2x10^{-4} Pa (25°C)^{exp}; 0,04 Pa (25°C); Sdp:343°C ^{exp}
	Docosan (C22)	629-97-0	MW: 310.6 g/mol Log Kow: 11,15 Wasserlöslichkeit: 9,4x10^{-7} mg/L (25°C), Dampfdruck: 1,7x10^{-4} Pa (25°C)^{exp}; 0,009 Pa (25°C); Sdp:369°C^{exp}
	Tetracosan (C24)	646-31-1	MW: 338,7 g/mol Log Kow: 12,13 Wasserlöslichkeit: 9,25x10^{-8} mg/L (25°C), Dampfdruck: 5,4x10^{-4} Pa (25°C)^{exp}; 5,4x10-4 Pa (25°C); Sdp:391°C^{exp}

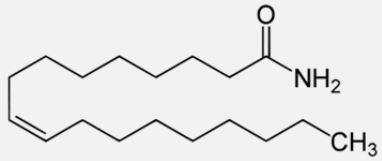
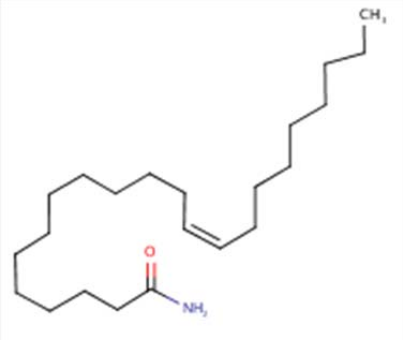
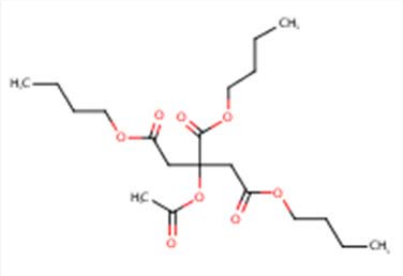
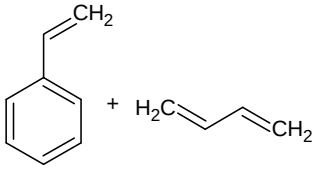
-Fortsetzung der Tabelle: siehe nächste Seite-

-Fortsetzung der Tab. 7-

	Hexacosan (C26)	630-01-3	MW: 366,7 g/mol Log Kow: 13,11 Wasserlöslichkeit: 0,0017 mg/L (25°C)^{exp}, Dampfdruck: 6,3x10^{-5} Pa (25°C)^{exp}; 0,0007 Pa (25°C); Sdp:412°C^{exp}
	Octacosan (C28)	630-02-4	MW: 394,8 g/mol Log Kow: 14,09 Wasserlöslichkeit: 8,84x10^{-10} mg/L (25°C), Dampfdruck: 2,1x10^{-7} Pa (25°C)^{exp}; 0,0002 Pa (25°C); Sdp: 432°C^{exp}
2A	ÖSA Octadecenamid	301-02-0	 MW: 281,5 g/mol Log Kow: 6,48 Wasserlöslichkeit: 0,046 mg/L (25°C) Dampfdruck: 2,1x10^{-5} Pa (25°C); Sdp: 414°C
	ESA Erucamid	112-84-5	 MW: 337,6 g/mol Log Kow: 8,44 Wasserlöslichkeit: 0,0005 mg/L (25°C) Dampfdruck: 1,1x10^{-5} Pa (25°C); Sdp: 461°C

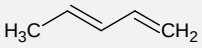
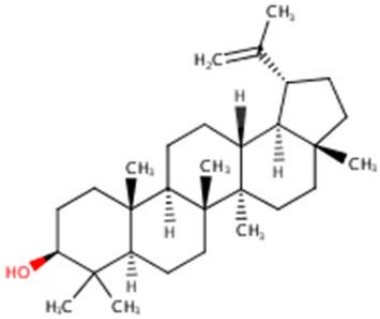
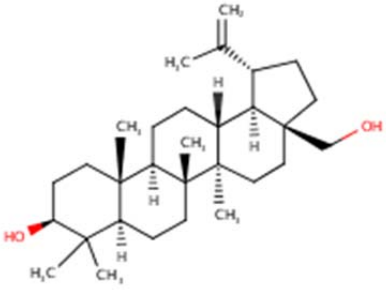
-Fortsetzung der Tabelle: siehe nächste Seite-

-Fortsetzung der Tab. 7-

2B	ÖSA Octadecenamid	301-02-0	 MW: 281,5 g/mol Log Kow: 6,48 Wasserlöslichkeit: 0,046 mg/L (25°C) Dampfdruck: 2,1x10^{-5} Pa (25°C); Sdp: 414°C
	ESA Erucamid	112-84-5	 MW: 337,6 g/mol Log Kow: 8,44 Wasserlöslichkeit: 0,0005 mg/L (25°C) Dampfdruck: 1,1x10^{-5} Pa (25°C); Sdp: 461°C
	ATBC Acetyltributylcitrat	77-90-7	 MW: 402,5 g/mol Log Kow: 4,29 Wasserlöslichkeit: 5 mg/L (20°C)^{exp}. 0,65 mg/L (25°C); Dampfdruck: 0,0006 Pa (25°C); Sdp: 411°C
3B	Heisssiegellack-Oligomere (SBS)		 polym.

-Fortsetzung der Tabelle: siehe nächste Seite-

-Fortsetzung der Tab. 7-

4B	„Harz-Berg“ Bestandteil von Kleber	68478-07-9	 polym. MW: / g/mol Log Kow: 17,75 Wasserlöslichkeit: 7,2x10^{-14} mg/L (25°C) Dampfdruck: 6,7x10^{-8} Pa (25°C); Sdp: 546°C
5	Lupeol Papierkomponente	545-47-1	 MW: 426,7 g/mol Log Kow: 9,23 Wasserlöslichkeit: 8,8x10^{-5} mg/L (25°C) Dampfdruck: 6,7x10^{-9} Pa (25°C); Sdp: 452°C
	Betulin Papierkomponente	473-98-3	 MW: 442,7 g/mol Log Kow: 8,18 Wasserlöslichkeit: 0,0002 mg/L (25°C) Dampfdruck: 4,1x10^{-11} Pa (25°C); Sdp: 495°C

5 Arbeitsschritt 3 (AS 3)

Im dritten Arbeitsschritt (AS 3) wurden die in AS 2 ausgewählten Substanzen spezifisch in Lebensmittelsimulanzien zu mehreren Zeitpunkten („Kinetik“) gemessen. Tabelle 5 zeigt die durchgeführten Migrationsuntersuchungen auf:

Tab. 8 Übersicht zu den durchgeführten spezifischen Messungen in AS 3

Nr.	Verpackungsmaterial	Lebensmittel-simulanz	Temperatur/Zeit-Bedingungen
1 (Hydrolyse)	PET/PE-Verbundfolie (Mit viel Kaschierkleber, unbedruckt)	Ethanol 95%	1, 2, 4, 7, 10 Tage/ 40°C
		Tenax	1, 2, 4, 7, 10 Tage/ 40°C
2 (Hydrolyse)	20 µm mono-OPP-Folie (UV-Druckfarbe mit Acrylaten)	Ethanol 95%	1, 2, 4, 7, 10 Tage/ 40°C
		Tenax	1, 2, 4, 7, 10 Tage/ 40°C
3 (Hydrolyse)	20 µm mono-OPP-Folie Lösungsmittelbasierte Druckfarbe (mit Weichmacher DEHA und Verzögerer)	Ethanol 95%	1, 2, 4, 7, 10 Tage/ 40°C
		Tenax	1, 2, 4, 7, 10 Tage/ 40°C
1A	Butter- und Käsewickler; Alu/Wachs/Papier hochfettdicht	Ethanol 95%	1, 2, 4, 7, 10 Tage/ 40°C
		Ethanol 95%	2, 4, 7, 10 Tage/ 23°C
		Tenax	10 Tage/ 40°C
2A	Twist-off-Deckel mit verschiedenen Dichtungsmassen (Dichtungsmasse A)	Ethanol 10%	2 Stunden/ 100°C
		Ethanol 20%	2 Stunden/ 100°C
		Ethanol 50%	2 Stunden/ 100°C
		Tenax	10 Tage/ 40°C
2B	Twist-off-Deckel mit verschiedenen Dichtungsmassen (Dichtungsmasse B)	Ethanol 10%	30 Minuten/ 120°C
		Ethanol 20%	30 Minuten/ 120°C
		Ethanol 30%	1, 2, 4, 7, 10 Tage/ 40°C
		Ethanol 50%	1, 2, 4, 7, 10 Tage/ 40°C
			30 Minuten/ 120°C
		Tenax	10 Tage/ 40°C
3B	Platinen (mit Heisssiegellack; Lack A)	Ethanol 50%	1, 2, 4, 7, 10 Tage/ 40°C
		Ethanol 95%	1, 2, 4, 7, 10 Tage/ 40°C
4B	Wiederverschließbare Verpackungen (Verpackung (A) f. Schokolade)	Ethanol 70%	1, 2, 4, 7, 10 Tage/ 40°C
		Ethanol 95%	1, 2, 4, 7, 10 Tage/ 40°C
5	Backpapier (Frischfaser)	Ethanol 95%	1 Stunde/ 130°C

6 Arbeitsschritt 4 (AS 4)

Folgende Lebensmittel werden für die Untersuchungen betrachtet:

1. Schmelzkäse (Milkana);
2. Schokolade (Confiserie Heilemann);
3. Joghurt Natur (3,5%; Müllermilch);
4. Öl (aus Supermarkt);
5. Prüfteig (neutral).

Es werden zuerst die Wiederfindungen, Stabilitäten und die Anfangskonzentrationen ($c_{P,0}$) der Substanzen in den Lebensmittelmatrizes bestimmt. Dann folgen entsprechende Kinetik-Untersuchungen bei zumindest Raumtemperatur, bei denen die Proben mit den Lebensmitteln in Kontakt kommen. Die Ester werden spezifisch gemessen.

Tab. 9 Übersicht zu den durchgeführten spezifischen Messungen aus Lebensmitteln in AS 4

Nr.	Verpackungsmaterial	Lebensmittel	Temperatur/Zeit-Bedingungen
1 (Hydrolyse)	PET/PE-Verbundfolie (Mit viel Kaschierkleber, unbedruckt)	Semmelbrösel	7, 10, 15, 20, 30, 60 Tage/ 23°C
			4, 7, 10, 15, 20, 30, 60 Tage/ 40°C
		Schokolade	7, 10, 15, 20, 30, 60 Tage/ 23°C
			4, 7, 10, 15, 20, 30, 60 Tage/ 40°C
		Schmelzkäse	7, 10, 15, 20, 30, 60 Tage/ 23°C
			4, 7, 10, 15, 20, 30, 60 Tage/ 40°C
2 (Hydrolyse)	20 µm mono-OPP-Folie (UV-Druckfarbe mit Acrylaten)	Semmelbrösel	8, 10, 15, 20, 25, 30 Tage/ 23°C
			4, 8, 10, 15, 20, 25, 30 Tage/ 40°C
		Schokolade	8, 10, 15, 20, 25, 30 Tage/ 23°C
			4, 8, 10, 15, 20, 25, 30 Tage/ 40°C
	20 µm mono-OPP-Folie (UV-Druckfarbe mit Acrylaten)	Schmelzkäse	8, 10, 15, 20, 25, 30 Tage/ 23°C
			4, 8, 10, 15, 20, 25, 30 Tage/ 40°C
3 (Hydrolyse	20 µm mono-OPP-Folie Lösungsmittelbasierte Druckfarbe (mit Weichmacher DEHA und Verzögerer)	Semmelbrösel	7, 10, 15, 25, 30, 60, 90, 120, 150, 200 Tage/ 23°C
			4, 7, 10, 15, 25, 60, 90, 120, 150, 200 Tage/ 40°C
		Schokolade	7, 10, 15, 25, 30, 60, 90, 120, 150, 200, 230 Tage/ 23°C
			7, 10, 15, 25, 30, 60, 90, 120, 150, 200, 230 Tage/ 40°C
		Schmelzkäse	7, 10, 15, 25, 30, 60, 90, 120, 150, 200, 230 Tage/ 23°C
			7, 10, 15, 25, 30, 60, 90, 120, 150 Tage/ 40°C

-Fortsetzung der Tabelle: siehe nächste Seite-

-Fortsetzung der Tab. 9-

1A	Butter- und Käsewickler; Alu/Wachs/Papier hochfettdicht	Schokolade	30, 60, 90, 140, 180 Tage/ 23°C
			1, 2, 4, 7, 10, 15, 20, 30, 60 Tage/ 40°C
		Schmelzkäse	10, 20, 30, 60, 90, 140, 180 Tage/ 23°C
			1, 2, 4, 7, 10, 15, 20, 30, 60 Tage/ 40°C
2A	Twist-off-Deckel (mit Dichtungsmasse A)	Olivenöl	2 Stunden/ 100°C
			10 Tage/ 40°C
			10 Tage/ 60°C
2B	Twist-off-Deckel (mit Dichtungsmasse B)	Olivenöl	30 Minuten/ 120°C
			10 Tage/ 40°C
			10 Tage/ 60°C
3B	Platinen (mit Heisssiegellack; Lack A)	Schokolade	30, 60, 90, 140, 180 Tage/ 23°C
			4, 7, 10, 15, 20, 30, 60 Tage/ 40°C
		Schmelzkäse	30, 60, 90, 140, 180 Tage/ 23°C
			4, 7, 10, 15, 20, 30, 60 Tage/ 40°C
		Joghurt	30, 60, 90, 140, 180 Tage/ 23°C
			4, 7, 10, 15, 20, 30, 60 Tage/ 40°C
4B	Wiederverschließbare Verpackungen (Verpackung (A) f. Schokolade)	Schokolade	10, 20, 30, 60, 90, 140, 180 Tage/ 23°C
			4, 7, 10, 15, 20, 30, 60 Tage/ 40°C
		Schmelzkäse	10, 20, 30, 60, 90, 140, 180 Tage/ 23°C
			4, 7, 10, 15, 20, 30, 60 Tage/ 40°C
5	Backpapier (Frischfaser)	Prüfteig (nach DIN 10955:2004-06)	30 Minuten/ 220°C

In den beiden nachfolgenden Abbildungen ist beispielhaft die Auswertung der Messwerte auf Lebensmittelsimulanzien und Lebensmittel dargestellt.

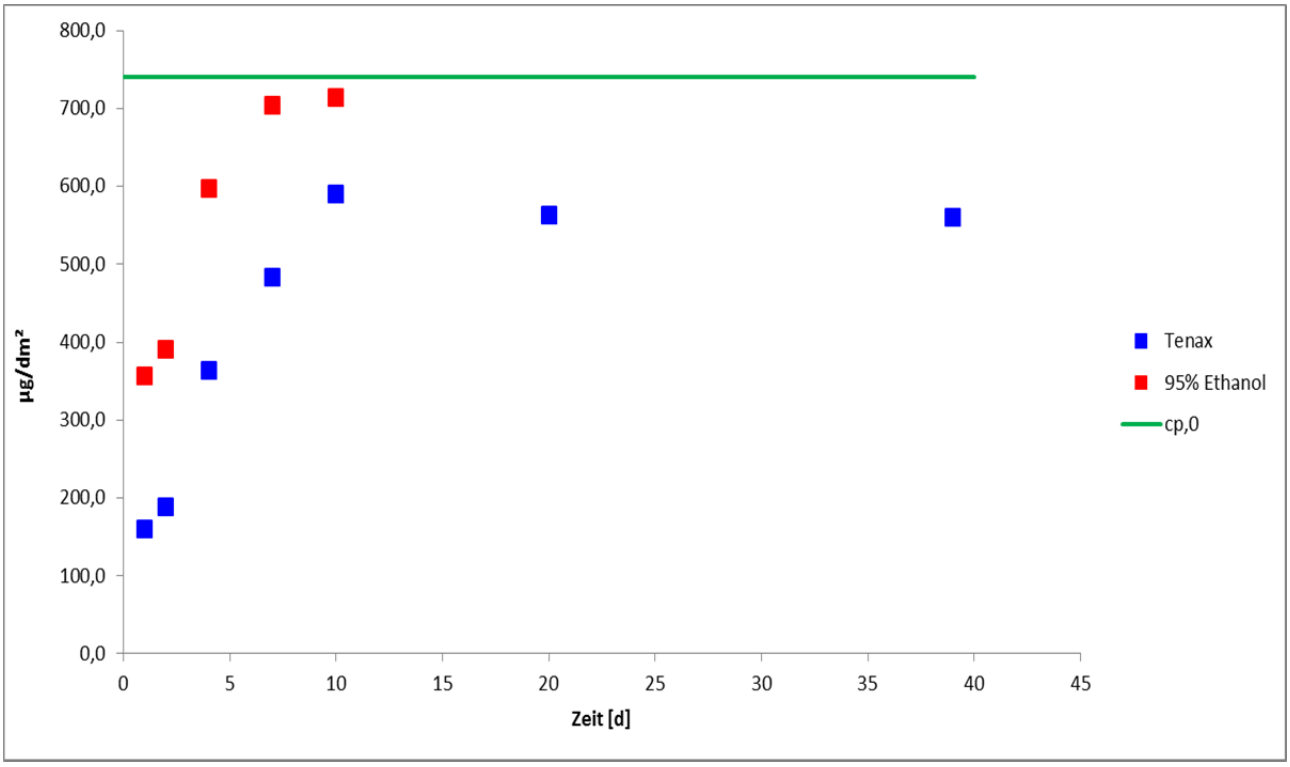


Abb. 2 Kinetik für den Übergang von DEHA aus der Probe 3 auf die **Lebensmittelsimulanzien** Ethanol 95% und Tenax® bei 40°C

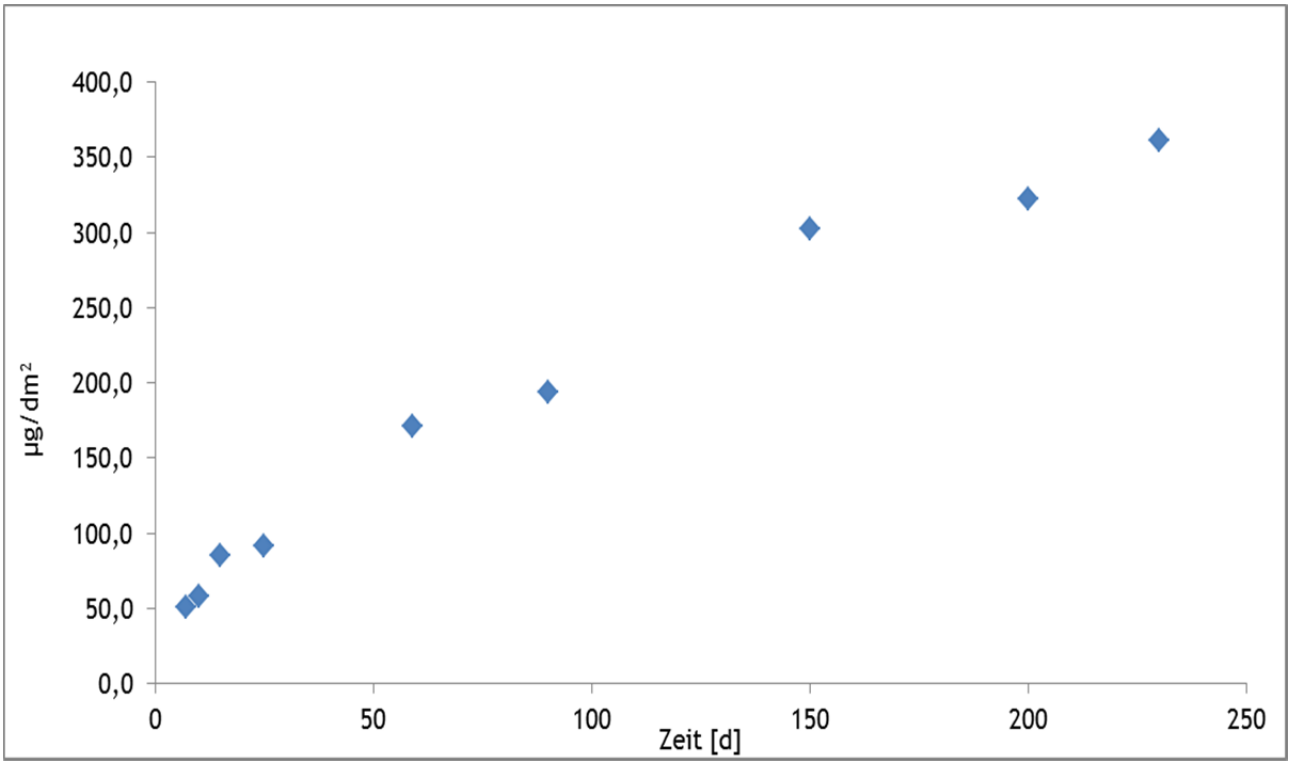


Abb. 3 Kinetik für den Übergang von DEHA aus der Probe 3 auf **geraspelte Schokolade** bei 23°C

7 Auswertung der Ergebnisse aus AS 2 - 4

7.1 Probe 1 (Hydrolyse)

In den beiden folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse zu der Probe 1 (Hydrolyse) zusammengefasst.

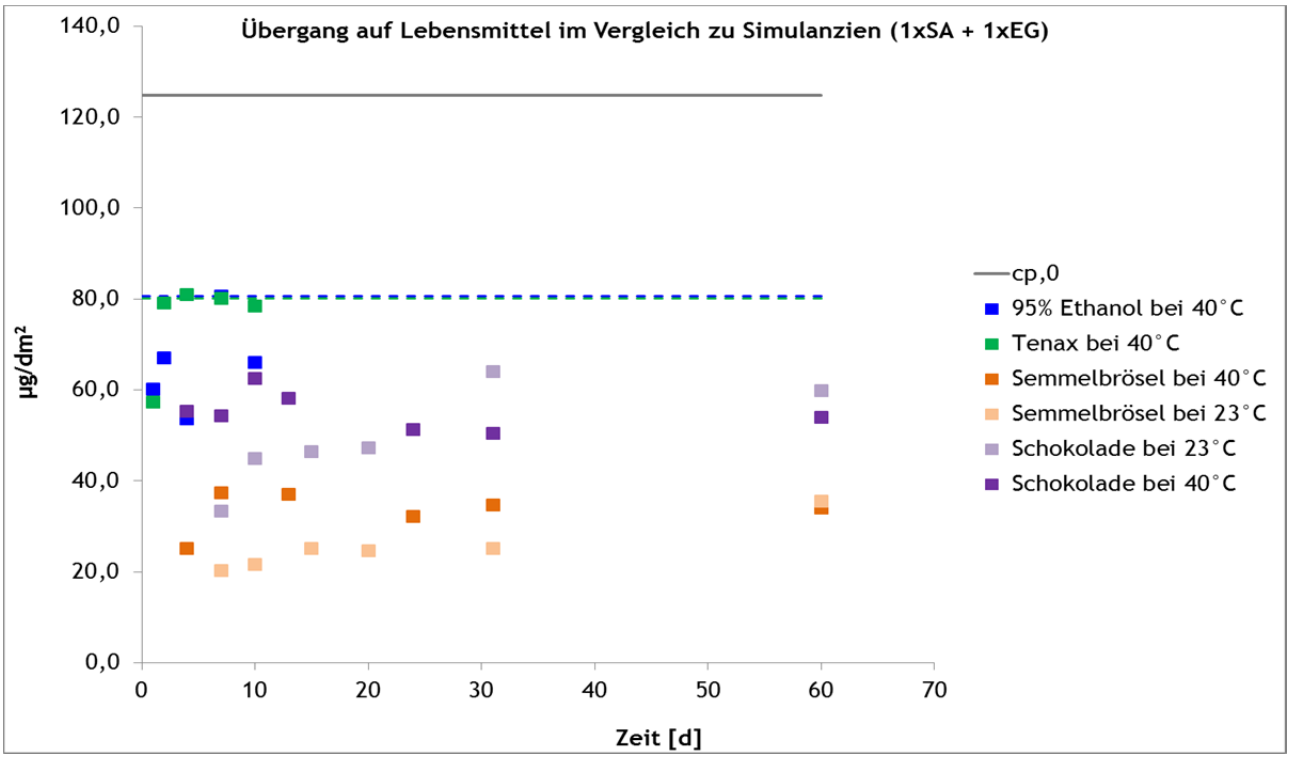


Abb. 4 Übersicht über alle Ergebnisse der Kinetik-Untersuchungen zu 1xSA+1xEG

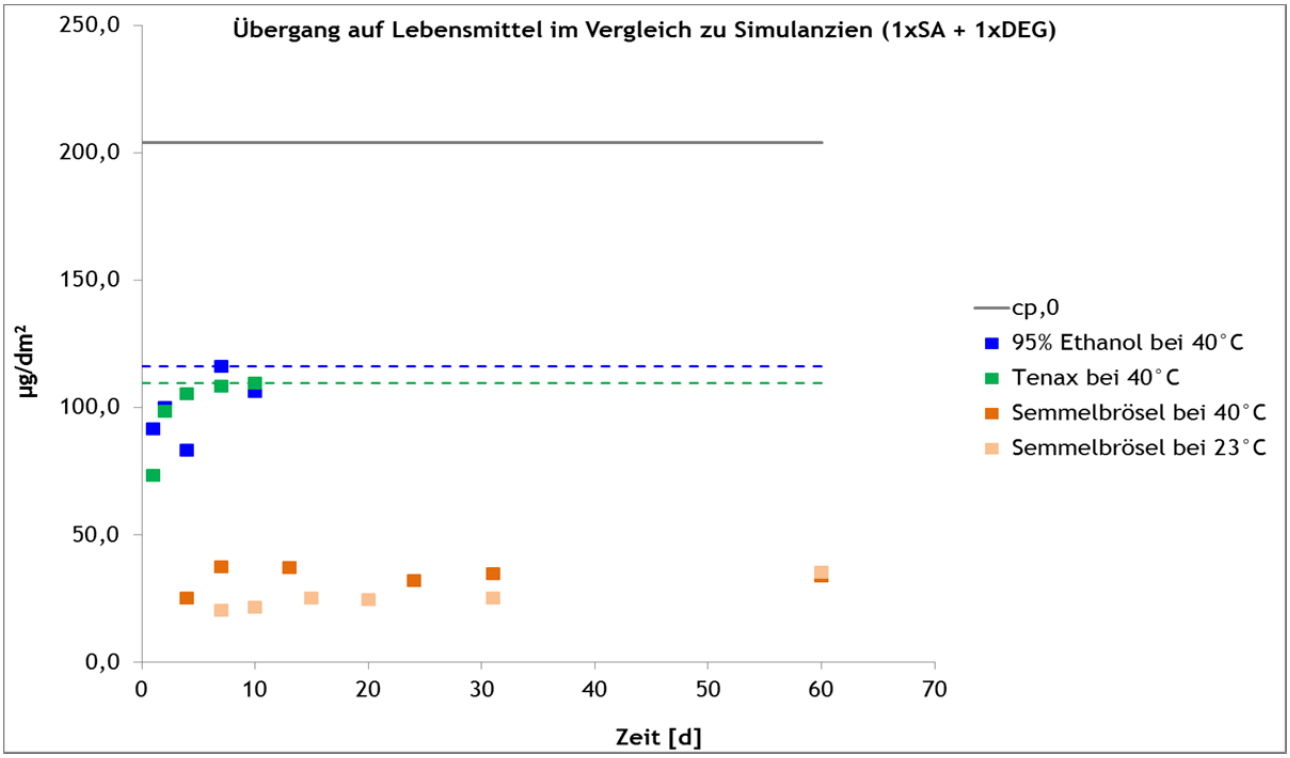


Abb. 5 Übersicht über alle Ergebnisse der Kinetik-Untersuchungen zu 1xSA+1xDEG

Folgende Ergebnisse können den Abbildungen entnommen werden:

1. Allgemein

1.1. Bei höheren Temperaturen wird schneller ein Gleichgewicht erreicht (Abb. 4).

1.2. Die Migration in Semmelbrösel ist kleiner als in den Simulanzien oder in der Schokolade.

1.3. Die Migrationsmengen auf Tenax sind mindestens so hoch wie in Ethanol 95%. Der Grund liegt in der hohen Flüchtigkeit von cyclischen Verbindungen.

1.4. Der $c_{P,0}$ von 1xSA+1xEG ist annähernd doppelt so hoch wie von 1xSA+1xDEG.

1.5. 1xSA+1xEG geht trotz deutlich geringerem $c_{P,0}$ im Vergleich zu 1xSA+1xDEG in ähnlichem Konzentrationsbereich auf das Tenax über. Der Grund liegt im kleinerem Molekulargewicht von 1xSA+1xEG und einer damit höheren Flüchtigkeit und einem größerem Diffusionskoeffizienten D_P (-> schnellere Diffusion in Matrix).

2. Vergleich Fettsimulanz - Schokolade

2.1. Messwerte in Et.95 und Schokolade sind bei 40°C nach 10 Tagen in einem Gleichgewichtszustand.

2.2. Nach 10 Tagen konnte bei 40°C annähernd dieselbe Menge an 1xSA+1xEG in der Schokolade gemessen werden wie in Et.95% (Abb. 4).

2.3. Nach 10 Tagen bei 23°C waren es ca. ¾, wobei nach 20 Tagen sich der Migrationswert an 1xSA+1xEG an dem Et.95%-Wert angleicht (Abb. 4).

3. Vergleich Simulanz für trockene Lebensmittel - Semmelbrösel

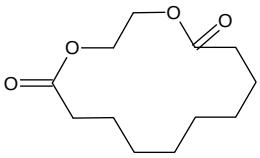
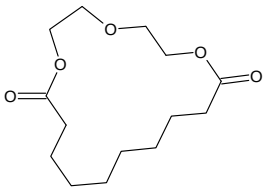
3.1. Messwerte in Tenax und Semmelbrösel sind bei 40°C nach spätestens 7 Tagen im Gleichgewichtszustand (Abb. 4, 5).

3.2. In den Semelbröseln nähern sich bei 23°C die Migrationswerte an denen bei 40°C immer mehr an (Abb. 4, 5).

3.3. In Semmelbrösel wird im Vergleich zu Tenax bei 40°C nur ca. 1/2 an 1xSA+1xEG bzw. 1/3 an 1xSA+1xDEG nach 10 Tagen detektiert (Abb. 4, 5). Bei 23°C liegen die Ergebnisse noch weiter auseinander.

Folgende Schlussfolgerungen bzgl. der Untersuchung der Migration mit Simulanzien in Hinblick auf eine Konformitätsbewertung können gezogen werden:

Tab. 10 Schlussfolgerungen zu Migranten in Probe Nr. 1 (Hydrolyse)

Probe	Substanz	Lebens-mittel	Simulanz	Red.-faktor [1)]	Migrations-bedingungen
Nr. 1 (Hydrolyse) PET/Kleber/PE-Verbundfolie	**1xSA+1xEG**  MW: 228,3 g/mol Bestandteil von Kleber	fettig (Schokol.)	Et.95%	/	10 Tage/ 40°C
		trocken Semmelbr.)	Tenax	2	10 Tage/ 40°C
Probe	**Substanz**	**Lebens-mittel**	**Simulanz**	**Red.-faktor [1)]**	**Migrations-bedingungen**
Nr. 1 (Hydrolyse) PET/Kleber/PE-Verbundfolie	**1xSA+1xDEG**  MW: 272,2 g/mol Bestandteil von Kleber	fettig (Schokol.)	Et.95%	/	10 Tage/ 40°C
		trocken Semmelbr.)	Tenax	2	10 Tage/ 40°C

[1)] Die Migration mittels Simulanzien soll überschätzende Werte ergeben!

7.2 Probe 2 (Hydrolyse)

In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse zu der Probe 2 (Hydrolyse) zusammengefasst. TMPTA konnte aufgrund von Überlagerungen nicht in Lebensmitteln ausgewertet werden.

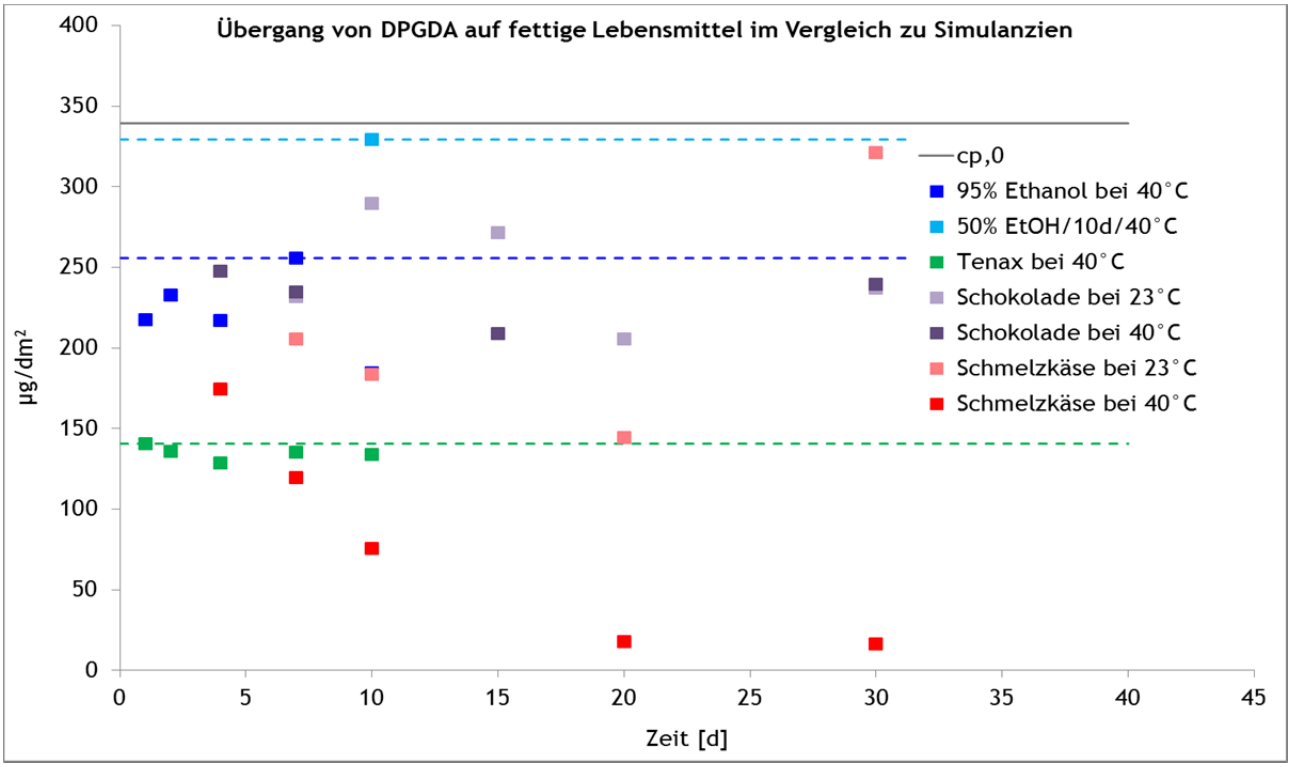


Abb. 6 Ergebnisse der Untersuchungen zu DPGDA mit fettigen Lebensmitteln und Simulanzien (Hinweis zu Schmelzkäse; sehr geringe Stabilitäten wurden nicht berücksichtigt)

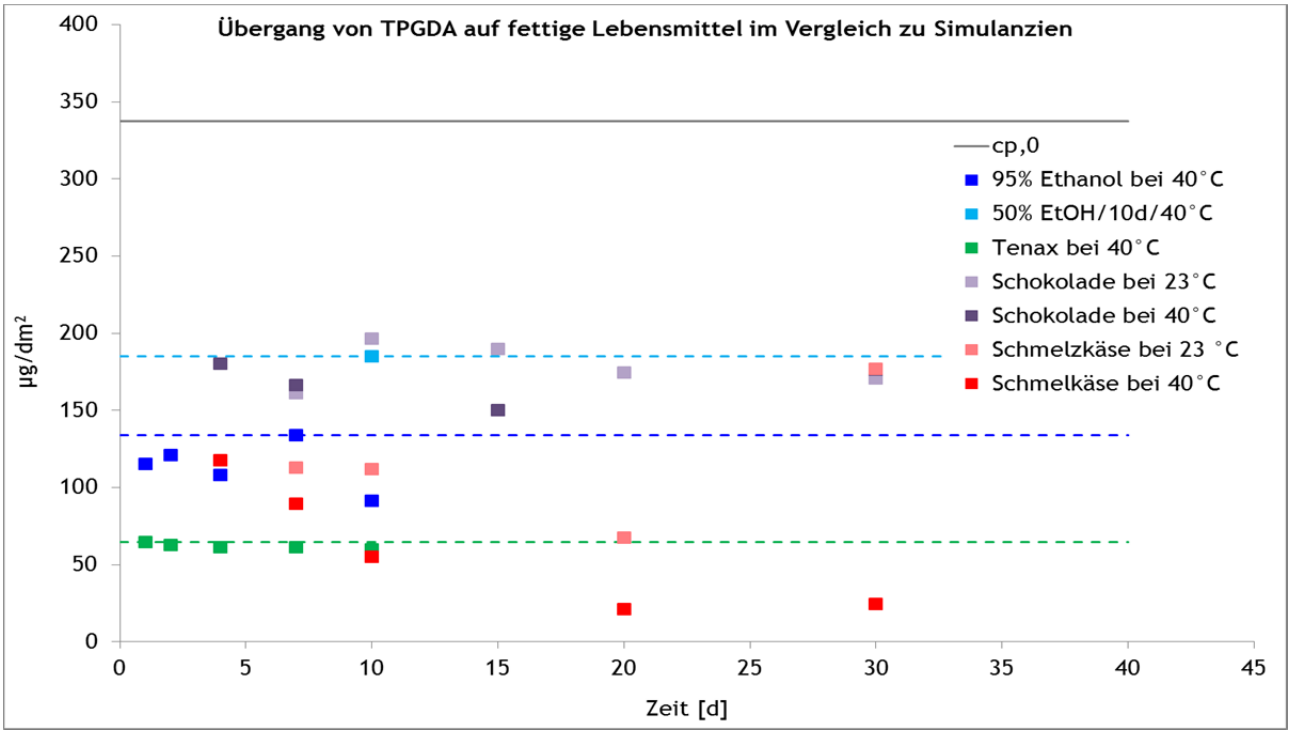


Abb. 7 Ergebnisse der Untersuchungen zu TPGDA mit fettigen Lebensmitteln und Simulanzien (Hinweis zu Schmelzkäse; sehr geringe Stabilitäten wurden nicht berücksichtigt)

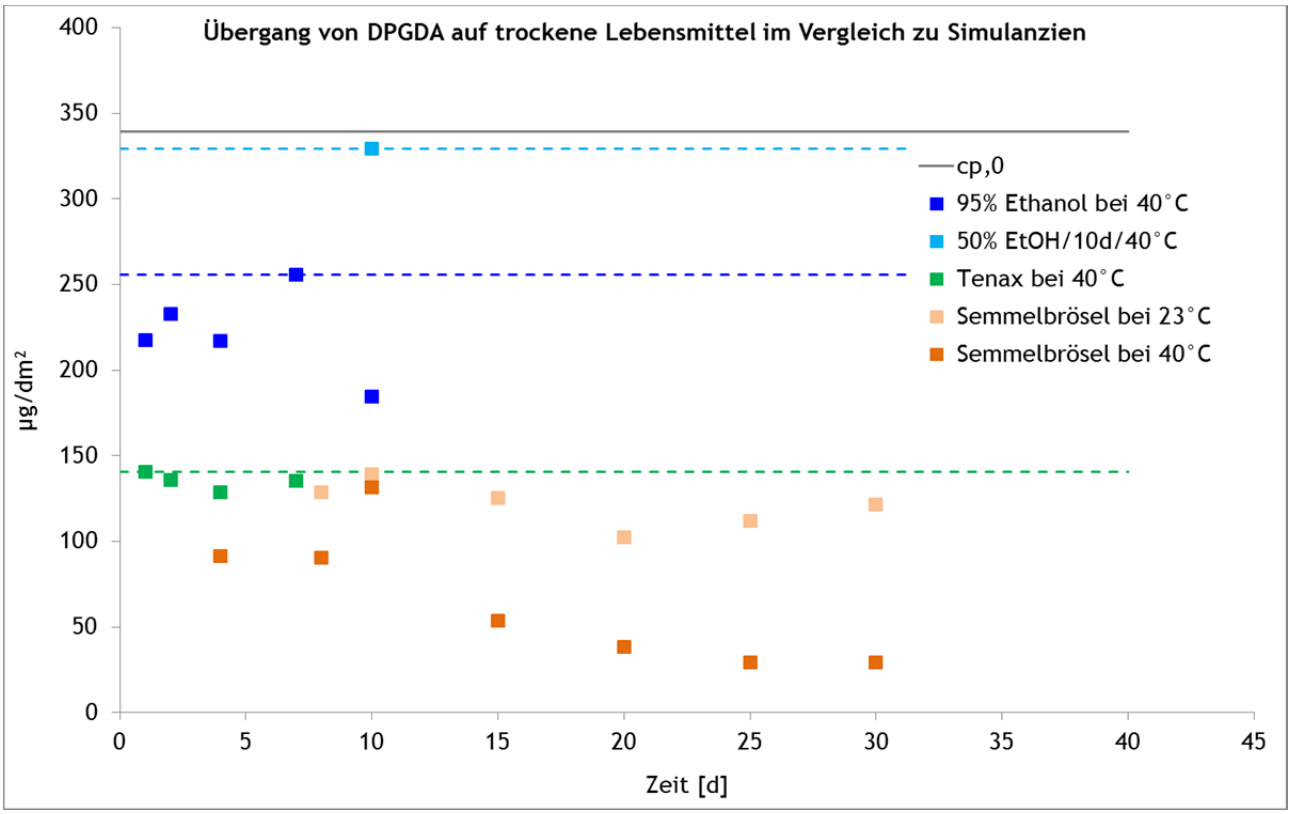


Abb. 8 Ergebnisse der Untersuchungen zu DPGDA mit trockenen Lebensmitteln und Simulanzien

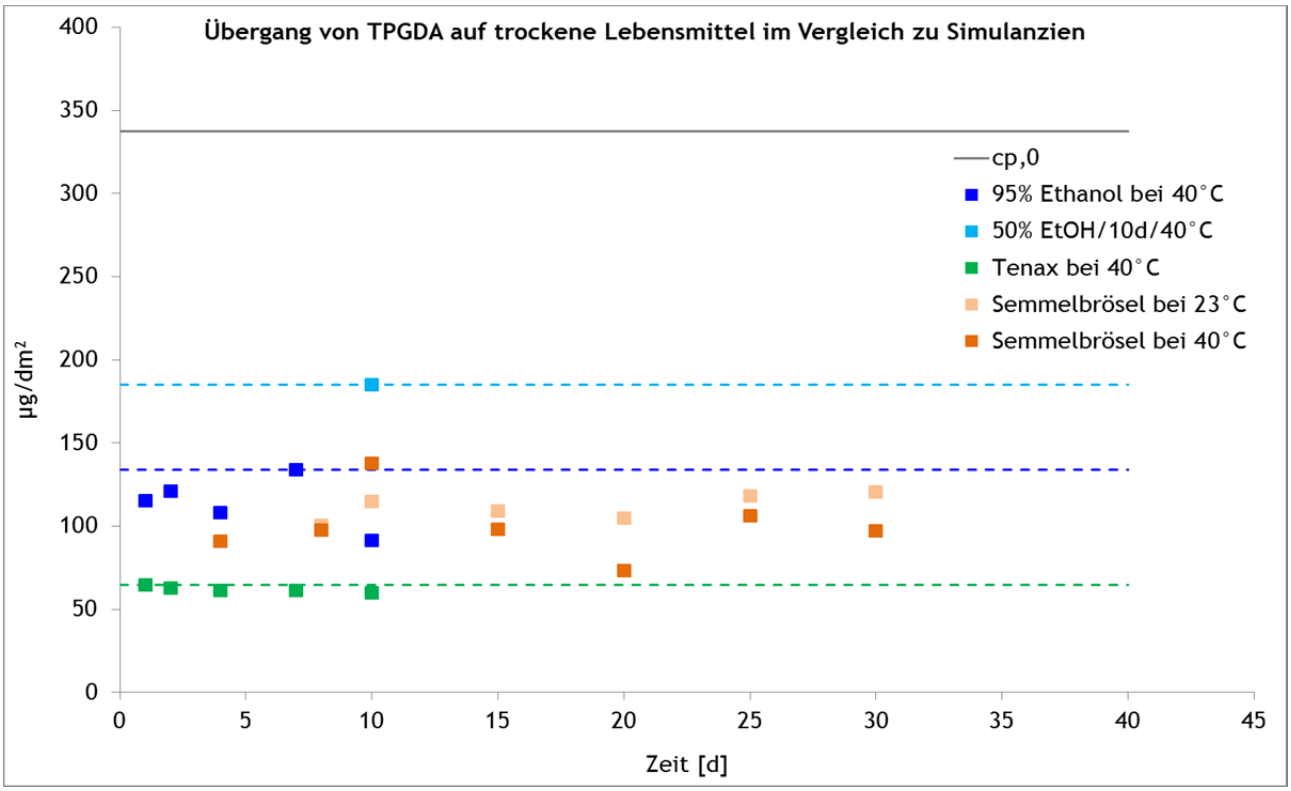


Abb. 9 Ergebnisse der Untersuchungen zu TPGDA mit trockenen Lebensmitteln und Simulanzien

TMPTA konnte aufgrund von Überlagerungen nicht in Lebensmitteln ausgewertet werden. Die Übergänge auf Simulanzien sollen hier noch einmal abgebildet werden.

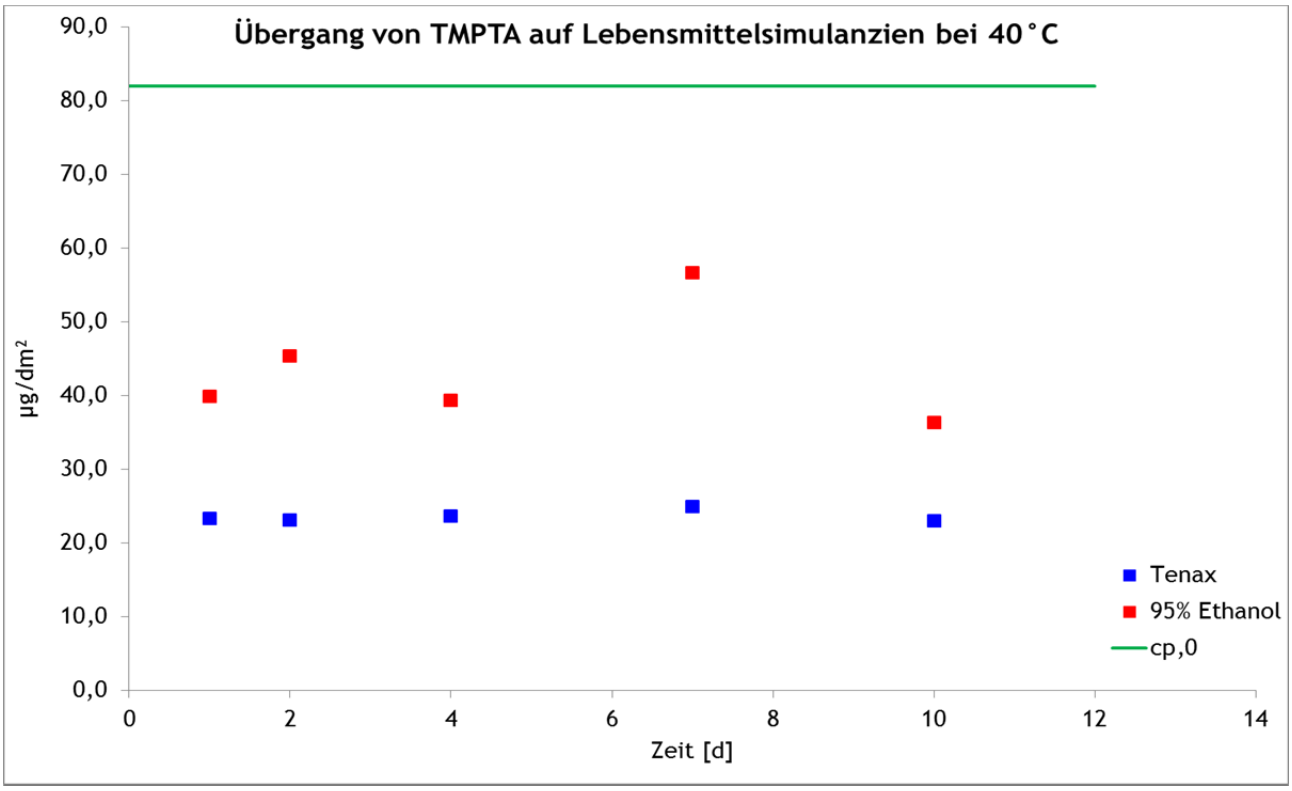


Abb. 10 Ergebnisse der Untersuchungen zu TMPTA mit Simulanzien

Folgende Ergebnisse können den Abbildungen entnommen werden, wobei TMPTA gesondert betrachtet wird, da hier „nur“ Ergebnisse für Simulanzien vorliegen:

1. Allgemein

1.1. Die Migration aller Substanzen ist nach mindestens 1 Tag im Gleichgewicht.

1.2. Die Anfangskonzentrationen ($c_{P,0}$) von DPGDA und TPGDA sind annähernd gleich, bei TMPTA geringer (ca. ¼ im Vergleich zu den zuvor genannten Substanzen).

1.3. Die Migration von DPGDA ist immer höher als von TPGDA.

1.4. Im Fall von DPGDA migrieren ca. 60% (Et.95%, Schoko) bzw. ca. 30% (Tx, S-brösel) des $c_{P,0}$-Wertes, im Fall von TPGDA ca. 45% (Et.95%, Schoko) bzw. ca. 30% (Tx, S-brösel).

1.5. Die Migration auf Schokolade ist immer höher als auf Semmelbrösel und ist davon unabhängig, ob die Migration bei 23°C oder bei 40°C durchgeführt wurde.

1.6. Das Simulanz Et.95% ergibt immer höhere Werte als Tenax.

1.7. Aufgrund der Wasserlöslichkeit der Acrylate ist deren Migration in Et.50% höher als in Et.95%. Die Migration auf Tenax ist auch kleiner als in Et.50%. Der Et.50%-Wert, annähernd der $c_{P,0}$-Wert, ergibt sich aus dem Screening-FID-Wert inkl. Berücksichtigung des im Anhang beschriebenen Faktors, gebildet aus den semiquant. und spezifischen Messungen.

1.8. Die Migrationswerte nehmen für DPGDA und TPGDA bei 40°C auf Semmelbrösel und im Fall von Schmelzkäse ab, wobei der Trend im Schmelzkäse noch ausgeprägter gewesen ist. Möglicherweise treten bei erhöhten Temperaturen Folgereaktionen der Acrylate auf. Hinweis: Bei den Migrationswerten aus dem Schmelzkäse wurden die sehr geringen Stabilitäten nicht berücksichtigt!

2. Vergleich Fettsimulanz - Schokolade

2.1. Im Fall von DPGDA entspricht Et.95% (40°C) der Schokolade bei 23°C (und auch 40°C). Anmerkung: Tenax (40°C) unterschätzt um den Faktor 2.

2.2. Im Fall von TPGDA unterschätzt Et.95% im Vergleich zu den Werten in der Schokolade bei 23°C (und auch 40°C) um den Faktor 2. Et.50% (40°C) könnte hier geeigneter sein (Einpunktmessung). Anmerkung: Tenax (40°C) unterschätzt um den Faktor 4.

3. Vergleich Fettsimulanz - Schmelzkäse

3.1. Im Fall von DPGDA entspricht Et.95% (40°C) den mittleren Werten des Schmelzkäses bei 23°C. Anmerkung: Tenax (40°C) unterschätzt.

3.2. Im Fall von TPGDA entspricht Et.95% (40°C) den mittleren Werten des Schmelzkäses bei 23°C. Anmerkung: Tenax (40°C) unterschätzt.

4. Vergleich Simulanz für trockene Lebensmittel - Semmelbrösel

4.1. Die Migration von DPGDA auf Semmelbrösel bei 23°C wird von Tenax (40°C) gut abgebildet. Anmerkung: Et.95% und Et.50% überschätzen.

4.2. Tenax (40°C) unterschätzt die Migration von TPGDA auf Semmelbrösel bei 23°C um den Faktor 2. Dies ist mit Et.95% nicht der Fall, das nur geringfügig überschätzt. Der Grund liegt hier auf der deutlich geringeren Flüchtigkeit des größeren TPGDA´s im Vergleich zu DPGDA.

5. Analogie-Folgerungen für das TMPTA

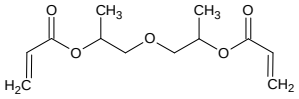
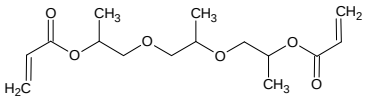
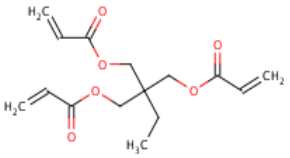
5.1. Der prozentuale Anteil der Et. 95%-Migration in Bezug auf den $c_{P,0}$ beträgt im Fall des TMPTA´s ca. 50%, der Tenax-Anteil bei ca. 30% und ist damit eher mit dem TPGDA vergleichbar.

5.2. Trockene Lebensmittel: Bezieht man zusätzlich die Parameter Molekulargewicht, Dampfdruck und Siedepunkt in die Betrachtung mit ein, dann sollte die Migration des TMPTA´s in Lebensmittel eher mit TPGDA vergleichbar sein. Da der (berechnete!) Dampfdruck laut Datenbank noch geringer als bei TPGDA ist, sollte hier ein Multiplikationsfaktor von 3 sicherheitshalber berücksichtigt werden. Et.95% bedarf keiner derartigen Korrekturen, da die (berechnete!) Wasserlöslichkeit in der Reihe DPGDA-TPGDA-TMPTA abnimmt.

5.3. Fettige Lebensmittel: Die (berechnete!) Wasserlöslichkeit nimmt in der Reihe DPGDA-TPGDA-TMPTA ab. Aus diesem Grund wird eine mögliche Verwendung von Et.50% hier nicht mehr in Betracht gezogen.

Folgende Schlussfolgerungen bzgl. der Untersuchung der Migration mit Simulanzien in Hinblick auf eine Konformitätsbewertung können gezogen werden:

Tab. 11 Schlussfolgerungen zu Migranten in Probe Nr. 2 (Hydrolyse)

Probe	Substanz	Lebens-mittel	Simulanz	Red.-faktor [1)]	Migrations-bedingungen
Nr. 2 (Hydrolyse) 20 µm mono-OPP-Folie, UV-Druckfarbe mit Acrylaten	**DPGDA**  MW: 242,3 g/mol Log Kow: 1,68 Wasserl.k.: 969 mg/L (25°C) Dampfdruck: 2,59 Pa (25°C) Sdp: 256°C Bestandteil von UV-Farbe	fettig	Et.95%	/	10 Tage/ 40°C
		trocken	Tenax	/	10 Tage/ 40°C
Probe	**Substanz**	**Lebens-mittel**	**Simulanz**	**Red.-faktor [1)]**	**Migrations-bedingungen**
Nr. 2 (Hydrolyse) 20 µm mono-OPP-Folie, UV-Druckfarbe mit Acrylaten	**TPGDA**  MW: 300,3 g/mol Log Kow: 1,82 Wasserl.k.: 342 mg/L (25°C) Dampfdruck: 0,15 Pa (25°C) Sdp: 310°C Bestandteil von UV-Farbe	fettig (Schokol.)	Et.95%	/; x2 (!)	10 Tage/ 40°C
			Et.50%?!	/	10 Tage/ 40°C
		fettig (Käse)	Et.95%	/	10 Tage/ 40°C
		trocken	Tenax	/; x2 (!)	10 Tage/ 40°C
			Et.95%	/	10 Tage/ 40°C
Probe	**Substanz [2)]**	**Lebens-mittel**	**Simulanz**	**Red.-faktor [1)]**	**Migrations-bedingungen**
Nr. 2 (Hydrolyse) 20 µm mono-OPP-Folie, UV-Druckfarbe mit Acrylaten	**TMPTA**  MW: 296,3 g/mol Log Kow: 2,86 Wasserl.k.: 46 mg/L (25°C) Dampfdruck: 0,08 Pa (25°C) Sdp: 322°C Bestandteil von UV-Farbe	fettig (Schoko)	Et.95%	/; x2 (!)	10 Tage/ 40°C
		fettig (Käse)	Et.95%	/	10 Tage/ 40°C
		trocken (Semmelbr.)	Tenax	/; x3 (!)	10 Tage/ 40°C
			Et.95%	/	10 Tage/ 40°C

[1)] Die Migration mittels Simulanzien soll überschätzende Werte ergeben!

[2)] **Analogie-Betrachtung** auf Basis von Migrationsuntersuchungen in Simulanzien!

7.3 Probe 3 (Hydrolyse)

In den beiden folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse zu der Probe 3 (Hydrolyse) zusammengefasst.

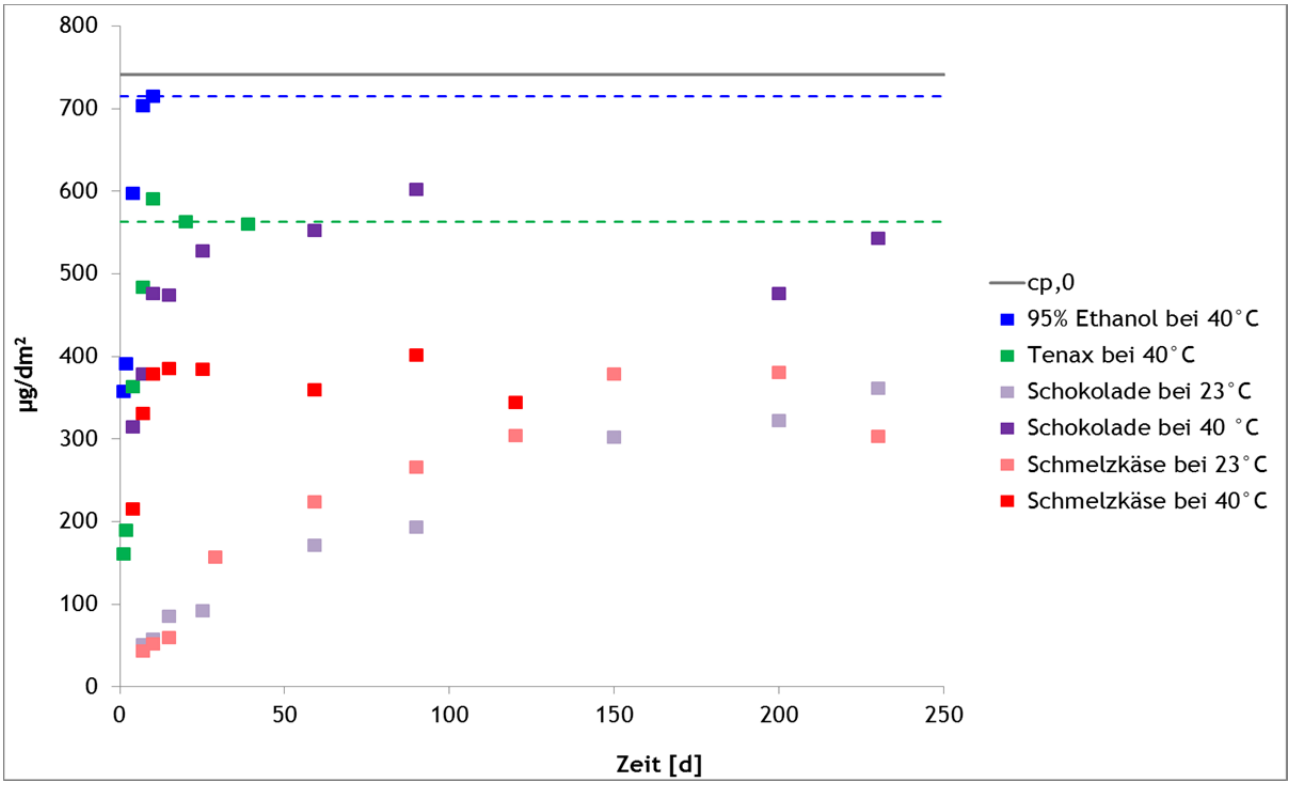


Abb. 11 Ergebnisse der Kinetik-Untersuchungen zu DEHA mit fettigen Lebensmitteln und Simulanzien

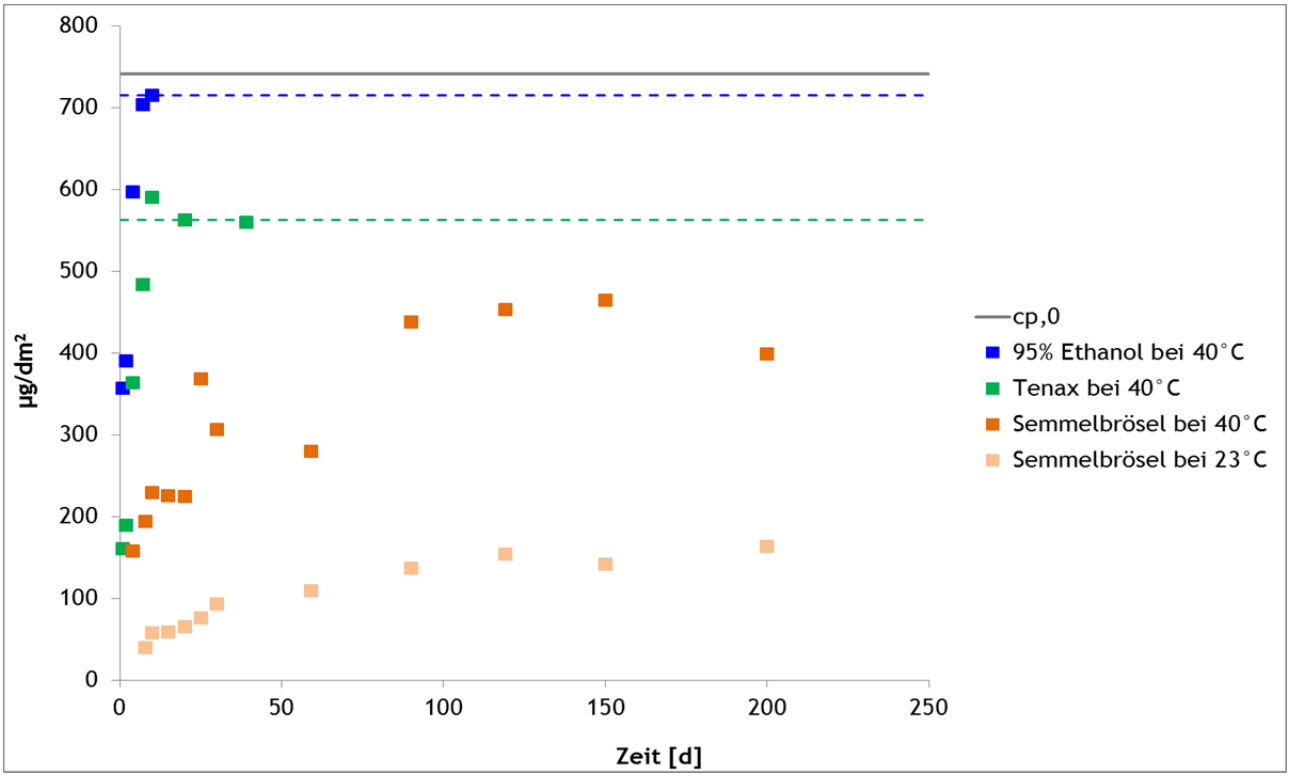


Abb. 12 Ergebnisse der Kinetik-Untersuchungen zu DEHA mit trockenen Lebensmitteln und Simulanzien

Folgende Ergebnisse können den Abbildungen entnommen werden:

1. Allgemein

1.1. DEHA ist mit Ausnahme bei Semmelbrösel nach 10 Tagen bei 40°C halbwegs im Gleichgewicht.

1.2. Die Migration in Et.95% (40°C) erreicht aufgrund der Liphophilie von DEHA annähernd die Anfangskonzentrationen ($c_{P,0}$), Tenax (40°C) und Schokolade (40°C) liegen bei annähernd 80%, Schmelzkäse (40°C) bei ca. 55% und Semmelbrösel (40°C) bei ca. 65%.

1.3. Die Migration auf Schmelzkäse bei 23°C nähert sich im Lauf des Experiments den Werten bei 40°C an. Auf Schokolade wird zumindest ein ähnliches Verhalten detektiert, wobei das Gleichgewicht bei 23°C noch nicht ganz erreicht worden ist. Beim Semmelbrösel-Test konnte der Trend nicht beobachtet werden, da der Übergang auf trockene Lebensmittel noch stärker temperaturabhängig ist. Dies ist besonders dann der Fall, wenn eine Substanz wie DEHA nicht leichtflüchtig ist.

2. Vergleich Simulanz - Schokolade

2.1. Die Langzeit-Migration auf Schokolade bei 23°C beträgt ca. die Hälfte des $c_{P,0}$´s und damit auch die im Et.95% bei 40°C gemessenen Migration.

2.2. Et.50% (40°C) würde in diesem Fall die Migration von DEHA unterschätzen, Tenax (40°C) dagegen in einem Maß überschätzen, dass es geeignet wäre.

3. Vergleich Simulanz - Schmelzkäse

3.1. Die Langzeit-Migration auf Schmelzkäse bei 23°C beträgt etwas mehr als die Hälfte des $c_{P,0}$´s. Damit überschätzt Et.95% bei 40°C die gemessene Migration in einem Maß, dass die Anwendung eines Reduktionsfaktors möglich ist.

3.2. Tenax (40°C) würde wieder in einem Maß überschätzen, dass es geeignet wäre.

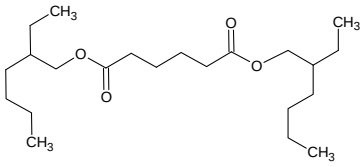
3. Vergleich Simulanz für trockene Lebensmittel - Semmelbrösel

3.1. Die Migration auf Semmelbrösel bei 40°C nähert sich dem Experiment mit Tenax (40°C) an.

3.2. Tenax (40°C) überschätzt die Migration im Vergleich zu der Langzeit-Migration auf Semmelbrösel bei 23°C so deutlich, dass ein Reduktionsfaktor angesetzt werden muss.

Folgende Schlussfolgerungen bzgl. der Untersuchung der Migration mit Simulanzien in Hinblick auf eine Konformitätsbewertung können gezogen werden:

Tab. 12 Schlussfolgerungen zum Migranten in Probe Nr. 3 (Hydrolyse)

Probe	Substanz	Lebens-mittel	Simulanz	Red.-faktor [1)]	Migrations-bedingungen
Nr. 3 (Hydrolyse) Bedruckte (lösungsmittel-basiert) 20 µm mono-OPP-Folie	**DEHA**  MW: 370,6 g/mol Log Kow: 8,12 Dampfdruck: $1{,}1 \times 10^{-4}$ Pa (20°C)^{exp}; Sdp: 417°C^{exp} Weichmacher in Farbe	fettig (Schokol./ Schmelzk.)	Et.95%	2	10 Tage/ 40°C
			Tenax	/	10 Tage/ 40°C
		trocken (Semmelbr.)	Tenax	3	10 Tage/ 40°C

[1)] Die Migration mittels Simulanzien soll überschätzende Werte ergeben!

7.4 Probe 1A

In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse zu der Probe 1A zusammengefasst.

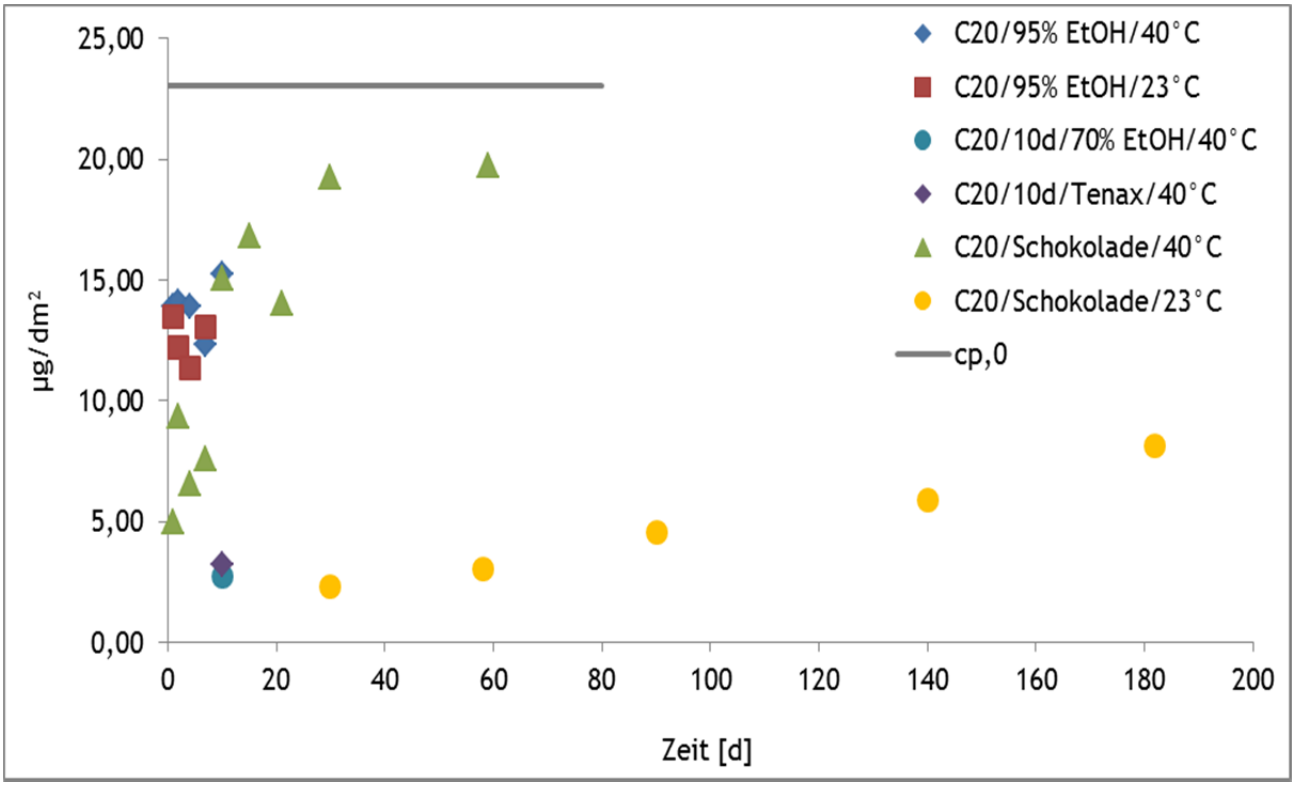


Abb. 13 Übersicht über alle Ergebnisse der Kinetik-Untersuchungen zu C20 (-> Kaschierwachs)

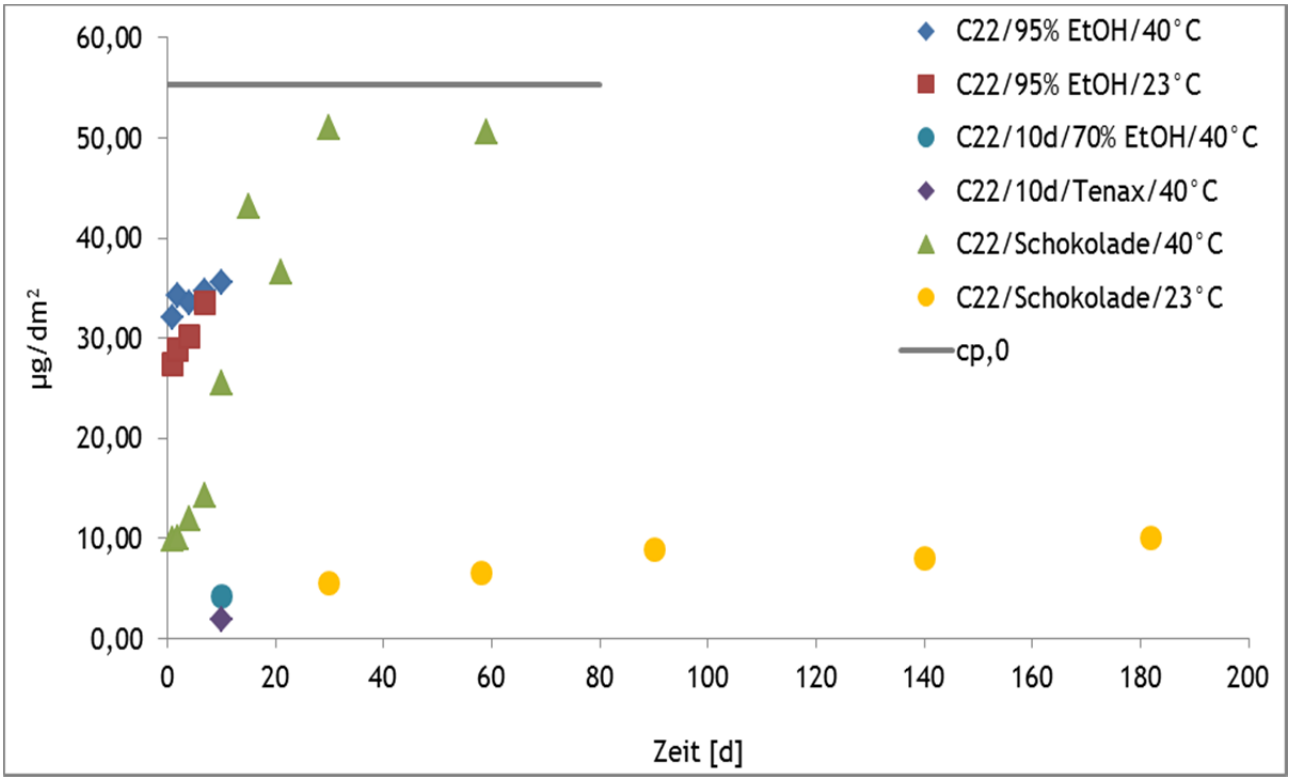


Abb. 14 Übersicht über alle Ergebnisse der Kinetik-Untersuchungen zu C22 (-> Kaschierwachs)

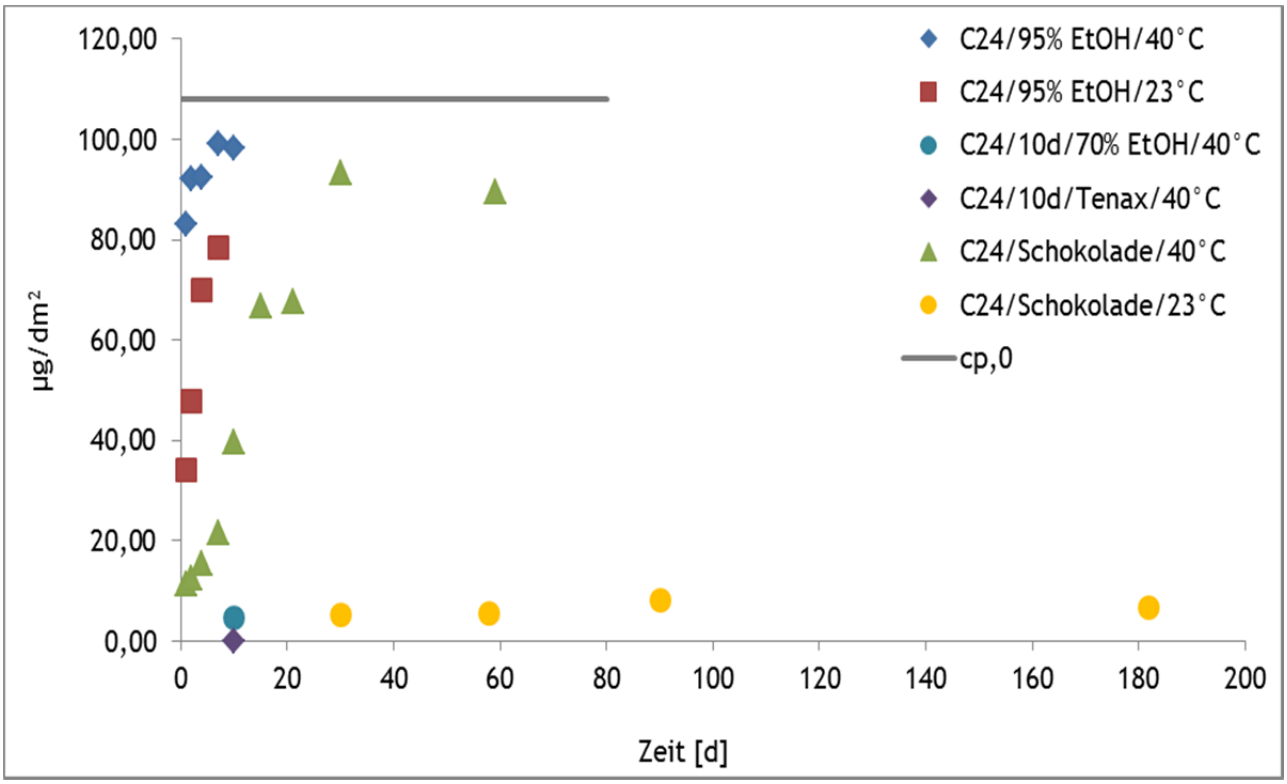


Abb. 15 Übersicht über alle Ergebnisse der Kinetik-Untersuchungen zu C24 (-> Kaschierwachs)

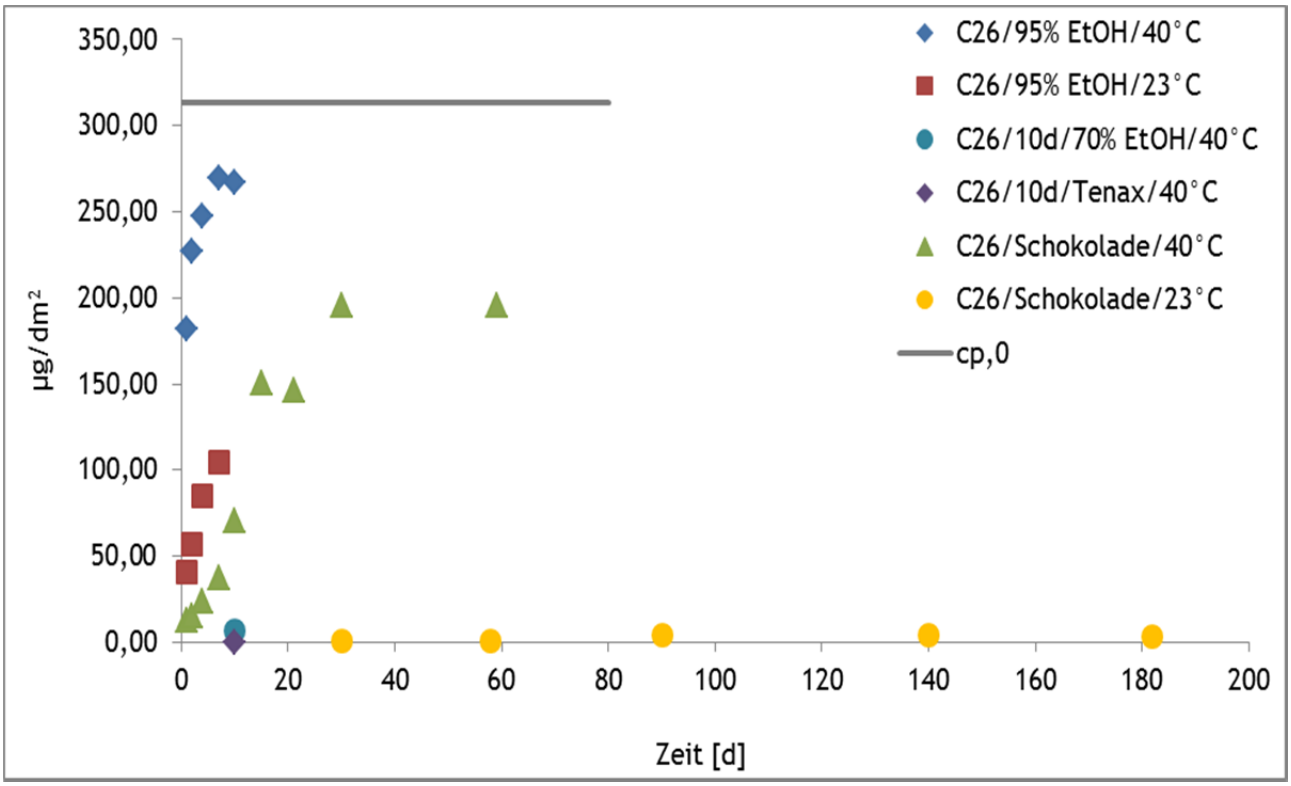


Abb. 16 Übersicht über alle Ergebnisse der Kinetik-Untersuchungen zu C26 (-> Kaschierwachs)

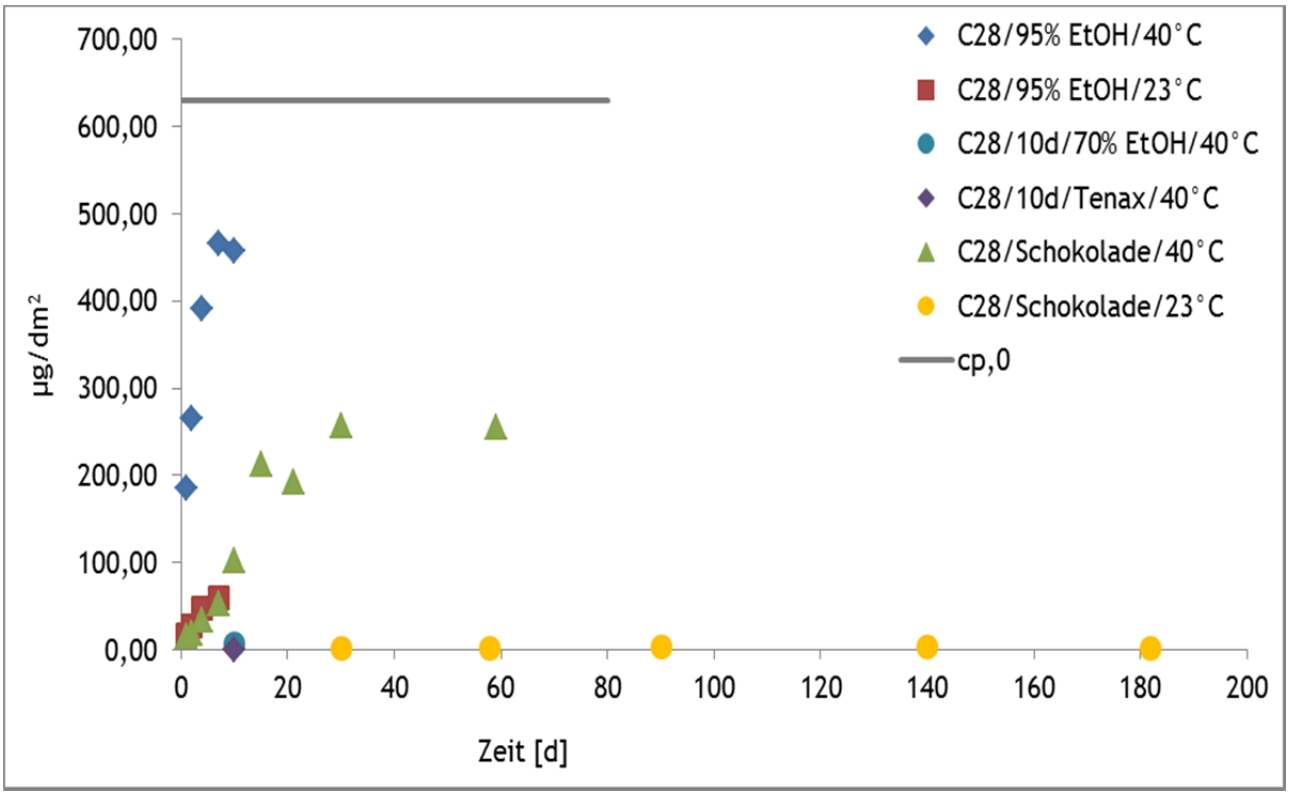


Abb. 17 Übersicht über alle Ergebnisse der Kinetik-Untersuchungen zu C28 (-> Kaschierwachs)

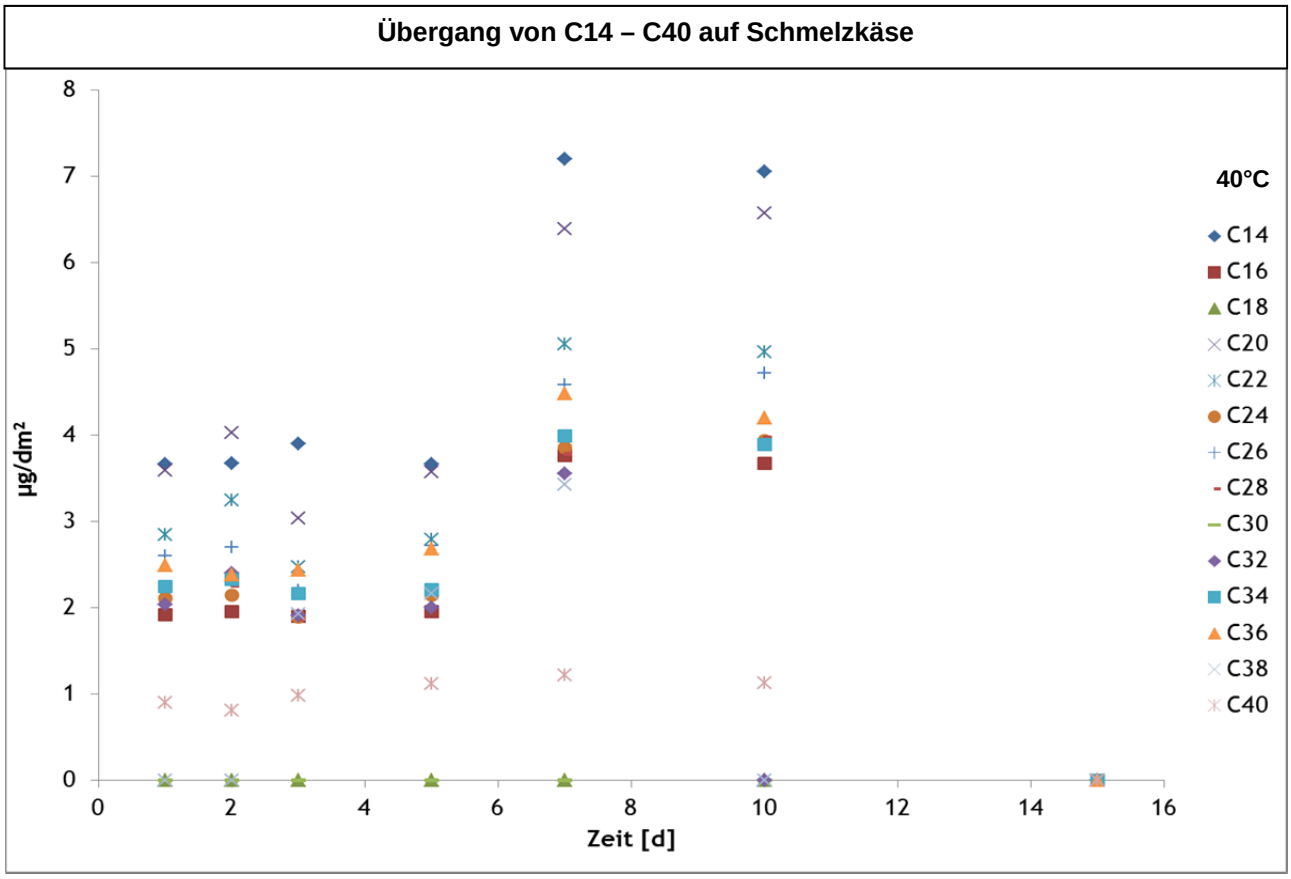


Abb. 18 Übersicht über Ergebnisse der Kinetik-Untersuchungen der Alkane auf Schmelzkäse

Folgende Ergebnisse können den Abbildungen entnommen werden:

1. Allgemein

1.1. Alle Substanzen sind nach max. 30 Tagen im Gleichgewicht.

1.2. Die Anfangskonzentrationen ($c_{P,0}$) sind der folgenden Abbildung zu entnehmen.

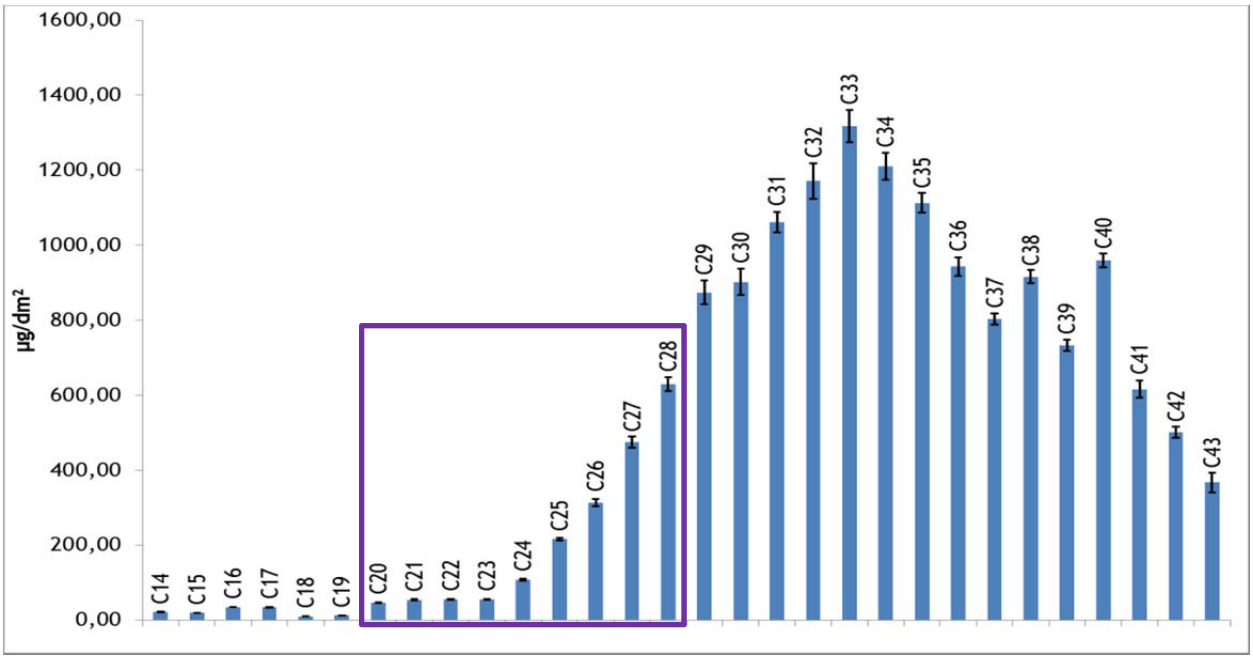


Abb. 19 Anfangskonzentrationen ($c_{P,0}$) von Kaschierwachskomponenten (C14-C43)

1.3. Das Simulanz Et.95% ergibt immer höhere Werte als Tenax. Dies ist auch in der nachfolgenden Abbildung erkennbar, der einen Vergleich von Simulanzien nach 10 Tagen zeigt:

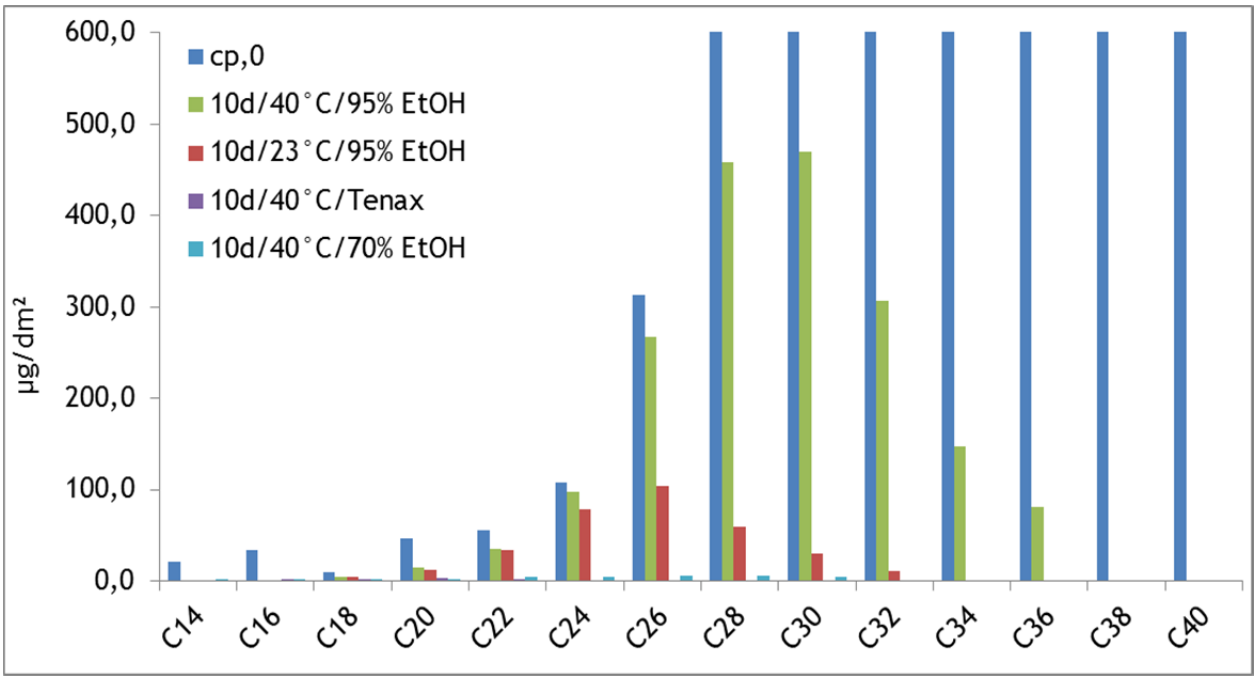


Abb. 20 Übersicht über weitere Ergebnisse der Untersuchungen der Alkane mit Simulanzien

Bei steigender Temperatur verschiebt sich das Max. im Fall von Et.95% von C26 auf C30, was auf eine Steigerung der Löslichkeit zurückzuführen ist. Auf Tenax gehen nur die Alkane bis C22 aus Gründen der Flüchtigkeit über.

1.4. Der Unterschied zwischen Schokolade bei 23°C und 40°C erklärt sich im Fall der untersuchten Substanzen (Kohlenwasserstoff-Verbindungen) aus dem jeweiligen Zustand der Schokolade, 23°C hart (geraspelt), 40°C flüssig und den damit verbundenen engen Kontakt mit der Probe. Bei 23°C trägt die Flüchtigkeit der kleineren Alkane zu einer Migration bei, bei den größeren ist die Migration trotz höherem $c_{P,0}$ immer geringer.

2. Vergleich Simulanzien - Schokolade

2.1. Tenax (40°C) unterschätzt.

2.2. Et.70% (40°C) deckt den Übergang der höher molekularen Alkane (ab ~C25) auf Schokolade bei Rt ab.

2.3. Et.95% (40°C) deckt den Übergang der niedermolekularen Alkane (bis C24), die auch auf die Schokolade bei Rt migrieren (!), ab. Ein Reduktionsfaktor ist möglich.

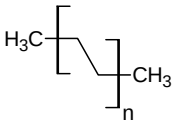
3. Vergleich Simulanzien - Schmelzkäse

3.1. Auf Grund der Ergebnisse der Migrationsexperimente auf Schmelzkäse bei 40 °C mit sehr geringen Migrationen wurden die Ansätze bei 23 °C nicht mehr ausgewertet.

3.2. Bei 40°C konnten für die Alkane Migrationswerte von jeweils ca. max. 4 – 8 µg/dm² detektiert werden. Während Tenax (40°C) möglicherweise unterschätzt, könnte Et.70% (40°C) hier das Simulanz der Wahl sein, um einen Langzeitkontakt bei Raumtemperatur abzudecken (s. Tab. 3.5 im Anhang zur Probe 1A).

Folgende Schlussfolgerungen bzgl. der Untersuchung der Migration mit Simulanzien in Hinblick auf eine Konformitätsbewertung können gezogen werden:

Tab. 13 Schlussfolgerungen zu Migranten in Probe Nr. 1A1

Probe	Substanz	Lebens-mittel	Simulanz	Red.-faktor [1)]	Migrations-bedingung
1A1 Alu/Wachs/ Papier Butter- und Käsewickler	**Aliphat. Kohlenwasserstoff-Verteilung**  Kaschierwachs; Durchschnittliches MW: mindestens 500 Da; Viskosität bei 100 °C: mindestens 11 cSt (11 × 10^{-6} m^2 /s). Gehalt an mineralischen Kohlenwasserstoffen mit einer Kohlenstoffzahl kleiner als 25: höchstens 5 Gew.-% (=FCM 94; PM/Ref. 95859)	fettig (Schokol.)	<C25: Et.95%	3	10 Tage/ 40°C
			>C25: Et.95%	2	10 Tage/ 40°C
		fettig (Schmelzk.)	~Et.70%	/	10 Tage/ 40°C

[1)] Die Migration mittels Simulanzien soll überschätzende Werte ergeben!

7.5 Probe 2A

In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse zu der Probe 2A zusammengefasst. Die Sterilisationsbedingungen 2h/100°C wurden gewählt, da die Dichtungen den Bedingungen bei 30min./120°C nicht standhielten.

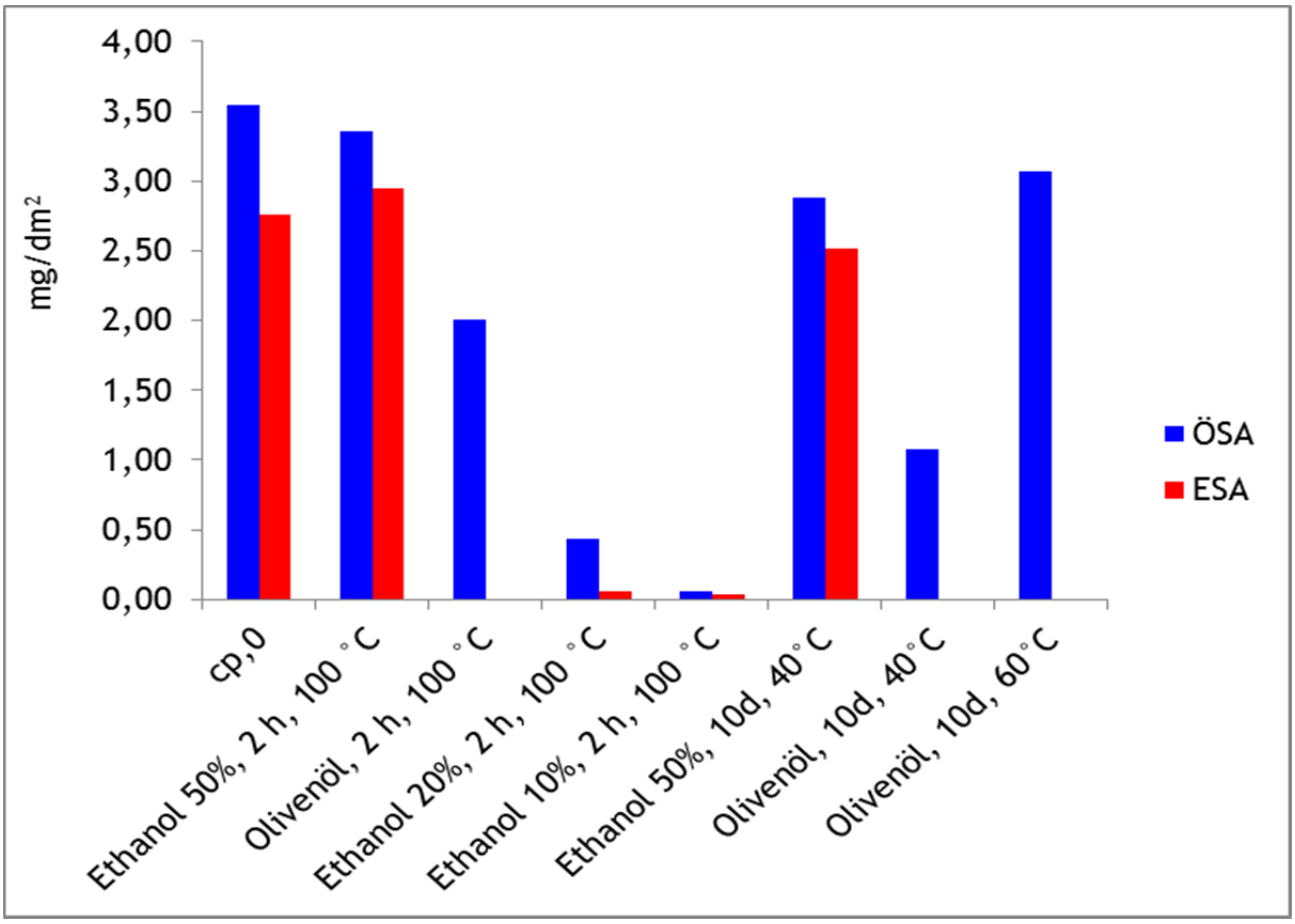


Abb. 21 Übersicht über alle Ergebnisse der Untersuchungen

Folgende Ergebnisse können den Abbildungen entnommen werden. Eine Langzeituntersuchung (Kinetik) in Olivenöl konnte aus Mangel an Proben nicht durchgeführt werden:

1. Allgemein

1.1. Die Migrationsergebnisse für ÖSA/ESA in Et.50% bei 2h/100°C sind vergleichbar mit den Ergebnissen in Et.50% bei 10d/40°C.

1.2. Das Migrationsergebnis für ÖSA in Olivenöl bei 2h/100°C liegt zwischen den Ergebnissen von 10d/40°C und 10d/60°C. Im Fall von Olivenöl spielt hier anscheinend die Langzeitlagerung eine nicht unbedeutende Rolle!

1.3. Die ÖSA-Migration in Olivenöl verdreifacht sich, wenn die Temperatur von 40°C auf 60°C steigt.

2. Vergleich ethanol. Simulanzien und Tenax – Olivenöl bei 100°C

2.1. In Et.50% migriert annähernd die gesamte zur Verfügung stehende Menge ($c_{P,0}$) an ÖSA und ESA.

2.2. In Olivenöl migriert ÖSA nur etwas 2/3 der Menge im Vergleich zu Et.50%.

2.3. Et.20% und Et.10% unterschätzen dagegen im hohem Maße die Migrationen von Olivenöl.

2.4. Tenax unterschätzt deutlich die Migration von ÖSA in Olivenöl.

3. Vergleich ethanol. Simulanzien – Olivenöl bei 40 und 60°C

Das Ergebnis von ÖSA in Et.50% bei 10d/40°C entspricht ca. dem Ergebnis aus dem Olivenöl-Experiment bei 10d/60°C. Es migrieren im Durchschnitt 83% des $c_{P,0}$´s.

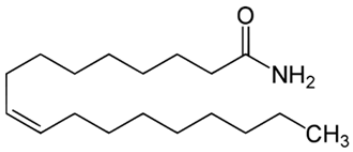
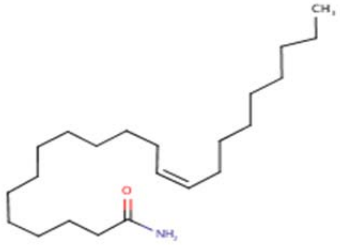
4. Analogie-Folgerungen für das ESA

4.1. Im Et.50%-Experiment bei 2h/100°C erweist sich das Simulanz als sehr extraktiv (Totalextraktion!).

4.2. Dasselbe gilt für das Et.50%-Experiment bei 10d/40°C. Da das ESA zudem aufgrund der längeren Alkan-Kette noch eher ins Olivenöl migrieren sollte als ÖSA, kann der ÖSA-Wert bei 10d/60°C übernommen werden bzw. wird der ESA-Wert sicherlich nicht kleiner werden.

Folgende Schlussfolgerungen bzgl. der Untersuchung der Migration mit Simulanzien in Hinblick auf eine Konformitätsbewertung können gezogen werden:

Tab. 14 Schlussfolgerungen zu Migranten in Probe Nr. 2A

Probe	Substanz	Lebens-mittel	Simulanz	Red.-faktor [1)]	Migrations-bedingungen
Nr. 2A Twist-off-Deckel mit Dichtungs-masse A	**ÖSA**  MW: 281,5 g/mol Log Kow: 6,48 Wasserlöslichkeit: 0,046 mg/L (25°C) Bestandteil von Dichtungsmaterial	fettig_ *Sterilisation*	Et.50%	/	2 Stunden/ 100°C
		fettig_ *Sterilisation + Langzeitkon-takt bei Rt* [2)]	Et.50%	/	2 Stunden/ 100°C
		fettig_ *Langzeitkon-takt bei Rt* [2)]	Et.50%	/	10 Tage/ 40°C
Probe	**Substanz** [3)]	**Lebens-mittel**	**Simulanz**	**Red.-faktor** [1)]	**Migrations-bedingungen**
Nr. 2A Twist-off-Deckel mit Dichtungs-masse A	**ESA**  MW: 337,6 g/mol Log Kow: 8,44 Wasserlöslichkeit: 0,0005 mg/L (25°C) Bestandteil von Dichtungsmaterial	fettig_ *Sterilisation*	Et.50%	/	2 Stunden/ 100°C
		fettig_ *Sterilisation + Langzeitkon-takt bei Rt* [2)]	Et.50%	/	2 Stunden/ 100°C
		fettig_ *Langzeitkon-takt bei Rt*	Et.50%	/	10 Tage/ 40°C

[1)] Die Migration mittels Simulanzien soll überschätzende Werte ergeben!

[2)] Annahme: 10 Tage bei 60°C ist äquivalent zu einem Langzeitkontakt bei Raumtemperatur.

[3)] **Analogie-Betrachtung** auf Basis von Migrationsuntersuchungen in Simulanzien und experimenteller Werte für ÖSA!

7.6 Probe 2B

In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse zu der Probe 2B zusammengefasst.

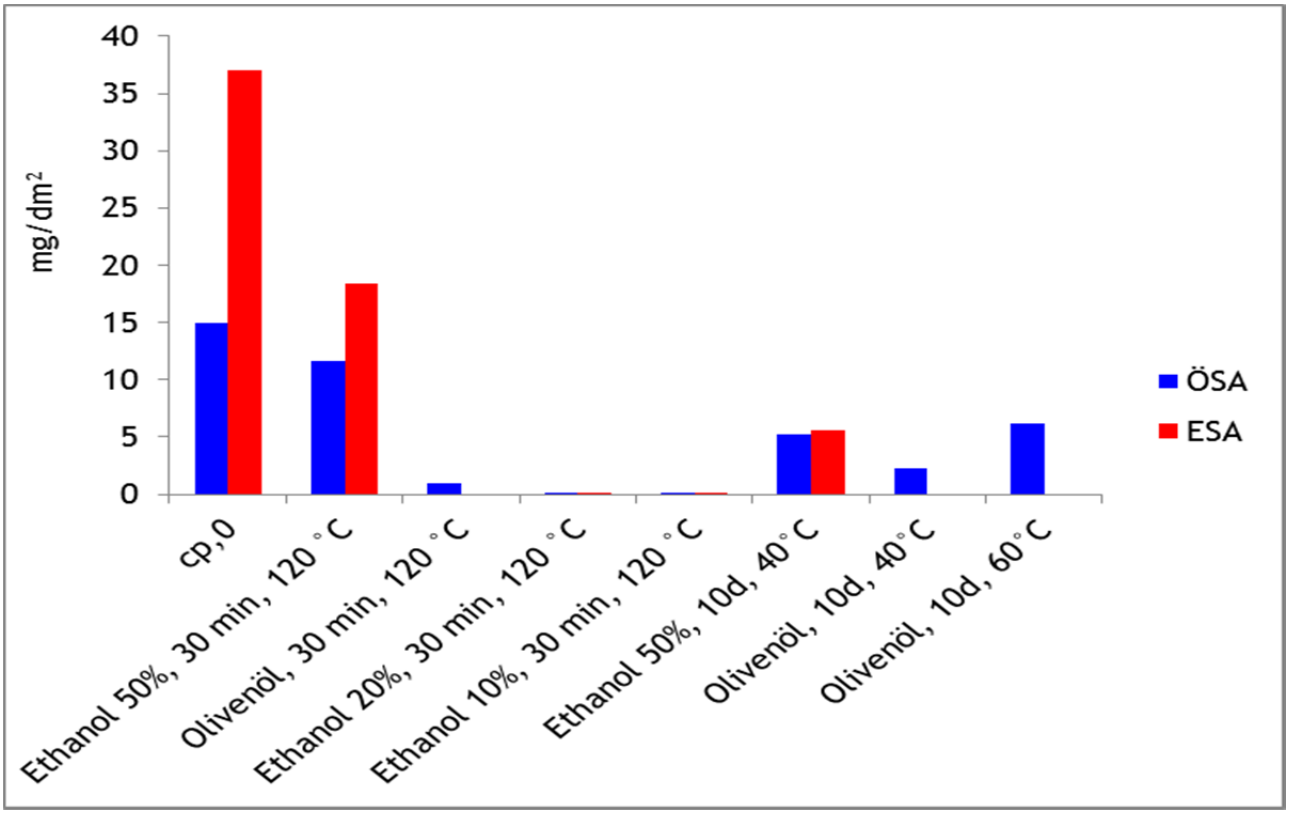


Abb. 22 Übersicht über alle ÖSA/ESA-Ergebnisse_Einpunktmessungen

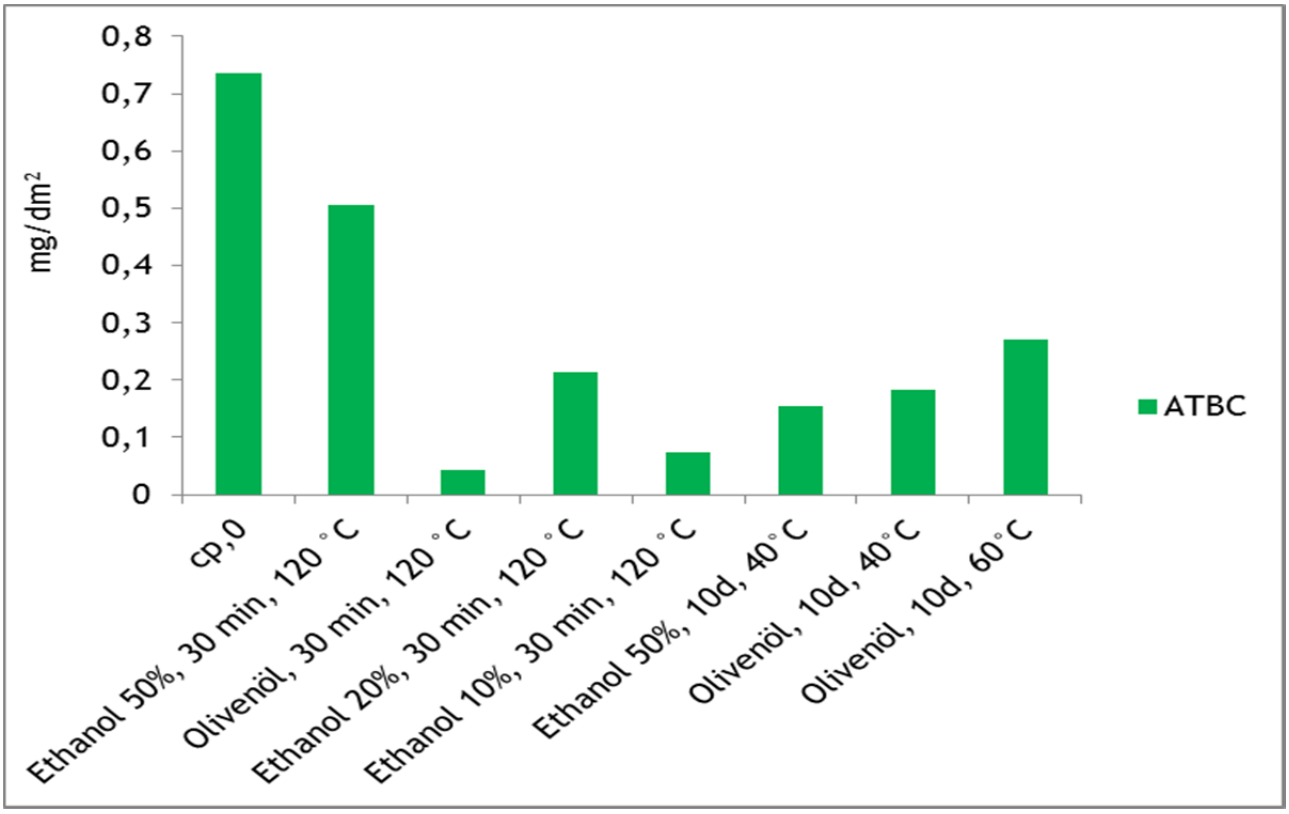


Abb. 23 Übersicht über alle ATBC-Ergebnisse_Einpunktmessungen

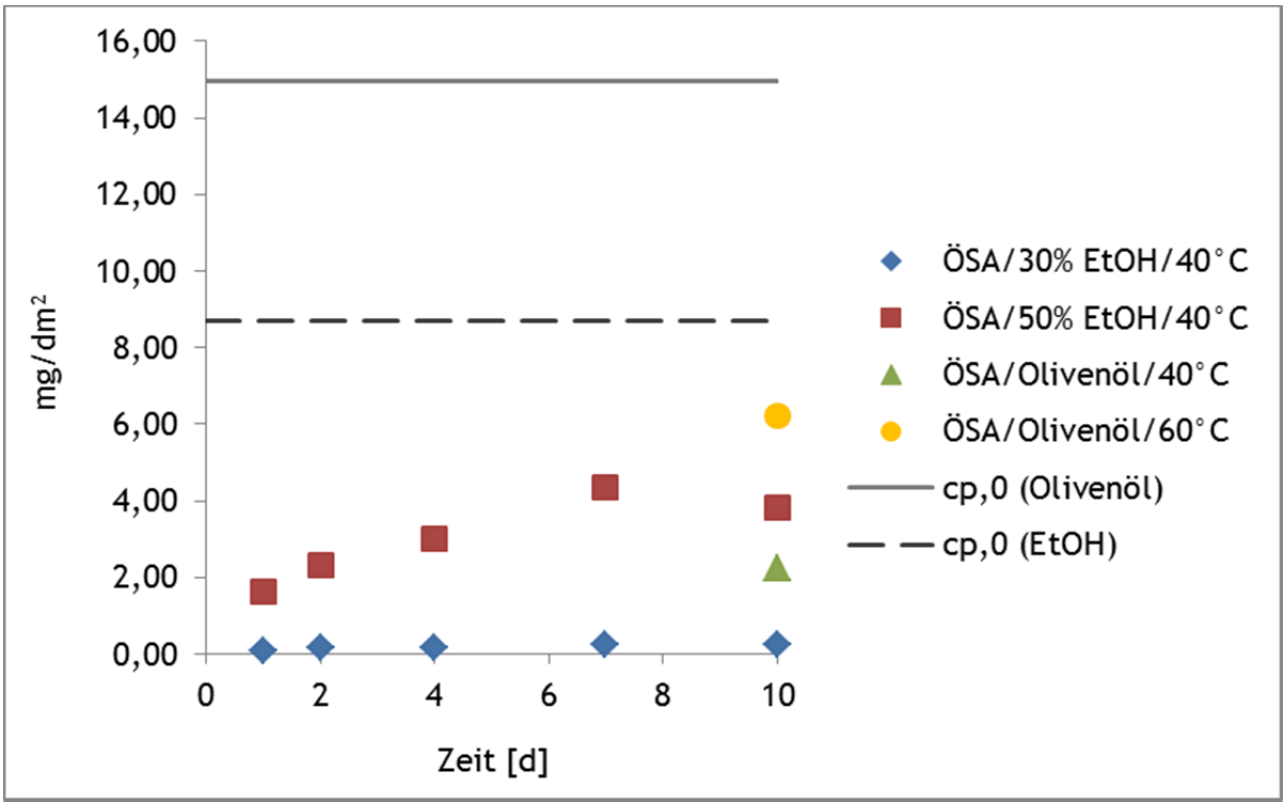


Abb. 24 Übersicht über alle ÖSA-Ergebnisse_Kinetik

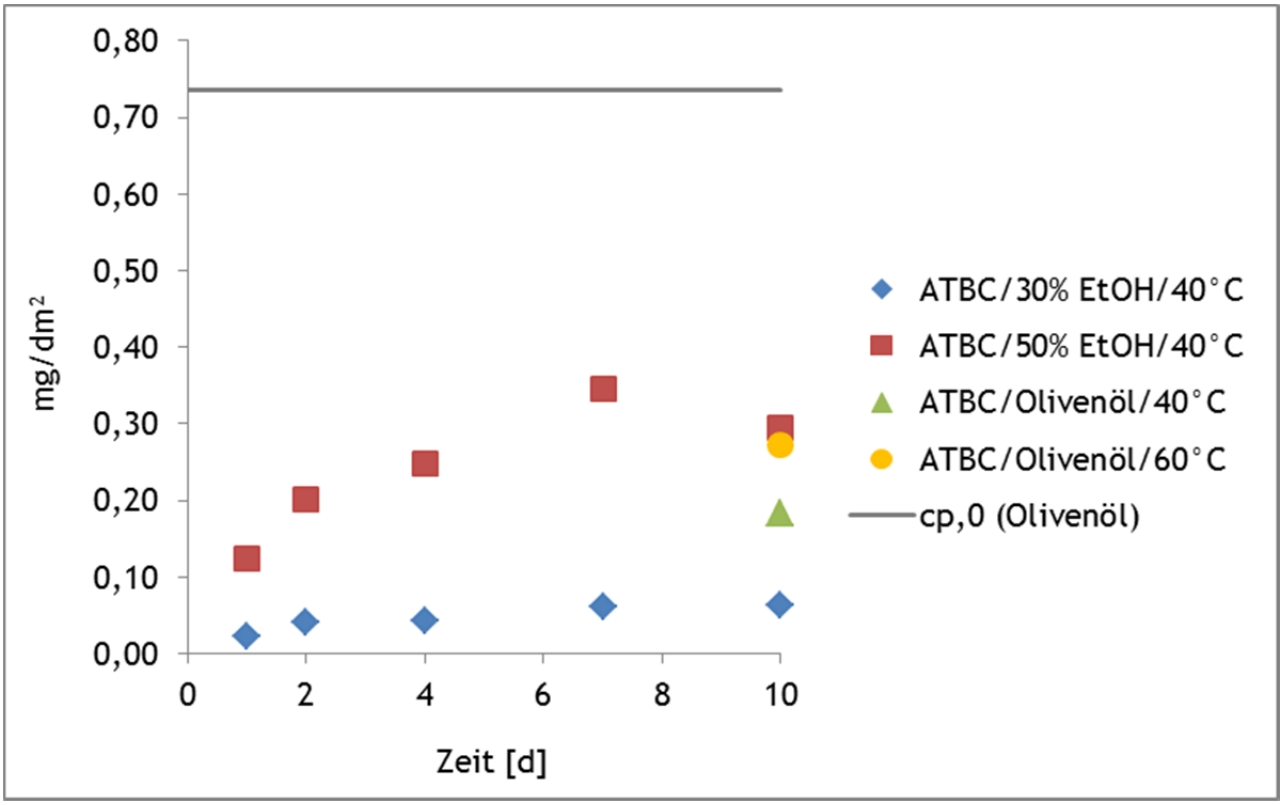


Abb. 25 Übersicht über alle ATBC-Ergebnisse_Kinetik

Folgende Ergebnisse können den Abbildungen entnommen werden. Eine Langzeituntersuchung (Kinetik) in Olivenöl wird FABES-intern durchgeführt:

A. Einpunktmessungen

1. Allgemein

1.1. In Et.50% (30min./120°C) migriert ca. 80% des $c_{P,0}$-Wertes für ÖSA im Vergleich zu ca. 50% für ESA. Damit verhält sich die hier vorliegende Dichtungsmasse (DM)_B anders als DM_A.

1.2. Die Migrationsergebnisse für ÖSA/ESA in Et.50% bei 30min./120°C sind im Gegensatz zu DM_A erst dann vergleichbar mit den Ergebnissen in Et.50% bei 10d/40°C, wenn die 10d/40°C-Werte mit dem Faktor 2 (ÖSA) bzw. 3 multipliziert werden.

1.3. Das Migrationsergebnis für ÖSA in Olivenöl bei 30min./120°C ist um den Faktor 2 (10d/40°C) bis 6 (10d/60°C) kleiner. Im Fall von Olivenöl spielt hier anscheinend die Langzeitlagerung eine große Rolle!

1.4. Die ÖSA-Migration in Olivenöl verdreifacht sich, wenn die Temperatur von 40°C auf 60°C steigt.

1.5. Der $c_{P,0}$ von ATBC ist deutlich geringer als bei ÖSA/ESA.

1.6. ATBC migriert in Et.50%, Et.20% und Et.10% (30min./120°C) in höheren Konzentrationen als in Olivenöl. Bei den 10d/40°C bzw. 60°C ist der Unterschied aber deutlich geringer. Wie auch bei ÖSA spielt bei Olivenöl eine Langzeitlagerung eine große Rolle.

2. Vergleich ethanol. Simulanzien und Tenax – Olivenöl bei 120°C

2.1. In Olivenöl migriert ÖSA nur zu ca. 1/10 im Vergleich zu Et.50%. Der Anteil war bei DM_A deutlich höher (2/3). Die Verwendung eines Red.faktors erscheint hier angebracht. Dies gilt aber nur für den Fall, wenn sich keine Langzeitlagerung anschließt!

2.2. Et.20% und Et.10% unterschätzen dagegen die Migrationen von ÖSA in Olivenöl.

2.3. Tenax unterschätzt im geringen Maß die Migration von ÖSA in Olivenöl.

2.4. In der Reihe Et.50%, Et.20%, Et.10%, Olivenöl reduziert sich die ATBC-Migration immer ca. um den Faktor 2.

2.5. Vergleicht man Et.50% und Olivenöl, dann ist Verwendung eines Red.faktors möglich. Dies gilt aber nur für den Fall, wenn sich keine Langzeitlagerung anschließt!

2.6. Tenax unterschätzt im Fall des ATBC´s deutlich den Wert für Olivenöl (ca. Faktor 5).

3. Vergleich ethanol. Simulanzien – Olivenöl bei 40 und 60°C

3.1.Das Ergebnis von ÖSA in Et.50% bei 10d/40°C entspricht ca. dem Ergebnis aus dem Olivenöl-Experiment bei 10d/60°C. Hier zeigt sich dasselbe Verhalten wie bei DM_A, wobei aus DM_A bezogen auf den $c_{P,0}$ mehr migriert (ca. 83%) als bei DM_B (ca. 35% im Durchschnitt).

3.2. Vergleicht man im Fall des ATBC´s Et.50% und Olivenöl, dann zeigt sich ein doppelt so hoher Migrationswert bei Olivenöl (10d/60°C) als bei Et.50% (10d/40°C), weshalb der Et.50%-Wert entsprechend korrigiert werden muss.

4. Analogie-Folgerungen für das ESA

5.1. Im Et.50%-Experiment bei 30min./120°C migriert mehr ESA als ÖSA. Das liegt an dem höheren $c_{P,0}$-Wert für das ESA. Es ist davon auszugehen, dass die Migration des im Vergleich zu ÖSA lipophileren ESA´s in das Fettsimulanz bzw. Lebensmittel Olivenöl ebenfalls über dem Wert von ÖSA liegt. Derselbe zuvor für ÖSA angenommene Red.faktor kann verwendet werden, wenn sich keine Langzeitlagerung anschließt.

5.2. Dasselbe gilt für das Et.50%-Experiment bei 10d/40°C. Da das ESA zudem aufgrund der längeren Alkan-Kette noch eher ins Olivenöl migrieren sollte als ÖSA, kann der ÖSA-Wert bei 10d/60°C übernommen werden bzw. wird der ESA-Wert sicherlich nicht kleiner werden.

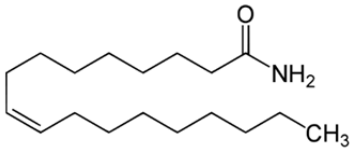
B. Kinetik-Untersuchungen – 40°C

1.1. Die Ergebnisse für ÖSA in Et.30% sind deutlich unter den Werten aus Et.50%.

1.2. Die Ergebnisse für ATBC in Et.30% sind deutlich unter den Werten aus Et.50%. Im Vergleich zur Einpunktmessung liegt die Et.50%-Migration etwas höher (0,3 mg/dm² statt 0,2 mg/dm²). Der Multiplikationsfaktor sollte aber dennoch sicherheitshalber bestehen bleiben.

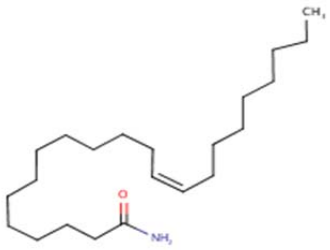
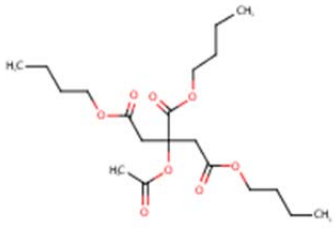
Folgende Schlussfolgerungen bzgl. der Untersuchung der Migration mit Simulanzien in Hinblick auf eine Konformitätsbewertung können gezogen werden:

Tab. 15 Schlussfolgerungen zu Migranten in Probe Nr. 2B

Probe	Substanz	Lebens-mittel	Simulanz	Red.-faktor [1)]	Migrations-bedingungen
Nr. 2B Twist-off-Deckel mit Dichtungs-masse B	**ÖSA**  MW: 281,5 g/mol Log Kow: 6,48 Wasserlöslichkeit: 0,046 mg/L (25°C) Bestandteil von Dichtungsmaterial	fettig_ *Sterilisation*	Et.50%	3	30 Min./ 120°C
		fettig_ *Sterilisation + Langzeitkon-takt bei Rt* [2)]	Et.50%	/	30 Min./ 120°C
		fettig_ *Langzeitkon-takt bei Rt* [2)]	Et.50%	/	10 Tage/ 40°C

[1)] Die Migration mittels Simulanzien soll überschätzende Werte ergeben!

[2)] Annahme: 10 Tage bei 60°C ist äquivalent zu einem Langzeitkontakt bei Raumtemperatur.

Probe	Substanz [3]	Lebens-mittel	Simulanz	Red.-faktor [1]	Migrations-bedingungen
Nr. 2B Twist-off-Deckel mit Dichtungs-masse B	**ESA**  MW: 337,6 g/mol Log Kow: 8,44 Wasserlöslichkeit: 0,0005 mg/L (25°C) Bestandteil von Dichtungsmaterial	fettig_ *Sterilisation*	Et.50%	3	30 Min./ 120°C
		fettig_ *Sterilisation + Langzeitkon-takt bei Rt* [2]	Et.50%	/	30 Min./ 120°C
		fettig_ *Langzeitkon-takt bei Rt* [2]	Et.50%	/	10 Tage/ 40°C
Probe	**Substanz**	**Lebens-mittel**	**Simulanz**	**Red.-faktor [1]**	**Migrations-bedingungen**
Nr. 2B Twist-off-Deckel mit Dichtungs-masse B	**ATBC**  MW: 402,5 g/mol Log Kow: 4,29 Wasserlöslichkeit: 5 mg/L (20°C)^{exp}. 0,65 mg/L (25°C)	fettig_ *Sterilisation*	Et.50%	5	30 Min./ 120°C
		fettig_ *Sterilisation + Langzeitkon-takt bei Rt* [2]	Et.50%	/	30 Min./ 120°C
		fettig_ *Langzeitkon-takt bei Rt* [2]	Et.50%	/; x2 (!) [4]	10 Tage/ 40°C

[1] Die Migration mittels Simulanzien soll überschätzende Werte ergeben!

[2] Annahme: 10 Tage bei 60°C ist äquivalent zu einem Langzeitkontakt bei Raumtemperatur.

[3] **Analogie-Betrachtung** auf Basis von Migrationsuntersuchungen in Simulanzien und experimenteller Werte für ÖSA!

[4] Siehe Kommentar unter B, 1.2.

7.7 Probe 3B

In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse zu der Probe 3B zusammengefasst. Eine Aufarbeitung des Joghurts war nicht möglich, weshalb in diesem Fall keine Migration bestimmt werden konnte!

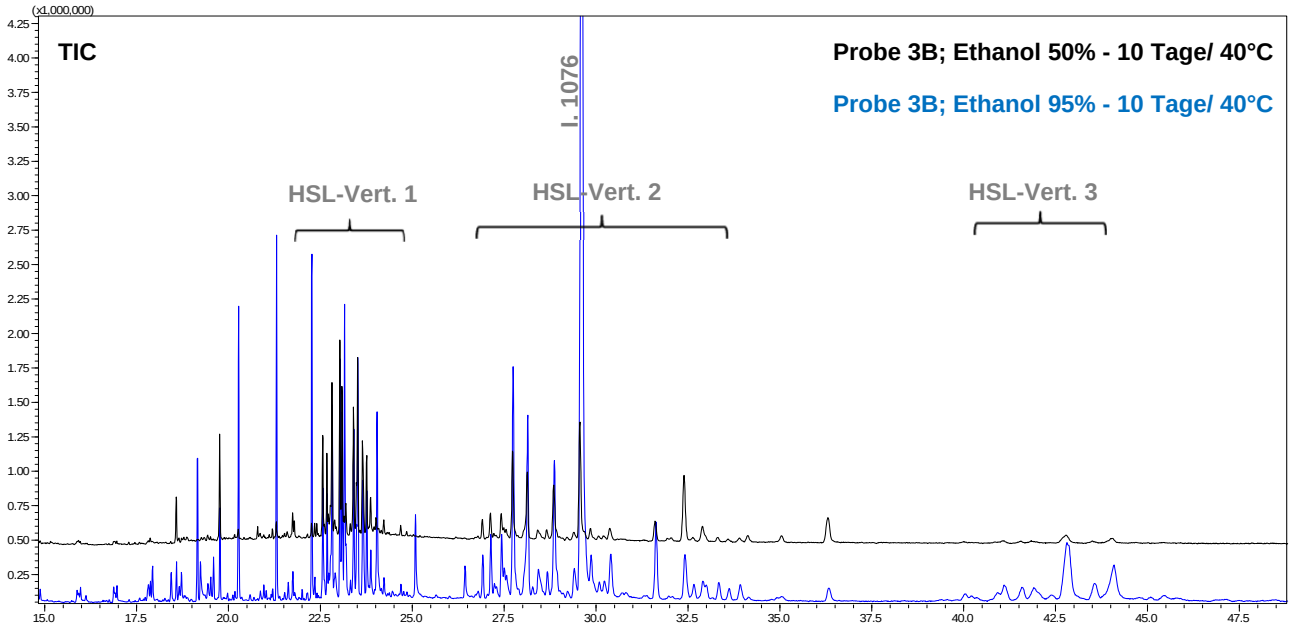


Abb. 26 Ausschnitt aus GC/MS-Chromatogrammen der Probe 3B-Screenings in **Et.50%** und **Et.95%** im TIC

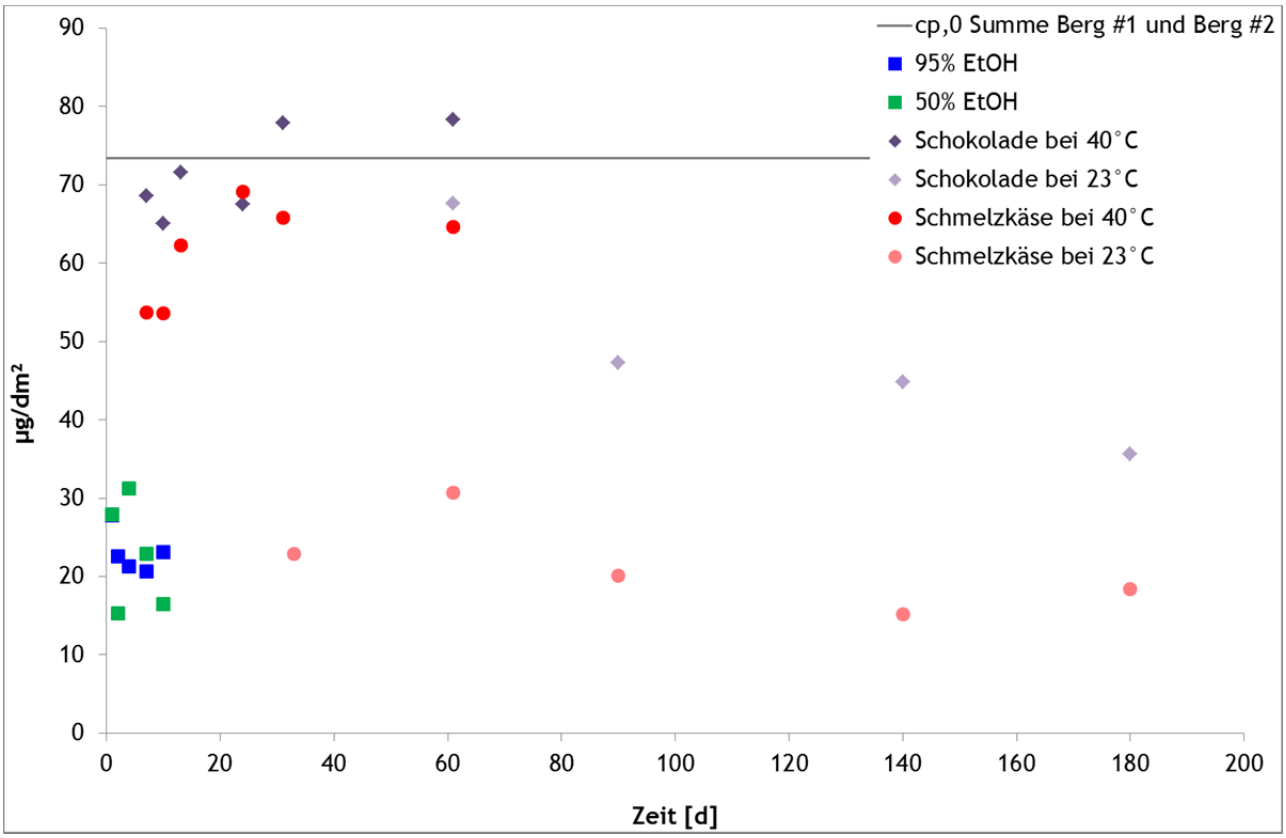


Abb. 27 Übersicht über alle spezifischen HSL-Ergebnisse_Kinetik

Folgende Ergebnisse können den obigen Abbildungen entnommen werden:

1. Allgemein

1.1. Durchschnittlich liegen die Migrationswerte für Et.95% und Et.50% (40°C) im gleichen Konzentrationsbereich.

1.2. Die Migration in Schokolade ist abhängig von der Migrationstemperatur (23°C bzw. 40°C) und ist relativ rasch im Gleichgewicht. Während bei 40°C rasch annähernd 100% des $c_{P,0}$´s auf die Schokolade übergehen, sind es bei 23°C im Durchschnitt ca. 80%.

1.3. Die Migration in Schmelzkäse zeigt ebenfalls eine Abhängigkeit von der Temperatur: Bei 40°C migrieren ca. dreimal so viel an HSL-Oligomeren als bei 23°C. Bei 40°C migrieren annähernd 100% der HSL-Oligomere, bei 23°C ca. 1/3.

2. Vergleich Simulanzien - Schokolade

2.1. Et.95% (40°C) deckt den Übergang der HSL-Oligomere, die auf die Schokolade bei Rt migrieren, nicht ab, weshalb die Einführung eines Multiplikationsfaktor notwendig ist, um den Übergang auf Schokolade bei Rt zu simulieren.

2.2. Et.50% (40°C) deckt den Übergang der HSL-Oligomere, die auf die Schokolade bei Rt migrieren, nicht ab, weshalb die Einführung eines Multiplikationsfaktor notwendig ist, um den Übergang auf Schokolade bei Rt zu simulieren.

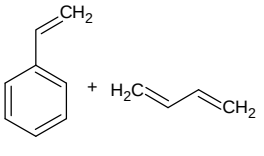
3. Vergleich Simulanzien - Schmelzkäse

3.1. Et.95% (40°C) deckt den Übergang der HSL-Oligomere, die auf Schmelzkäse bei Rt migrieren, ab.

3.2. Die Werte in Et.50% (40°C) decken die Langzeitmigration auf Schmelzkäse bei Rt ab.

Folgende Schlussfolgerungen bzgl. der Untersuchung der Migration mit Simulanzien in Hinblick auf eine Konformitätsbewertung können gezogen werden:

Tab. 16 Schlussfolgerungen zu Migranten in Probe Nr. 3B

Probe	Substanz	Lebens-mittel	Simulanz	Red.-faktor	Migrations-bedingung
3B Platinen (mit Heisssiegel-lack)	**Heisssiegellack-Oligomere (SBS)**  polym. Heisssiegellack (HSL)-Oligomere	fettig (Schokol.)	Et.95%	/; x2-3(!)	10 Tage/ 40°C
			Et.50%	/; x2-3(!)	10 Tage/ 40°C
		fettig (Schmelzk.)	Et.95%	/	10 Tage/ 40°C
			Et.50%	/	10 Tage/ 40°C

[1)] Die Migration mittels Simulanzien soll überschätzende Werte ergeben!

7.8 Probe 4B

In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse zu der Probe 4B zusammengefasst. Da der entsprechende Rohstoff nicht zur Verfügung stand, konnten weder eine Wiederfindung noch eine Stabilität bestimmt werden. Anmerkung: Der Harz-„Berg“ 3 konnte in den Lebensmitteln nicht detektiert werden.

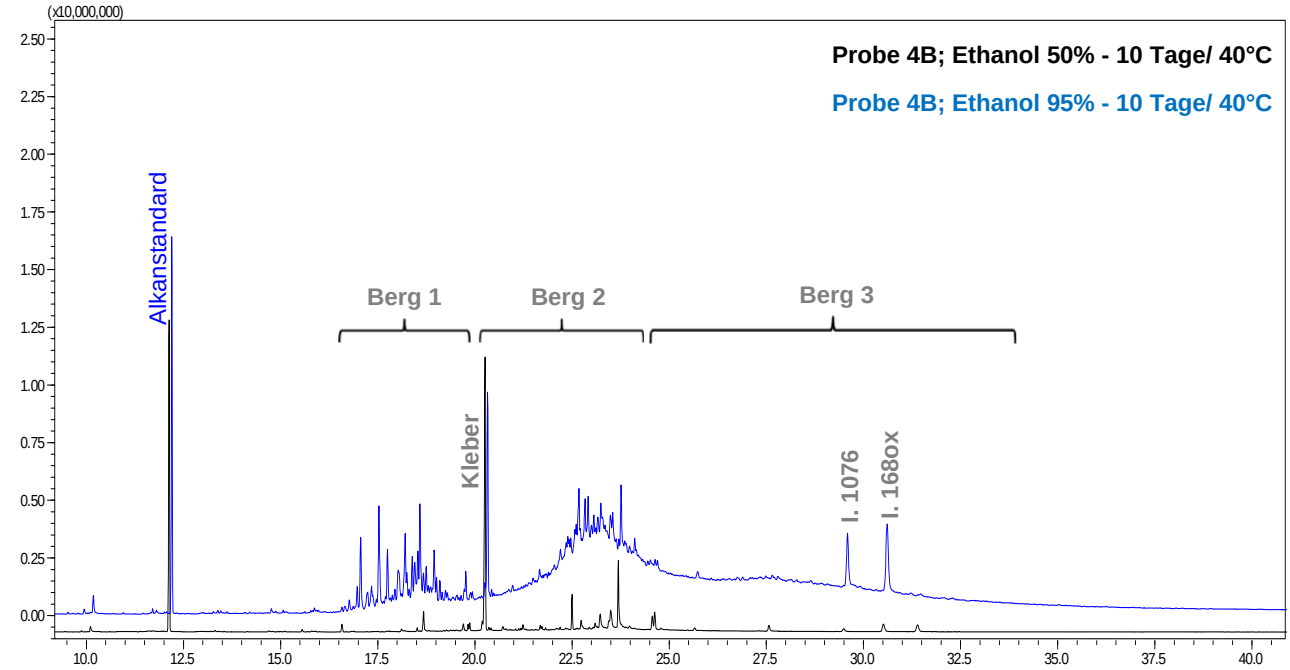


Abb. 32 GC/MS-Chromatogramme der Probe 4B-Screenings in **Et.50%** und **Et.95%**

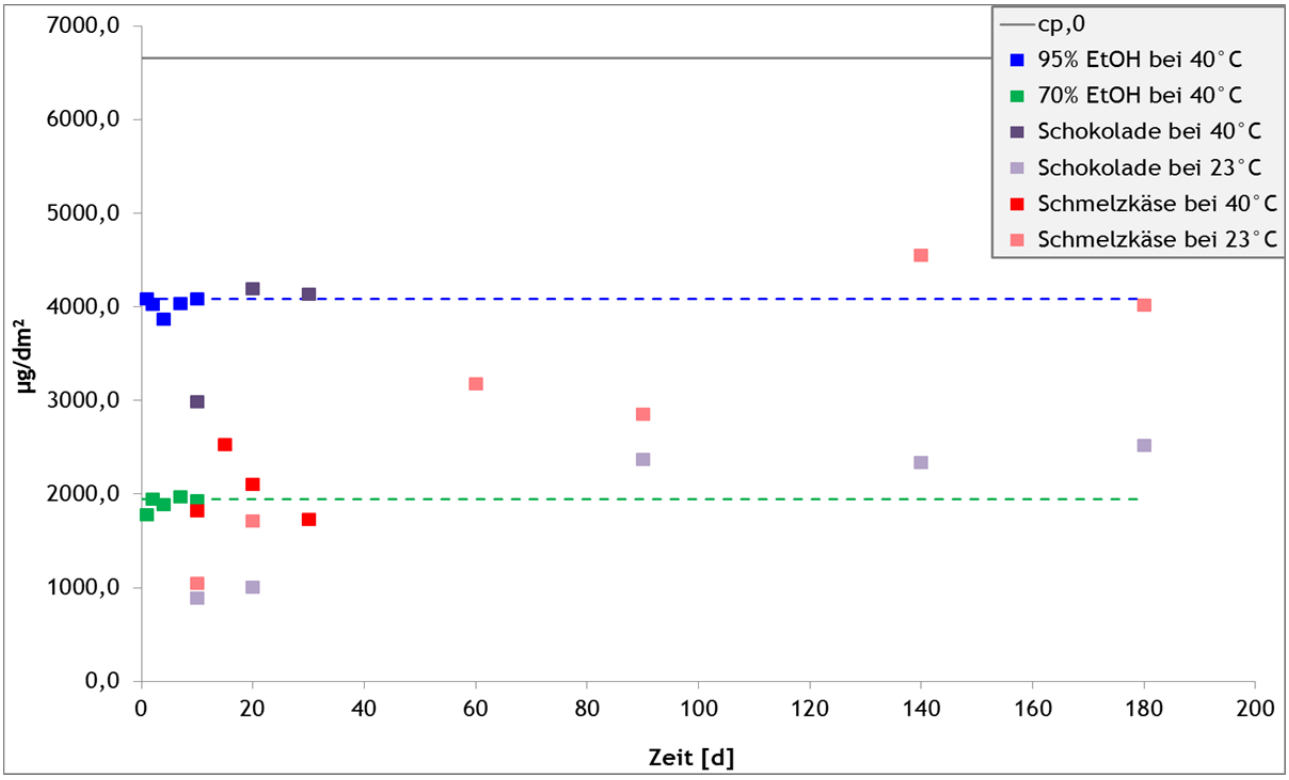


Abb. 33 Ergebnisse sämtlicher spezifischen Untersuchungen zum Harz-„Berg“

Anmerkung: Da der entsprechende Rohstoff nicht zur Verfügung stand, konnten weder eine Wiederfindung noch eine Stabilität bestimmt werden.

Folgende Ergebnisse können den Abbildungen entnommen werden:

1. Allgemein

1.1. Die Migration der Harz-Komponenten in Simulanzien sind nach 10 Tagen bei 40°C im Gleichgewicht, Schokolade bei 40°C nach ca. 20 Tagen, Schmelzkäse und Schokolade bei 23°C erst nach ca. 100 Tagen.

1.2. Im Gegensatz zu Et.95% (40°C) konnten in Et.50% nach 10 Tagen bei 40°C keine Harz-Komponenten detektiert werden. Die ist aufgrund der Unlöslichkeit der unpolaren Harz-Komponenten im Gegensatz zu Et.95% polareren Et.50% erklärbar. In Et.70% ist zumindest noch die Hälfte der in Et.95% detektierten Harz-Komponenten detektierbar. Die Löslichkeit spielt sicherlich auch bei der Beobachtung eine Rolle, dass der Harz-„Berg“ 3 in den Lebensmitteln nicht detektiert werden konnte.

1.3. Annähernd 55% des $c_{P,0}$´s migrieren in den Schmelzkäse; ca. 40% sind es im Falle der Schokolade.

2. Vergleich Fettsimulanz - Schokolade

2.1. Die Migration der Harz-Komponenten in die Schokolade bei 23°C entspricht dem Et.95%-Experiment bei 40°C nach 10 Tagen, sofern die Ergebnisse aus dem Et.95%-Test mittels Reduktionsfaktor von 1,5 korrigiert werden.

2.2. Et.70°C würde dagegen einen Multiplikationsfaktor von 1,5 benötigen, um die reale Migration abzudecken.

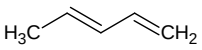
3. Vergleich Fettsimulanz - Schmelzkäse

3.1. Die Migration der Harz-Komponenten in Schmelzkäse bei 23°C entspricht dem Et.95%-Experiment bei 40°C nach 10 Tagen.

3.2. Et.70°C würde dagegen einen Multiplikationsfaktor von 2,5 benötigen, um die reale Migration abzudecken.

Folgende Schlussfolgerungen bzgl. der Untersuchung der Migration mit Simulanzien in Hinblick auf eine Konformitätsbewertung können gezogen werden:

Tab. 17 Schlussfolgerungen zu Migranten in Probe Nr. 4B

Probe	Substanz	Lebens-mittel	Simulanz	Red.-faktor [1)]	Migrations-bedingungen
Nr. 4B Wiederver-schließbare Verpackungen f. Käse-Wurst	**„Harz-Berg“**  polym. MW: / g/mol Log Kow: 17,75 Wasserlöslichkeit: $7{,}2 \times 10^{-14}$ mg/L (25°C) Bestandteil von Kleber	fettig (Schokol.)	Et.95%	1,5	10 Tage/ 40°C
			Et.70%	/; x1,5(!)	10 Tage/ 40°C
		fettig (Schmelzk.)	Et.95%	/	10 Tage/ 40°C
			Et.70%	/; x2,5(!)	10 Tage/ 40°C

[1)] Die Migration mittels Simulanzien soll überschätzende Werte ergeben!

7.9 Probe 5

In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse zu der Probe 5 zusammengefasst.

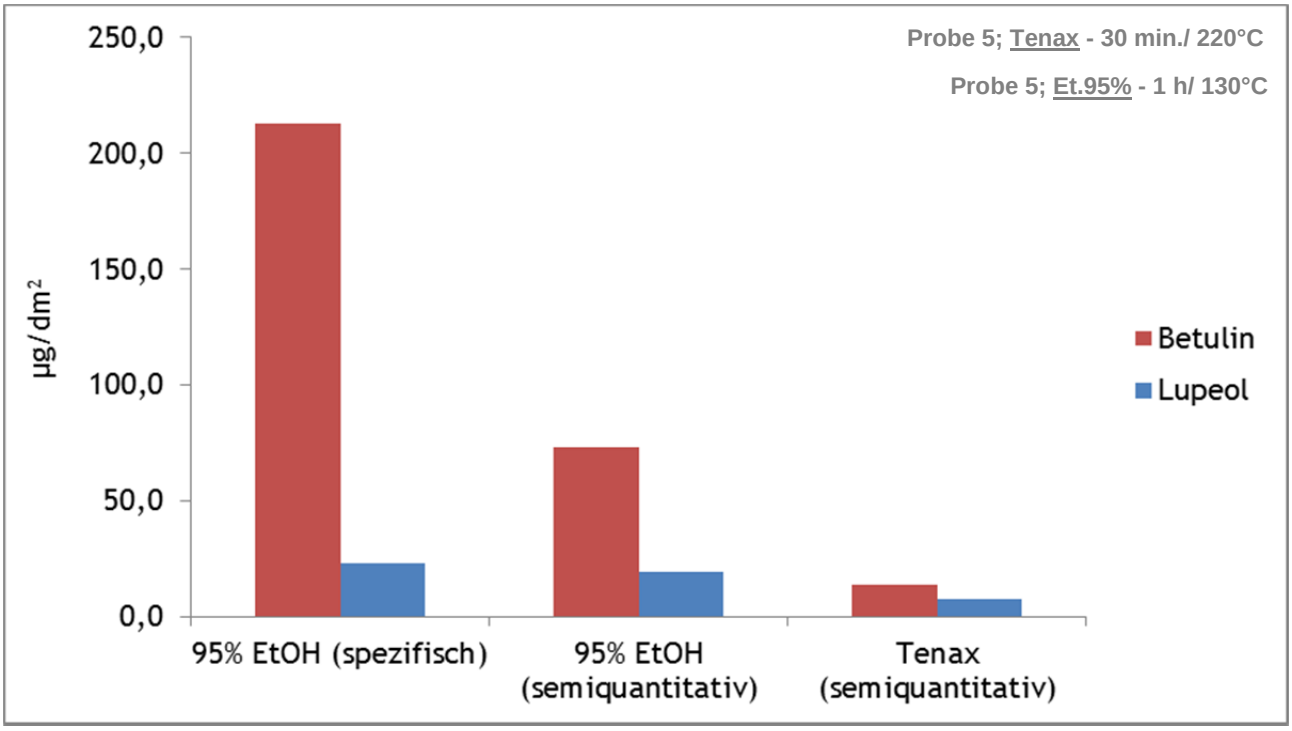


Abb. 34 Ergebnisse der Untersuchungen zu den Papier-Komponenten in Simulanzien

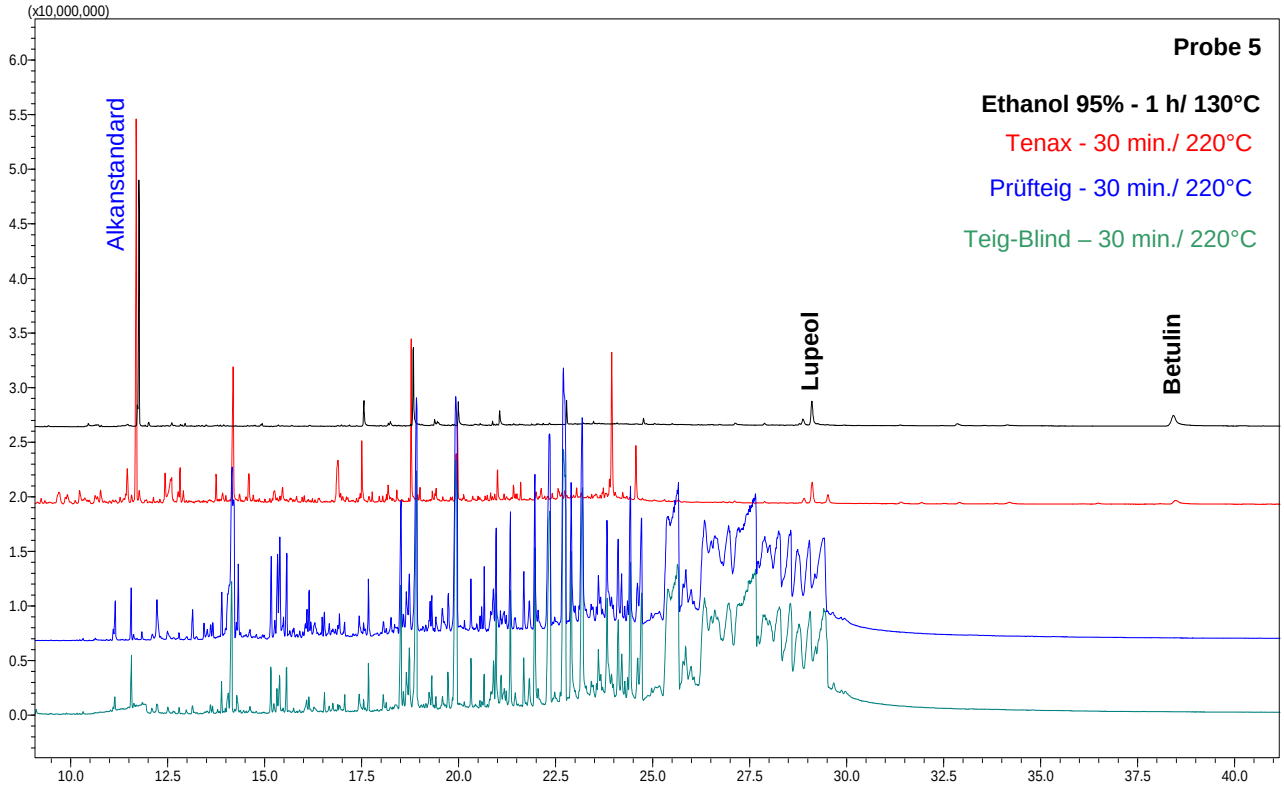


Abb. 35 GC/MS-Chromatogramme der **Et.95%-** bzw. **Tenax-**Migration, der Migration in den Prüfteig und vom Teig selber

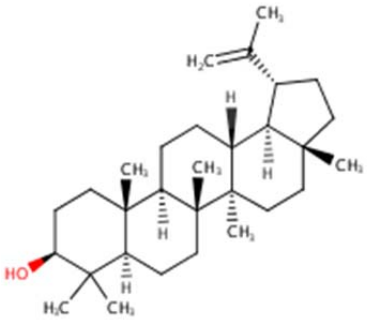
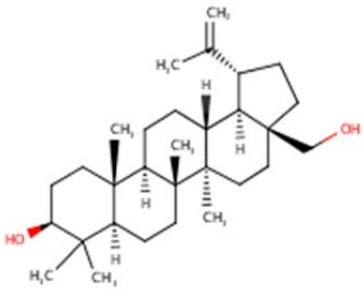
Folgende Ergebnisse können den Abbildungen entnommen werden:

1. Die Migration von Lupeol und Betulin in Et.95% ist deutlich höher als auf Tenax. Dies ist einerseits aufgrund der geringen Flüchtigkeit (trotz hoher Migrations-Temperatur) bzw. hohen Molekulargewichte der beiden Migranten als auch durch die gute Löslichkeit der unpolaren Migranten in Et.95% erklärbar.

2. Es konnte kein Übergang von Betolin auf den Prüfteig detektiert werden. Zu beachten ist dabei aber, dass keine Daten zur Wiederfindung vorliegen.

Folgende *erste* „worst case“-Schlussfolgerungen bzgl. der Untersuchung der Migration mit Simulanzien in Hinblick auf eine Konformitätsbewertung können gezogen werden:

Tab. 18 „Worst case“-Schlussfolgerungen zu Migranten in Probe Nr. 5

Probe	Substanz	Lebens-mittel	Simulanz	Red.-faktor [1)]	Migrations-bedingung
5 Backpapier (Frischfaser)	**Lupeol**  MW: 426,7 g/mol Log Kow: 9,23 Wasserlöslichk.: 8,8x10^{-5} mg/L (25°C) Dampfdr.: 6,7x10^{-9} Pa (25°C); Sdp: 452°C Papierkommponente	fettig/ trocken (Prüfteig)	Et.95%	/	1 Stunde/ 130°C
Probe	**Substanz**	**Lebens-mittel**	**Simulanz**	**Red.-faktor [1)]**	**Migrations-bedingung**
5 Backpapier (Frischfaser)	**Betulin**  MW: 442,7 g/mol Log Kow: 8,18 Wasserlöslich.: 0,0002 mg/L (25°C) Dampfdr.: 4,1x10^{-11} Pa (25°C); Sdp: 495°C	fettig/ trocken (Prüfteig)	Et.95%	/	1 Stunde/ 130°C

[1)] Die Migration mittels Simulanzien soll überschätzende Werte ergeben!

8 Gegenüberstellung der Forschungsziele und der erzielten Ergebnisse

Als Ziel wurde gemäß Kapitel 2 die Untersuchung von häufig eingesetzten Lebensmittelkontaktmaterialien, die nicht aus Kunststoff bestehen, derart zu untersuchen, dass die Überprüfung auf deren Konformität mittels einfacher Simulanzien innerhalb kurzer Zeit möglich ist. Zudem wurden aus Zeit- und Projektmanagement-Gründen auch 3 Proben aus dem „Hydrolyseprojekt“ (IGF-1211-0003) aufgenommen, um auch hier entsprechende Untersuchungen durchzuführen.

Mit den neu gewonnenen Migrationsdaten kann die potenzielle Gefährdung des bayerischen Verbrauchers durch Migranten aus typischen Lebensmittelverpackungen aus dem Nicht-Kunststoffbereich und aus bedruckten bzw. kaschierten Kunststoffproben nun besser abgeschätzt werden.

9 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.

10 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse für die mittelständischen Betriebe dieser Branche aus Bayern

Die bayerischen Verpackungshersteller und Lebensmittelabfüller erhalten detaillierte Informationen über die Möglichkeit der Untersuchung ihrer nicht konkret regulierten Lebensmittelkontakt-materialien mit Simulanzien. Damit wird es den mittelständischen Betrieben der Branche aus Bayern möglich sein, gesichert abschätzen zu können bzw. bewerten zu lassen, ob ihre Verpackungsmaterialien im Sinne des Verbraucherschutzes auf der Basis von nun vorliegenden wissenschaftlichen Daten sicher sind.

Damit verringert sich der zeitliche und monetäre Aufwand bayerischer KMU´s, die versuchen, schnellstmöglich uns so einfach wie möglich ihr Material auf Konformität überprüfen zu lassen und dem Kunden anbieten zu können. In der heutigen Zeit, in der bayerische Firmen starker und weltweiter Konkurrenz ausgesetzt sind, sind das wichtige und absolut notwendige Punkte, um am schnelllebigen und immer kritischer kontrolliertem Markt bzgl. Substanzen aus Verpackungsmaterialien, bei dem schon die Detektion einer einzigen Substanz zu kostspieligen Rückrufaktionen führen kann, *sicher* bestehen zu können.

11 Danksagung

Dieses Forschungsvorhaben wurde 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, den 31.03.2017

Dr. Monika Rüter Dr. Manfred Oßberger Dr. Markus Ulrich

Anhang

- Anhang_Untersuchungsbericht_Probe 1 (Hydrolyse)
- Anhang_Untersuchungsbericht_Probe 1A
- Anhang_Untersuchungsbericht_Probe 1B
- Anhang_Untersuchungsbericht_Probe 2 (Hydrolyse)
- Anhang_Untersuchungsbericht_Probe 2A
- Anhang_Untersuchungsbericht_Probe 2B
- Anhang_Untersuchungsbericht_Probe 3 (Hydrolyse)
- Anhang_Untersuchungsbericht_Probe 3A
- Anhang_Untersuchungsbericht_Probe 3B
- Anhang_Untersuchungsbericht_Probe 4A
- Anhang_Untersuchungsbericht_Probe 4B
- Anhang_Untersuchungsbericht_Probe 5