

Messung und Vorhersage der Migration von Mineralölkomponenten (MOH) aus Verpackungen in Lebensmittel als Beitrag zur Minimierung der Kontamination

Koordinierung:	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn
Forschungsstelle I:	Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung (IVV), Freising Prof. Dr. Horst-Christian Langowski/Dr. Roland Franz/ Dipl. Ing. Ludwig Gruber
Forschungsstelle II:	Technische Universität München Wissenschaftszentrum Weihenstephan (WZW) Lehrstuhl für Systemverfahrenstechnik Prof. Dr. Heiko Briesen/M. Sc. Christoph Kirse/Philipp Schmid
Industriegruppen:	<ul style="list-style-type: none"> • Bund für Lebensmittelrecht und Lebensmittelkunde e. V. (BLL), Berlin • Bundesverband der Dt. Süßwarenindustrie e. V. (BDSI), Bonn • Industrievereinigung für Lebensmitteltechnologie und Verpackung e. V. (IVLV), Freising • FPE - Flexible Packaging Europe - EAFA e. V., Düsseldorf • Deutscher Fruchthandelsverband e. V., Bonn • Fachverband Faltschachtel-Industrie e. V. (FFI), Frankfurt • Verband der Getreide-, Mühlen- und Stärkewirtschaft e. V. (VGMS), Berlin • Verband der ölsaatenverarbeitenden Industrie in Deutschland e. V. (OVID), Berlin • Verband Deutscher Großbäckereien e. V., Düsseldorf • Mineralölwirtschaftsverband e. V., Berlin • Wirtschaftsverband Papierverarbeitung (WPV) e. V., Darmstadt • Deutscher Bauernverband e. V., Berlin <p>Projektkoordinatoren: Dr. Sieglinde Stähle Bund für Lebensmittelrecht und Lebensmittelkunde e.V. (BLL), Berlin</p> <p>Prof. Dr. Reinhard Matissek Lebensmittelchemisches Institut (LCI) des Bundesverbandes der Dt. Süßwarenindustrie e. V., Köln</p>
Laufzeit:	2016 - 2018
Zuwendungssumme:	€ 484.110,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

Ausgangssituation:

Mineralölkomponenten (MOH), wie MOSH (mineral oil saturated hydrocarbons) und MOAH (mineral oil aromatic hydrocarbons), gelangen insbesondere durch mineralölhaltige Druckfarben aus dem Zeitungsdruck in den Papierrecyclingprozess und können dann

aus altpapierhaltigen Verpackungen in Lebensmittel übergehen. Der Übergang insbesondere der MOAH-Fraktion sollte nach Einschätzung des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR) gänzlich vermieden werden.

Die Mineralölkomponenten MOSH/MOAH bestehen aus vielen unterschiedlichen Sub-

stanzen, so dass eine Messung oder Vorhersage eines möglichen Übergangs in Lebensmittel an analytische Grenzen stößt. Bisherige Ansätze sind recht ungenau und die Messgrenzen in Relation zu den potentiell verbundenen Risiken zu hoch.

Ziel des Forschungsvorhabens war die Messung und Vorhersage der Migration von Mineralölkomponenten aus Verpackungen in Lebensmittel als Beitrag zur Minimierung der Kontamination. In Folge dessen sollten Unternehmen auf der Basis der erarbeiteten Erkenntnisse Leitlinien an die Hand gegeben werden, die es ihnen erlauben, bereits eingesetzte Verpackungslösungen bezüglich der MOSH/MOAH-Problematik verlässlich zu bewerten sowie neue Verpackungslösungen wirtschaftlich vertretbar unter gleichzeitiger Berücksichtigung des Verbraucher- und Umweltschutzes zu optimieren und somit eine „Überverpackung“ zu vermeiden. Dies ist insbesondere für kleine und mittelständische Unternehmen (KMU) wichtig, da diese üblicherweise nur über eingeschränkte analytische Möglichkeiten der Konformitätsbewertung von Verpackungen verfügen, jedoch in vollem Umfang lebensmittelrechtlich verantwortlich sind.

Forschungsergebnis:

Experimente

Durch Zusammenführen der aus Migrations- und Permeationsexperimenten gewonnenen Erkenntnisse über das Migrationsverhalten in Lebensmitteln und Verpackungen sowie Ergebnissen zu Barrieren und Adsorbentien wurden die Einflussgrößen auf das Migrationsverhalten von Seiten der Verpackungen und der Lebensmittel systematisch geprüft.

Mit den Lebensmittelsimulantien Tenax® und SorbStar® wurde das Konzept der Verwendung von Modellsubstanzen für die Durchführung von Migrationsexperimenten gezeigt und auch für reale Verpackungs-/Lebensmittelkombinationen umgesetzt. Das Konzept der Verwendung von Modellsubstanzen, das die erzielbaren Nachweisgrenzen verbessert und die Korrelation zwischen chromatographischen Ergebnissen und den Stoffeigenschaften der Verbindungen erleichtert, wurde bestätigt. Für die experimentelle Erfassung effektiver Diffusionskoeffizienten für funktionelle Barrieren (Lag-time-Experimente) und Lebensmittel (Kinetiken) wurden entspre-

chende Methoden entwickelt. Dies diente dazu, Instrumente zur Vorhersage der Migration in die verpackten Lebensmittel und zur Bewertung der Effektivität möglicher Minimierungsmaßnahmen zu schaffen.

Auch wurde ein Kurztest für die Abschätzung von Verteilungskoeffizienten zwischen Verpackung und Lebensmittel entwickelt; des Weiteren wurden Messwerte für einzelne Lebensmittelgruppen bestimmt. Effektive Diffusionskoeffizienten wurden für folgende potentielle funktionelle Barrieren bestimmt: EPOTAL® SP 210E 17,6 µm, EPOTAL® 8835 X bei 40 µm BOPP, Dicke 10 µm, BOPP „Erdnussflips“ 46 µm und einseitiger Acrylbeschichtung auf BOPP.

Entsprechende Literaturrecherchen zeigten zudem, dass bereits Diffusionskoeffizienten aus der Literatur für Polyethylenterephthalat (PET), Polyamid und Polyethylenphthalate verfügbar sind.

Modellierung

Um der Industrie eine schnelle Auswertung vorhandener Verpackungslösungen zu erlauben, wurden Modellierungsmethoden entwickelt, um die Migration von Kontaminanten abschätzen zu können. Modelle stellen eine Abstraktion der realen Vorgänge dar, da sie sonst aufgrund hoher Komplexität nicht lösbar wären. Aus diesem Grund wurden die Modelle nach den Gesichtspunkten der einfachen Durchführbarkeit im realen Umfeld erstellt.

Die Methoden sind in den erarbeiteten Leitlinien beschrieben und nach Komplexität und notwendiger Menge an Ausgangsinformationen geordnet. Einfache und konservative Abschätzungen der migrierten Menge stellen die Methode des Totalübergangs und die Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen zwischen den Phasen dar. Beide Varianten liefern eine stationäre Lösung der Migrationsvorgänge und sind auf Anwenderseite mit geringen Vorkenntnissen bezüglich Stoffdaten lösbar.

Eine weitere Modellierungsmöglichkeit, die die detaillierte dynamische Kontaminantenkonzentration über die Zeit darstellen kann, stellt die Modellierung der Diffusionsvorgänge dar. Zu diesem Zweck wird die Diffusion nach den FICK'schen Gesetzen über das komplette Verpackungssystem aufgelöst. Hierfür ist die Kenntnis über diffusionspezifische Stoffparameter und eine Lösungsmethode für die Systeme der partiellen Diffe-

rentialgleichungen, die entstehen, nötig. Die Wahl dieser Methode der Modellierung ist zwar mit großem Aufwand verbunden, liefert jedoch den höchsten Detailgrad an Informationen, wie z. B. den Effekt von Barrierschichten, Adsorbieren und Lagertemperatur.

Um diese komplexe Art der Simulation in Zukunft zugänglicher zu machen, wurden im Verlauf des Projekts Werkzeuge geschaffen, mit denen eine Schätzung der diffusionspezifischen Stoffparameter leichter und exakter durchführbar wird. Da es sich bei Lebensmitteln häufig um mehrphasige Systeme mit drastisch unterschiedlichen diffusionspezifischen Parametern zwischen den Phasen handelt, wurden Wege entwickelt, um eine akkurate Modellierung anhand dieser Systeme durchzuführen. Da die Größenverhältnisse zwischen Verpackungen und den mikroskaligen strukturellen Eigenschaften von Lebensmitteln sich dramatisch unterscheiden, ist eine komplette Modellierung mit voller Auflösung auf der Mikroskala nur in sehr ausgewählten Fällen praktikabel. Aus diesem Grund ist es notwendig, für die mehrphasigen Lebensmittel eine Korrelation der mikroskaligen Struktur mit dem effektiven, makroskopischen Diffusionskoeffizienten des Lebensmittels zu schaffen.

Im Zuge des Vorhabens wurden zwei Methoden entwickelt, um den effektiven Diffusionskoeffizienten von Lebensmitteln zu bestimmen. Die erste Methode stützt sich auf experimentelle Daten. So kann über ein Parameterschätzverfahren und ein anfangs lokal verunreinigtes Testlebensmittel der effektive Diffusionskoeffizient durch die Lösung der FICK'schen Diffusion und durch Optimierung der entsprechenden Parameter geschätzt werden, so dass die Simulation den zeitlich und örtlich aufgelösten Daten der Experimente entspricht. Das zweite Verfahren beruht auf der Kenntnis der mikroskaligen Eigenschaften des Lebensmittels und seiner Einzelphasen.

Durch Parametervariationsstudien konnte eine Korrelation zwischen diesen mikroskaligen Eigenschaften und dem effektiven Diffusionskoeffizienten hergestellt werden. Dies erlaubt eine Abschätzung des effektiven Diffusionskoeffizienten, wenn Informationen zur Porosität des Lebensmittels und zum Verhältnis der Diffusionskoeffizienten zwischen den Einzelphasen vorliegen. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass für ähnliche Produkte kein komplett neuer experimenteller Ansatz durchgeführt werden muss, sondern eine

Abschätzung aufgrund der Analogie und der Strukturkorrelation möglich ist.

Nach Erhalt der effektiven Stoffeigenschaften des Lebensmittels, kann dieses in das Verpackungssystem als pseudo-einphasig aufgenommen werden und das System auf einer einheitlichen Größenskala gelöst werden.

Leitlinien

Schließlich wurden die Ergebnisse des Projektes in den Leitlinien für die Industrie („[Leitlinien zur Abschätzung der MOSH/MOAH – Migration aus Verpackungen in Lebensmittel mit dem Ziel der Minimierung](#)“) zusammengefasst. Diese beschreiben neben Grundlagen der Migration eine abgestufte Vorgehensweise zur Überprüfung bzw. zur effektiven Gestaltung einer Verpackungs-/Lebensmittelkombination. Die Vorhersage der MOH-Migration schafft die Voraussetzung dafür, die Untersuchungen der Unternehmen auf die Messung der Ausgangskontamination und auf wenige Verifizierungsmessungen zu beschränken. Durch die Modellierung der Transportprozesse auch im Lebensmittel wird die höchstmögliche Aussagekraft und Verlässlichkeit des Modells erreicht.

Die Leitlinien für die Industrie beinhalten auch Vorgaben und Hinweise für die experimentelle Erfassung effektiver Diffusionskoeffizienten für funktionelle Barrieren (Lag-time-Experimente) und Lebensmittel (kinetische Experimente im Lebensmittel). Zudem beschäftigen sich die Leitlinien mit den Anforderungen an Analysenreports in Hinblick auf die Verwendung der Daten für die Modellierung. Dabei werden auch mögliche Methoden vorgestellt, wie der Mineralölberg vereinfacht zu beschreiben ist.

Wirtschaftliche Bedeutung:

Der Packmittelmarkt in Deutschland mit einer Vielzahl kleiner mittelständischer Unternehmen hat einen Gesamtumsatz von ca. 32,1 Mrd. €, Papier und Karton haben daran einen Anteil von ca. 33 %. In Deutschland werden jährlich rund 2,3 Mio. Tonnen Verpackungen aus Papier, Karton und Pappe auf Recyclingfaserbasis hergestellt, die für das Verpacken von Lebensmitteln vorgesehen sind. Dies entspricht etwa 50 % der gesamten Jahresproduktion von Verpackungen aus Papier, Karton und Pappe für Lebensmittel.

Die gesamte Lebensmittelwirtschaft ist geprägt durch eine Vielzahl kleiner und mittelständischer Unternehmen (KMU). Jedes Unternehmen steht in der gesetzlichen Verantwortung, nur sichere Lebensmittel in den Verkehr zu bringen und den gesundheitsgefährdenden Einfluss aus Verpackungen auszuschließen. Die Beurteilung von „sicheren“ Verpackungen und die Möglichkeiten zur Problembehandlung sind gerade für KMU immens wichtig, da sie im Lieferverkehr, bei Beanstandungen oder durch Beurteilungen von Warentestern bzw. Medienreaktionen im Kontaminationsfall erhebliche wirtschaftliche Risiken tragen.

Die Modellierung der Migration, wie sie für Kunststoffverpackungen schon 2001 als Werkzeug für Konformitäts- und Qualitätssicherungsprüfungen in die europäische Gesetzgebung eingeführt wurde, lässt sich auch im Bereich MOH nutzbringend anwenden und schafft die Voraussetzung, den Untersuchungsaufwand der Unternehmen zu senken und gleichzeitig eine Verbesserung des Verbraucherschutzes zu erreichen. Das Vorhaben schließt vorhandene Wissenslücken über die Migration von Stoffgemischen, Sperrschichten und über das Migrationsverhalten im Lebensmittel selbst.

Die Vorhersage der MOH-Migration könnte die Voraussetzung schaffen, die analytischen Untersuchungen der Unternehmen auf Messungen der Ausgangskontamination und stichprobenartige Überprüfungen der Modellierungsergebnisse zu beschränken.

analytical methods. Food Pack. Shelf Life, 25 (2020).

4. Kirse, C., Kindlein, M., Luxenburger, F., Elts, E. & Briesen, H.: Analysis of two common algorithms to compute self-diffusion coefficients in infinite dilution from molecular dynamics simulations and application to n-alkanes (C1 to C35) in water. Fluid Phase Equilibr. 485, 211-219 (2019).

Weiteres Informationsmaterial:

Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung (IVV)
Giggenhauser Straße 35, 85354 Freising
Tel.: +49 8161 491-100
Fax: +49 8161 491-111
E-Mail: langowski@ivv.fraunhofer.de

Technische Universität München
Wissenschaftszentrum Weihenstephan (WZW)
Lehrstuhl für Systemverfahrenstechnik
Weihenstephaner Steig 23, 85354 Freising
Tel.: +49 8161 71-3272
Fax: +49 8161 71-4510
E-Mail: briesen@wzw.tum.de

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)
Godesberger Allee 125, 53175 Bonn
Tel.: +49 228 3079699-0
Fax: +49 228 3079699-9
E-Mail: fei@fei-bonn.de

Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2019.
2. Fengler, R. & Gruber, L.: Mineral oil migration from paper-based packaging into food, investigated by means of food simulants and model substances. Food Add. Cont. Part A, 37 (5), 845-857 (2020).
3. Fengler, R. & Gruber, L.: Migration and permeation of mineral oil components from paper-based food contact materials into foods – A critical comparison of

... ein Projekt der **Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)**

gefördert durch/via



Das o. g. IGF-Vorhaben der Forschungsvereinigung Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Godesberger Allee 125, 53175 Bonn, wird/wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.