

Leitlinien zur Abschätzung der MOSH/MOAH-Migration aus Verpackungen in Lebensmittel mit dem Ziel der Minimierung



Spitzenverband der
Lebensmittelwirtschaft



Dieser Leitfaden wurde im Rahmen des IGF-Projektes „Messung und Vorhersage der Migration von Mineralölkomponenten (MOH) aus Verpackungen in Lebensmittel als Beitrag zur Minimierung der Kontamination“ (AiF 19016 N) in Trägerschaft des Forschungskreises der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), welches durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert wurde, erstellt.



Autoren:

Ludwig Gruber
Romy Fengler
Dr. Roland Franz
Dr. Frank Welle
Prof. Dr. Heiko Briesen
Dr.-Ing. Christoph Kirse
Philip Schmid

Fraunhofer Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung (IVV)
Lehrstuhl für Systemverfahrenstechnik der TU München

unter Mitwirkung folgender Personen der Arbeitsgruppe Leitlinie des Projektbegleitenden Ausschusses (PA) des AiF-Projektes AiF 19016 N:

Dr. Sieglinde Stähle
(PA-Vorsitz)
Prof. Dr. Reinhard Matissek
(PA-Vorsitz)
Dr. Stephan Baumgärtel
Markus Brunnbauer
Dr. Anne-Marie Calder
Henri Kamphuis
Dr. Hans-Michael Lenz
Dr. Hermann Onusseit
Christa Schuster-Salas
Dr. Michael Trenker
Claudia Wehmeier
Dr. Michael Winkler

Bund für Lebensmittelrecht und Lebensmittelkunde e. V.,
10117 Berlin
Lebensmittelchemisches Institut (LCI) des Bundesverbandes der
Deutschen Süßwarenindustrie e. V., 51063 Köln
Verband Schmierstoff-Industrie e. V., 20097 Hamburg
Backaldrin Österreich GmbH, 4481 Asten/Österreich
August Storck KG, 33790 Halle (Westf.)
Cargill b. v., Amsterdam/Niederlande
ACTEGA Terra GmbH, 31275 Lehrte
Industrievereinigung für Lebensmitteltechnologie und
Verpackung e. V., 85354 Freising
Infopoint – Kakao und mehr, 72760 Reutlingen
Mayr-Melnhof Karton GmbH, 8130 Frohnleiten/Österreich
Treofan Germany GmbH, 66539 Neunkirchen
Mineralölwirtschaftsverband e. V., 10117 Berlin

Herausgeber:

Bund für Lebensmittelrecht und Lebensmittelkunde e. V. (BLL)
Claire-Waldoff-Straße 7
10117 Berlin

Alle Rechte vorbehalten.

Nachdruck, Übersetzung und fotografische Wiedergabe
– auch auszugsweise – nur mit Genehmigung durch den BLL gestattet.

Grafik:

Sebastian Schuber, Lieblingsgrafiker.de, Berlin

2. Auflage, Februar 2019

Inhalt

1.	Einleitung	5
2.	Zweck und Anwendungsbereich	6
3.	Ausgangskonzentration in Verpackung und Lebensmittel	8
4.	Berechnung der Migration mit Totalübergang	9
5.	Berechnung unter Annahme der Gleichgewichtseinstellung (Equilibrium)	10
5.1	Abschätzung des Verteilungskoeffizienten	10
5.1.1	Direktkontakt Lebensmittel mit Papier	10
5.1.2	Papierverpackung mit indirektem Kontakt	11
5.2	Berechnungsformeln	12
6.	Berücksichtigung der Kontaktbedingung (t,T) sowie Barriereigenschaften der Verpackungsanwendung	15
6.1	Art des Kontaktes zum Lebensmittel	15
6.2	Funktionelle Barriere	16
6.2.1	Absolute funktionelle Barriere	16
6.2.2	Hinreichende funktionelle Barriere	17
7.	Migrationstests und Migrationsmodellierung	19
7.1	Migrationstests von Verpackungs-/Lebensmittelkombinationen	19
7.2	Migrationsmodellierung	20
8.	Zusammenfassung	22
9.	Literatur	23
Anhang		
A1.	MOSH- und MOAH-Analytik	25
A2.	Bewertungsmethoden für funktionelle Barrieren	32
A3.	Migrationstests mit Simulanzlebensmitteln	41
A4.	Bestimmung von Verteilungskoeffizienten $K_{VP,LM}$	44
A5.	Numerische Modellierung von Übergängen	45
A6.	Disclaimer	49

Abkürzungsverzeichnis

BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
C ₁₈	Alkan mit der Kohlenstoffkettenlänge 18 (analog auch für andere Kettenlängen verwendet)
DIPN	Diisopropylnaphthalin, stammt aus Selbstdurchschreibepapieren, ist Indikatorsubstanz für Recyclingpapier
FB	Funktionelle Barriere
FEM	Finite-Elemente-Methode
FID	Flammenionisationsdetektor, kohlenstoffsensitiver Detektor der Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
HORRAT-Wert	Statistische Größe zur Bewertung einer Laborvergleichsuntersuchung. Quotient aus Standardabweichung und Zielstandardabweichung (nach Horwitz abgeschätzt). Idealerweise liegen die Werte um 1.
K _{VP,LM}	Verteilungskoeffizient zwischen Verpackung (VP) und Lebensmittel (LM)
LC-GC	Flüssigchromatographie-Gaschromatographie-Kopplung
MOAH	aromatische Mineralölkohlenwasserstoffe (engl. Mineral Oil Aromatic Hydrocarbons): Kohlenwasserstoffe, die überwiegend aus hochalkylierten mono- und/oder polyaromatischen Ringen bestehen
MOH (dt. MKW)	Mineralölkohlenwasserstoffe (engl. Mineral Oil Hydrocarbons), Überbegriff für MOSH und MOAH
MOSH	gesättigte Mineralölkohlenwasserstoffe (engl. Mineral Oil Saturated Hydrocarbons): paraffinische, offenkettige, üblicherweise verzweigte Kohlenwasserstoffe (z. B. Paraffine, engl. alkanes) und naphthenische ringförmige Kohlenwasserstoffe (Naphthene, engl. cycloalkanes)
PA	Polyamid, Polymer
PAO	Polyalphaolefine; Bestandteil von synthetischen Schmierstoffen und verschiedenen Schmelzklebstoffen. Sie können in Lebensmittel migrieren und sind analytisch nur schwer von den MOSH zu unterscheiden
PE	Polyethylen, Polymer
PET	Polyethylenterephthalat, Polymer
POSH	Oligomere aus den Kunststoffen Polyethylen oder Polypropylen (engl. Polymer Oligomeric Saturated Hydrocarbons), die den MOSH chemisch gleichen und analytisch nicht getrennt werden können
Δc_{LM}	Konzentrationsänderung im Lebensmittel durch Migration aus der Verpackung

1. Einleitung

Mineralölkomponenten aus Papier- und anderen Verpackungsmaterialien und deren Migration in Lebensmittel sind verstärkt in den Fokus des gesundheitlichen Verbraucherschutzes und der Überwachungsbehörden gerückt.

Bei der Frage, wie der Übergang von Mineralölbestandteilen aus Kartonverpackungen auf Lebensmittel zu minimieren ist, verweist das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) auf Einflussfaktoren wie den Gehalt im Verpackungsmaterial, Lagerbedingungen und die Art des Lebensmittels selbst: Der Übergang „kann durch den Einsatz von Frischfaserkartons, die Verwendung von mineralölfreien Druckfarben bzw. durch die Einbeziehung von funktionellen Barrieren in den Verpackungsaufbau verhindert werden. Dabei muss nicht nur die direkte Lebensmittelverpackung betrachtet werden, sondern auch die Möglichkeit des Übergangs aus Umverpackungen.“ (BfR, 2012).

Von Innenverpackungen aus Papier oder Polyolefinen ist bekannt, dass sie die Migration verzögern (Durchbruchzeit), sie jedoch nicht unterbinden können. Folien aus Polyethylenterephthalat (PET) oder Polyamid (PA) dagegen gelten als hinreichend migrationsdichte Barrieren, die den Übergang von *mineral oil hydrocarbons* (MOH), das sind sowohl *mineral oil saturated hydrocarbons* (MOSH) als auch *mineral oil aromatic hydrocarbons* (MOAH), effektiv reduzieren oder komplett verhindern können (Ewender et al. 2013). Immer vorausgesetzt, dass die Siegeldichtigkeit gegeben ist und keine Beschädigungen der Folie vorhanden sind.

Die erfolgreiche Minimierung bzw. Vermeidung der Kontamination eines verpackten Lebensmittels stellt insgesamt ein komplexes Unterfangen dar (vgl. auch BLL-Toolbox von Dezember 2017), bei dem sowohl die spezifischen Produktempfindlichkeiten als auch Kriterien für die einzusetzenden Verpackungsmaterialien und -lösungen zu berücksichtigen sind. Dies gilt nicht nur für das fertige Produkt selbst, sondern auch für die eingesetzten Rohstoffe und Vorprodukte. Diese Leitlinien sollen dabei insbesondere auf der Verpackungsseite Unterstützung geben.

2. Zweck und Anwendungsbereich

Zweck dieser Leitlinien ist es, Unternehmen einerseits Hilfestellung zur Beurteilung von bereits eingesetzten Verpackungslösungen bezüglich ihrer im Zusammenhang mit Mineralölkomponenten relevanten lebensmittelrechtlichen Bewertung zu geben. Andererseits soll dieses Dokument Antworten auf die Frage geben, ob überhaupt und wenn ja, welche Maßnahmen zur Minimierung oder Vermeidung der MOH-Produktbelastung durch andere/alternative Verpackungslösungen (Barriereschichten, Innenbeutel, Adsorberlösungen oder Frischfaserverpackungen) empfehlenswert bzw. erforderlich sind. Die Beantwortung dieser Fragen ist in Kombination mit der „BLL-TOOLBOX zur Vermeidung von Einträgen unerwünschter Mineralölkohlenwasserstoffe in Lebensmittel“ (BLL, 2017) und den dort beschriebenen, qualitativen Maßnahmen zu sehen. Darauf aufbauend setzt dieses Dokument den Schwerpunkt auf das Verständnis des Übergangs aus Verpackungsmaterialien und quantitative Kriterien. Diese Leitlinien beschreiben neben Grundlagen der Migration eine abgestufte Vorgehensweise zur Überprüfung bzw. zur effektiven Gestaltung einer Verpackungs-/Lebensmittelkombination. Die zu stellenden Kernfragen sind:

- Wie kann man die Grundkontamination der Rohstoffe und der Verpackungskomponenten abschätzen? Sind Messungen dazu notwendig? (>> siehe Kapitel 3)
- Wie erfolgt die worst-case Berechnung des Übergangs ins Lebensmittel unter Annahme des Totalübergangs? (>>siehe Kapitel 4)
- Wie kann man den Übergang ins Lebensmittel unter Annahme einer Gleichgewichtseinstellung (Equilibrium) berechnen? Welche Messungen bzw. Daten sind dazu notwendig? (>> siehe Kapitel 5)
- Wie berechnet sich der Übergang, wenn die physikalische Natur des Stofftransports (Direktkontakt oder Übergang über die Gasphase) berücksichtigt wird? Was für Messungen sind dazu notwendig? (>>siehe Kapitel 6)
- Wie kann man Innenbeutel oder andere Sperrschichten bewerten? Welche Daten existieren hierzu schon bzw. welche Messungen (Permeationsmessungen) sind dazu notwendig? (>>siehe Anhang)
- Wie kann ein weiterführendes „Migration Modelling“ durchgeführt werden? (>>siehe Kapitel 7)

Das Prinzip der gestuften Vorgehensweise ist im folgenden Ablaufdiagramm dargestellt. Die zugrunde liegenden, hier entwickelten Vorhersagemodelle stellen neue, alternative Werkzeuge für die Qualitätssicherungsprüfungen im Bereich MOH dar.

Hinweis: Für Kunststoffverpackungen ist eine solche modellbasierte Bewertung bereits 2001 in die europäische Gesetzgebung aufgenommen worden (6. Änderung der europäischen Kunststoffrichtlinie 90/128/EWG).

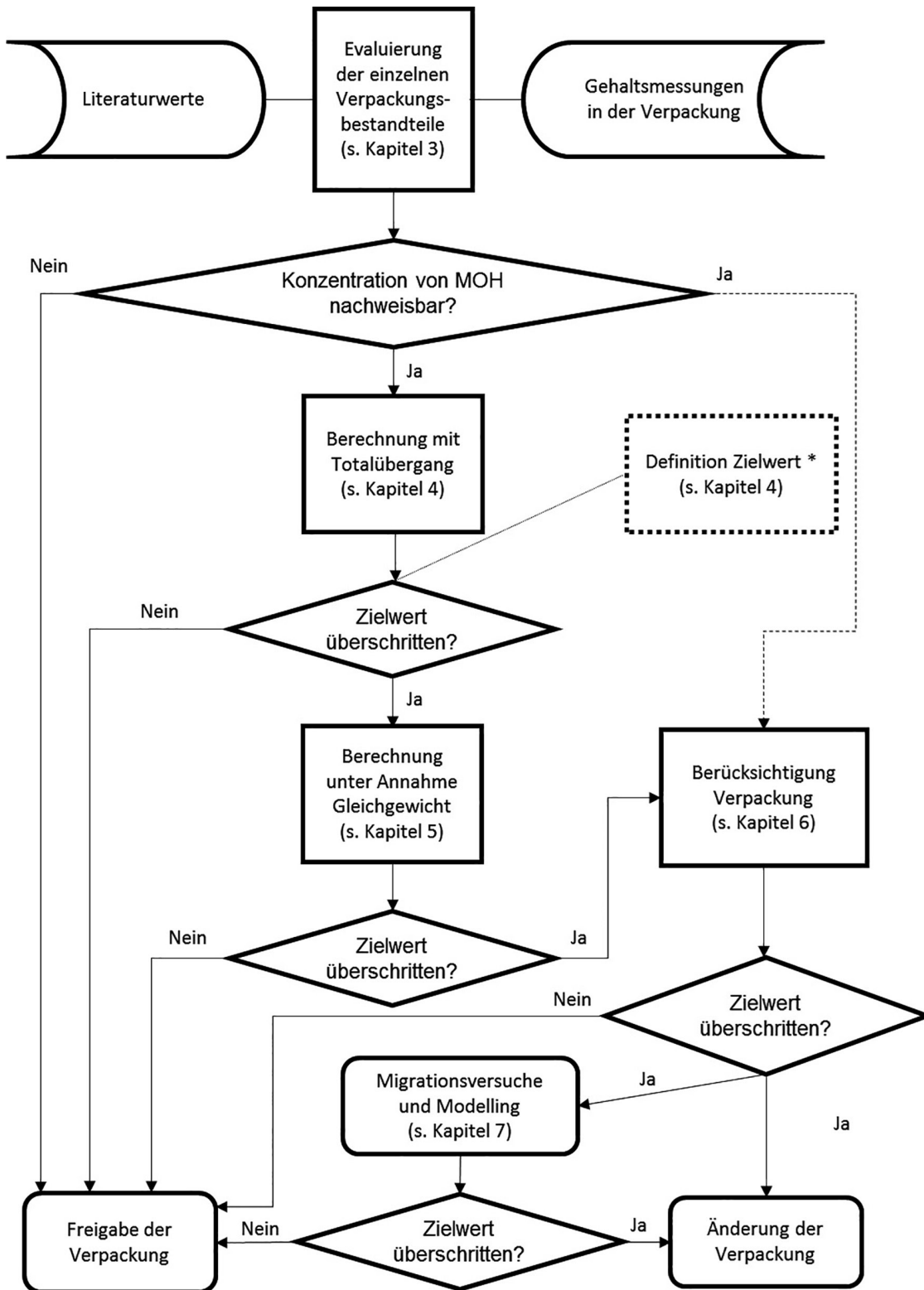


Abbildung 1: Ablaufdiagramm zur Bewertung einer Verpackungslösung

* Zielwerte sind selbst festzulegen. Dabei sind rechtliche Grundlagen, etwaige Vorgaben vom Kunden und freiwillige Selbstverpflichtungen des eigenen Unternehmens zu beachten.

3. Ausgangskonzentration in Verpackung und Lebensmittel

Der erste Schritt in der Betrachtung der möglichen Mineralölmigration ist die Bestimmung der Ausgangskonzentration der Verpackung und die Ermittlung der bereits vor dem Abpacken vorliegenden Konzentration im Lebensmittel und in etwaigen Vorprodukten. Nur für den Fall, dass auszuschließen ist, dass die Verpackung eine Quelle für MOH ist, kann die Verpackung ohne weitere Maßnahmen akzeptiert werden. Ansonsten ist zumindest eine Berechnung auf Basis des Totalübergangs (s. Kapitel 4) durchzuführen, um den möglichen Einfluss des Verpackungsmaterials auf die Konzentration der MOH im Lebensmittel zu bestimmen. Führt dies nicht zu eindeutigen Ergebnissen, ist dem Ablaufdiagramm zu folgen.

Im Folgenden werden kurz das Prinzip, die Grenzen und zu beachtende Punkte der Analytik erläutert. Eine detaillierte Beschreibung zur Analytik findet sich im Anhang. Für die Analyse von Lebensmitteln und Verpackungen stehen mehrere Verfahren zur Verfügung. Als Referenzmethode (BfR und Kantonales Labor Zürich (Hrsg.), 2012) gilt die aus einem System von Flüssig- und Gaschromatographie mit FI-Detektor bestehende LC-GC-Kopplung. Diese Methode wurde durch das Kantonale Labor Zürich entwickelt. Mit dieser derzeit in der Routineuntersuchung üblichen Methode gibt es keine analytische Möglichkeit, unmittelbar zwischen eingetragenen MOSH, MOSH-Analogen (aus Mineralölprodukten wie Paraffin), POSH (aus Kunststoff- oder Klebstoffanwendungen) oder den partiell miterfassten nativen gesättigten Kohlenwasserstoffen zu differenzieren. Analog gilt dies auch für das Verfahren der Festphasenextraktion und GC-FID („manuelle Methode“), publiziert durch BfR und Kantonales Labor Zürich (Hrsg.), 2012. Im Juli 2017 wurde auf Basis der LC-GC-Kopplung ein normiertes europäisches Verfahren (DIN EN 16955: 2017-08) zur Quantifizierung in bestimmten Lebensmitteln veröffentlicht. Das im Ringversuch bestätigte Verfahren ist für Konzentrationen von MOSH und MOAH ab jeweils 10 mg/kg in Lebensmitteln auf Pflanzenfettbasis geeignet. Nach Empfehlung der Norm sollte aber die fossile Herkunft des MOSH- und MOAH-Anteils ggf. durch Untersuchung massenspektrometrischer Methoden (GC-MS bzw. GCxGC-MS) verifiziert werden.

Bei der sogen. FABES-Methode (Hauder et al., 2012) erfolgt die GC-MS-Bestimmung des prozentualen Anteils von Stoffen mit aromatischen Strukturen an dem mittels GC/FID bestimmten Gesamtgehalt migrierfähiger Komponenten. Hier bedarf es eines erfahrenen Labors, da durch die fehlende flüssigchromatographische Vortrennung die manuelle Erkennung von nicht zu den MOAH zählenden Verbindungen z. B. von aromatenhaltigen Druckfarbenbestandteilen (wie Benzophenon-Derivaten) und die entsprechende Berücksichtigung in der Auswertung erforderlich ist.

Für eine möglichst genaue Vorhersage des Stoffübergangs sollte unabhängig vom Analysenverfahren das Ergebnis der Analyse die Angabe der verschiedenen Fraktionen bezogen auf die Retentionszeiten der n-Alkane enthalten. Nach BfR (2012) werden beispielsweise folgende Integrationsintervalle verwendet, die zumindest eine grobe Beschreibung des Mineralölbergs zulassen:

- $C_{10} - C_{16} / C_{16} - C_{20} / C_{20} - C_{25} / C_{25} - C_{35}$
- $C_{16} - C_{25}$ (Summe der über die Gasphase mobilen Substanzen)
- $C_{16} - C_{35}$ (Summe aller migrierfähigen Substanzen)

Weitere Details und Empfehlungen, was der Prüfbericht enthalten sollte, sind dem Anhang zu entnehmen. Es ist zudem ein „vereinfachtes Verfahren zur Beschreibung des Mineralölbergs“ beschrieben, das eine vergleichsweise genaue Modellierung des Migrationsverhaltens zulässt.

4. Berechnung der Migration mit Totalübergang

Die einfachste Abschätzung erfolgt unter der Annahme, dass 100 % der in der Verpackung vorhandenen MOSH bzw. MOAH in das verpackte Lebensmittel übergehen (worst-case-Abschätzung). Die Berechnung erfolgt nach Gleichung (1):

$$\Delta c_{LM} = c_{VP,0} \cdot \frac{m_{VP}}{m_{LM}} \quad (1)$$

Δc_{LM} ist die verpackungsbedingte Erhöhung der Konzentration an MOSH bzw. MOAH im Lebensmittel, errechnet aus der Ausgangskonzentration der MOSH bzw. MOAH in der Verpackung ($c_{VP,0}$) sowie den Massen an Verpackung (m_{VP}) und verpacktem Lebensmittel (m_{LM}).

Falls der ermittelte Wert niedriger als der Zielwert ist, kann die Verpackung freigegeben werden. Der Zielwert muss individuell festgelegt werden.

Nach Gleichung (2) setzt sich die Konzentration im Lebensmittel (c_{LM}) aus der Summe des Übergangs aus der Verpackung Δc_{LM} (Migration) und der Ausgangskonzentration im Lebensmittel ($c_{LM,0}$) zusammen:

$$c_{LM} = \Delta c_{LM} + c_{LM,0} \quad (2)$$

Falls der so ermittelte Wert höher ist als der Zielwert, empfiehlt sich als nächste Stufe eine Berechnung unter Annahme der Gleichgewichtseinstellung (s. Kapitel 5). Falls auch bei diesem Schritt der Zielwert noch überschritten wird bzw. wenn man diesen Schritt überspringt, fährt man in der nächsten Stufe unter detaillierter Berücksichtigung der betreffenden Verpackungsanwendung (s. Kapitel 6) fort.

Beispiel 1:

Für in Kartonage verpackte Nudeln (Spiralen) liegt ein Messergebnis des Verpackungskartons vor. Die Ausgangskonzentration im Lebensmittel $c_{LM,0}$ ist 0. Der Gehalt (C_{16} bis C_{25}) an MOSH im Karton entspricht 10 mg/kg. Der Gehalt (C_{25} bis C_{35}) an MOSH im Karton entspricht 40 mg/kg. 500 Gramm Nudeln sind in 25 Gramm Karton (8 dm², Dicke $l = 500 \mu\text{m}$, Dichte $d = 0,625 \text{ g/cm}^3$) verpackt.

Für den Totalübergang muss die Ausgangskonzentration im Bereich C_{16} bis C_{35} verwendet werden.

$$\Delta c_{LM} = (10 + 40) \frac{\text{mg}}{\text{kg}} \cdot \frac{25 \text{ g}}{500 \text{ g}} = 2,5 \frac{\text{mg}}{\text{kg}} \text{ MOSH}$$

Die Berechnung (nach Gl. 1) mit Annahme des Totalübergangs liefert einen Maximalwert des Übergangs und damit eine maximale zusätzliche Konzentration im Lebensmittel von 2,5 mg/kg MOSH.

5. Berechnung unter Annahme der Gleichgewichtseinstellung (Equilibrium)

Die Berechnung des Übergangs unter Annahme der Gleichgewichtseinstellung (Equilibrium) ist die weniger konservative, aber in der Regel immer noch strenge Annahme, dass der Gleichgewichtszustand in der Verteilung von MOH in dem System „Verpacktes Lebensmittel“ erreicht wird. Falls der so ermittelte Wert niedriger als der Zielwert ist, kann die Verpackung freigegeben werden. Falls der ermittelte Wert höher als der Zielwert ist, sollte die nächste Bewertungsstufe unter Berücksichtigung der Verpackungsanwendung herangezogen werden (s. Kapitel 6).

5.1 Abschätzung des Verteilungskoeffizienten

Für Berechnung des Übergangs muss der Verteilungskoeffizient der MOH zwischen Füllgut und Verpackung bekannt oder über ein konservatives Abschätzverfahren (vgl. Tabelle 1) zugänglich sein. Die Verteilung von MOH variiert je nach Flüchtigkeit der MOH sowie Polarität und Sorptionskapazität der beiden Medien Karton/Papier-Verpackung und Füllgut.

Generell definiert sich der Verteilungskoeffizient $K_{VP,LM}$ als Verhältnis der Konzentration eines Migranten zwischen Verpackung (VP) und Lebensmittel (LM) und zwar dann, wenn der Gleichgewichtszustand (∞) erreicht ist:

$$K_{VP,LM} = \frac{c_{VP,\infty}}{c_{LM,\infty}} \quad (3)$$

wobei $c_{VP,\infty}$ bzw. $c_{LM,\infty}$ die Gleichgewichtskonzentrationen des Migranten für Verpackung bzw. Lebensmittel sind.

Hilfreich für die weitere Bewertung ist die Tatsache, dass der Verteilungskoeffizient über den für die Lebensmittelverpackung üblichen Temperaturbereich hinaus (10 bis 60 °C) weitgehend konstant ist (Seiler & Franz, 2012).

5.1.1 Direktkontakt Lebensmittel mit Papier

Es ist offensichtlich, dass Papierverpackungen nicht für alle Lebensmittel, sondern nur für trockene, fettfreie und feste Lebensmittel geeignet sind. Beispiele mit unmittelbarem Kontakt zum Papier sind rieselfähiges Kochsalz, Reis, Nudeln, Mehl und ähnliche. Im Prinzip lassen sich solche Verpackungssysteme durch ein 2-Phasenmodell darstellen:

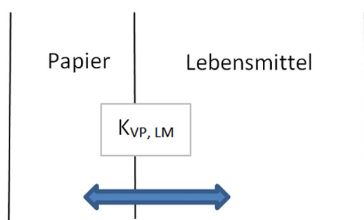


Abbildung 2: 2-Phasenmodell

In Tabelle 1 sind für ausgewählte Lebensmittel die im Projekt ermittelten $K_{VP,LM}$ -Werte für Papier aufgelistet. Die Lebensmittel stehen hier auch stellvertretend für andere, ähnliche Lebensmittel, auf die orientierend der entsprechende $K_{VP,LM}$ -Wert angewandt werden kann. Die gelisteten Lebensmittel mit ihren unterschiedlichen Fettgehalten verdeutlichen die Unterschiede in der Löslichkeit bzw. im Sorptionsvermögen für MOH.

5.1.2 Papierverpackung mit indirektem Kontakt

Für den Kontakt mit jeglichen Lebensmitteln werden Papierverpackungen mit entsprechenden Beschichtungen, z. B. zum Erreichen der notwendigen Nassfestigkeit bzw. mit Innenbeuteln eingesetzt. Solche Verpackungssysteme lassen sich prinzipiell durch ein Mehrphasenmodell mit mindestens 3 Phasen darstellen:

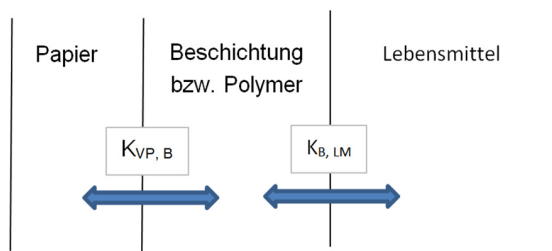


Abbildung 3: 3-Phasenmodell

Für Migrationsmodelle im Bereich der Kunststoffverpackungen wird, in Ermangelung von verfügbaren gemessenen Daten, aus pragmatischen Gründen ein $K_{VP,LM}$ -Wert zwischen 1.000 für geringe Löslichkeit und dem Wert 1 für hohe Löslichkeit im Lebensmittel angenommen. Basierend auf systematischen Untersuchungen erfolgte innerhalb der EU-Projekte FOODMIGROSURE und FACET eine Klassifizierung von Lebensmitteln über ihre Ähnlichkeit im Lösungsverhalten für chemische Migranten. Für Verpackungspapiere werden, im Einklang mit den im FEI-Projekt gemessenen Werten (siehe Tabelle 1) $K_{VP,LM}$ -Werte zwischen 1.000 und 1 angenommen, und zwar nur für solche Lebensmittel, die für Papierverpackung (auch als Umverpackung) in Frage kommen.

Im Rahmen des vorangegangenen FACET-Projektes wurden auch Untersuchungen zur Verteilung von Modellsubstanzen zwischen Papier- und Kartonproben und LDPE-Folienmaterial durchgeführt. Im Ergebnis wurde in erster Näherung als genereller worst-case Verteilungskoeffizient $K_{LDPE,Papier}$ ein Wert von 2 zwischen Papier und einer darüber liegenden Polyolefinschicht angenommen. Mit diesem K-Wert lassen sich dann mit Hilfe einer Migrationsmodellierungssoftware Gleichgewichtsbewertungen an Mehrschichtsystemen wie oben in Abbildung 3 dargestellt vornehmen. Die Unterteilung der Lebensmittel in Gruppen wurde aus dem FACET-Projekt nach ihrer Äquivalenz zum Löslichkeitsverhalten von Ethanol-Wasser-Mischungen übernommen.

Zusätzliche Experimente im zugrundeliegenden FEI-Projekt zu Verteilungskoeffizienten zwischen Papierverpackungen und Lebensmitteln sind mit den Ergebnissen des vorangegangenen FACET-Projektes so zusammengefasst (vgl. Tabelle 1), dass diese Verteilungskoeffizienten $K_{VP,LM}$ rechnerisch zu einer orientierenden Bewertung des Übergangs verwendet werden können. Vereinfacht wird in der Tabelle von gleicher Dichte für Lebensmittel und Verpackung ausgegangen.

Für eine zuverlässigere Berechnung des Gleichgewichtszustandes ist aufgrund der Variabilität von Lebensmitteln eine experimentelle Bestimmung der $K_{VP,LM}$ -Werte zu empfehlen (vgl. Anhang).

Tabelle 1: Für Abschätzungszwecke zu verwendende $K_{VP,LM}$ -Werte für LDPE (bzw. Polyolefine allgemein) und für Papier

Lebensmittel	Verpackungsbeispiel	LDPE-Ethanol-Equiv. [%]	$K_{LDPE,LM}$	$K_{Papier,LM}$ für MOSH experimentell	$K_{Papier,LM}$ für MOAH experimentell	$K_{Papier,LM}$
Kristallzucker	Papiertüte	0	1000	1000	1000	1000
Honig	PE-Schraubverschluss mit Kartoneinlage	0	1000	1000	1000	1000
Salz	Karton	0	1000	400	400	500
Puderzucker	Karton	0	500	45	70	50
Wein	Bag-in-Box	20	1000	k. E.	k. E.	1000
Tomatensoße	Bag-in-Box	25	1000	k. E.	k. E.	500
Nudeln (ohne Ei)	Karton bzw. Bag-in-Box	35	1000	70	200	100
Weizenmehl	Papiertüte	35	500	k. E.	k. E.	50
Nudeln (mit Ei)	Karton bzw. Bag-in-Box	35	100	8	16	10
Reis	Karton bzw. Bag-in-Box	45	50	5	7	5
Fischstäbchen	Karton (TK)	40	50	k. E.	k. E.	5
Buttertoast	Karton als Sekundärverpackung	50	50	k. E.	k. E.	5
Milchpulver	Karton bzw. Bag-in-Box	50	50	k. E.	k. E.	5
Marzipan	Karton als Sekundärverpackung	60	50	6	8	5
Kekse	Karton	70	50	k. E.	k. E.	5
Gehackte Nüsse	Karton als Sekundärverpackung	60	10	1	2	1
Gemahlene Nüsse	Karton als Sekundärverpackung	60	1	k. E.	k. E.	1
Vollmilchschokolade	Karton als Sekundärverpackung	95	1	1	2	1
Dunkle Schokolade	Karton als Sekundärverpackung	95	1	k. E.	k. E.	1

k.E. = noch keine experimentellen Daten, daher Abschätzung
TK = Tiefkühl

5.2 Berechnungsformeln

Die durch den Einfluss der Verpackung erfolgte Erhöhung der Konzentration der MOSH und MOAH im Gleichgewichtszustand (Δc_{LM}) kann bei Kenntnis des Verteilungskoeffizienten berechnet werden.

Aufgrund der sehr ähnlichen Polaritätseigenschaften der jeweiligen MOSH- bzw. MOAH-Komponenten, kann man vereinfacht annehmen, dass der Verteilungskoeffizient für MOSH bzw. MOAH unabhängig

von der Molekülgröße ist. Der im Gleichgewicht erreichte verpackungsbedingte Übergang berechnet sich nach Gleichung (4)

$$\Delta c_{LM} = \frac{\frac{m_{VP}}{m_{LM}}}{1 + \frac{m_{VP}}{m_{LM}} \cdot K_{VP,LM}} \cdot c_{VP,0} \quad (4)$$

mit der Ausgangskonzentration der MOSH bzw. MOAH in der Verpackung ($c_{VP,0}$) sowie den Massen an Verpackung (m_{VP}) und verpacktem in Kontakt stehenden Lebensmittel (m_{LM}).

Die Gesamtkonzentration im Lebensmittel ergibt sich aus Gleichung (2).

Für eine Verpackung, in der zwischen der kontaminierten (Papier-)Schicht und dem Lebensmittel noch eine weitere Schicht (zumeist eine Polymerschicht) liegt, berechnet sich die Konzentrationserhöhung gemäß Gleichung (5).

$$\Delta c_{LM} = \frac{\sum_i \frac{m_i}{m_{LM}} \cdot c_{i,0}}{1 + \sum_i \frac{m_i}{m_{LM}} \cdot K_{i,LM}} \quad (5)$$

Die Gleichungen überschätzen die Zunahme, da die Gleichgewichtseinstellung in beide Richtungen erfolgt und die anfängliche Konzentration im Lebensmittel vernachlässigt wird.

Beispiel 2a:

Für in Kartonage verpackte Nudeln (Spiralen, ohne Ei) liegt ein Messergebnis des Verpackungskartons vor. Der Gehalt (C_{16} bis C_{25}) an MOSH im Karton entspricht 10 mg/kg. Der Gehalt (C_{25} bis C_{35}) an MOSH im Karton entspricht 40 mg/kg. 500 Gramm Nudeln sind in 25 Gramm Karton (8 dm², Dicke $l = 500 \mu\text{m}$, Dichte $d = 0,625 \text{ g/cm}^3$) verpackt.

Die Ausgangskonzentration im Bereich C_{16} bis C_{35} muss verwendet werden. Für Papier und Nudeln (in diesem Fall ohne Ei) ist Tabelle 1 ein $K_{\text{Papier,LM}} = 100$ zu entnehmen. Nach Gleichung (4) ergibt sich:

$$\Delta c_{LM} = \frac{\frac{25\text{g}}{500\text{g}}}{1 + \frac{25\text{g}}{500\text{g}} \cdot 100} \cdot (10 + 40) \frac{\text{mg}}{\text{kg}} = 0,42 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$$

Die Berechnung mit Annahme der Gleichgewichtsverteilung liefert daher einen Maximalwert des Übergangs und damit eine maximale zusätzliche Konzentration im Lebensmittel von 0,42 mg/kg MOSH. Somit liegt, unter Berücksichtigung des Verteilungskoeffizienten, eine geringere Belastung des Lebensmittels vor als unter Beispiel 1 für den Totalübergang errechnet wurde.

Beispiel 2b:

Im Beispiel 2b wird nun das Füllgut Nudeln durch die gleiche Masse Vollmilchschokolade ersetzt.

Damit wird ein $K_{\text{Papier,LM}}$ -Wert von 1 in die Gleichung (4) eingesetzt und es ergibt sich ein Δc_{LM} von 2,31 mg/kg. Der errechnete gleichgewichtsbestimmte Übergang unterscheidet sich nur marginal vom Totalübergang (Beispiel 1).

Beispiel 3a:

Das Rechenbeispiel 2 wird um den Einsatz einer LDPE-Schicht als Innenbeschichtung oder Innenbeutel erweitert. Aus dem 2-Phasensystem wird nun ein 3-Phasensystem, bei dem die LDPE-Schicht in Kontakt mit den Nudeln (ohne Ei) ist.

Als Verteilungskoeffizienten für Nudeln ohne Ei werden eingesetzt:

$$K_{\text{LDPE,LM}} = 1000 \text{ und } K_{\text{VP,LM}} = 100$$

Die Ausgangskonzentration im Bereich $C_{16} - C_{35}$ von 50 mg/kg muss verwendet werden, da sich bei einer Schichtdicke von LDPE von 10 μm , einer Dichte von LDPE = 0,925 g/cm³ und der gleichen Fläche von LDPE wie von Papier eine Masse von LDPE von 0,74 g ergibt. Nach Gleichung (5) ergibt sich der Übergang zu

$$\Delta c_{LM} = \frac{\frac{25g}{500g}}{1 + \frac{25g}{500g} \cdot 100 + \frac{0,74g}{500g} \cdot 1000} \cdot (10 + 40) \frac{mg}{kg} = 0,334 \frac{mg}{kg}$$

Die Berechnung mit Annahme der Gleichgewichtsverteilung liefert daher einen Maximalwert des Übergangs und damit eine maximale Konzentrationszunahme im Lebensmittel von 0,334 mg/kg MOSH, was eine geringfügige Reduzierung gegenüber dem Direktkontakt darstellt.

Zur Illustrierung des Effektes, der durch die LDPE-Schicht auf die MOSH-Konzentration im Lebensmittel erreicht wird, wurden verschiedene LDPE-Schichtdicken von 10 μm bis 300 μm in Nudeln und Vollmilchschokolade modelliert (Tabellen 2 und 3).

Tabelle 2: Übersicht MOSH-Konzentrationen (in mg/kg) nach Gleichgewichtseinstellung in jeder Schicht des 3-Phasensystems Papier-LDPE-Nudeln in Abhängigkeit der LDPE-Schichtdicke

Dicke LDPE-Schicht [μm]	MOSH [mg/kg]		
	Papier (500 μm)	LDPE	Nudeln
10	38	255	0,334
30	29	196	0,239
50	24	159	0,186
100	16	108	0,120
300	7	47	0,050

Die Modellierung zeigt, dass eine Polyolefin-Schicht wie z. B. LDPE im Kontakt mit nichtfettenden, trockenen Lebensmitteln als Sorptionsfalle für MOSH wirken kann. Nicht berücksichtigt ist hier allerdings der mögliche Übergang von POSH aus dem Polyolefin selbst.

Beispiel 3b:

Beim Verpacken eines fettenden Lebensmittels wie z. B. Vollmilchschokolade würde sich die folgende Situation wie in Tabelle 3 dargestellt ergeben:

Als Verteilungskoeffizienten werden eingesetzt: $K_{LDPE,LM} = 1$ und $K_{Papier,LM} = 1$.

Tabelle 3: Übersicht MOSH-Konzentrationen (in mg/kg) nach Gleichgewichtseinstellung in jeder Schicht des 3-Phasensystems Papier-LDPE-Vollmilchschokolade in Abhängigkeit der LDPE-Schichtdicke

Dicke LDPE-Schicht [μm]	MOSH [mg/kg]		
	Papier (500 μm)	LDPE	Vollmilchschokolade
10	3,70	2,50	2,31
30	3,69	2,49	2,30
50	3,68	2,48	2,30
100	3,65	2,47	2,28
300	3,55	2,40	2,22

Die Modellierung der Gleichgewichtseinstellung zeigt, dass eine Polyolefinschicht unabhängig von ihrer Dicke zu keinem nennenswerten ‚Schutzeffekt‘ führt, wenn fettende Lebensmittel verpackt werden. Die ermittelten MOSH-Konzentrationen in der Schokolade liegen in der Nähe des Totalübergangs (Rechenbeispiel 1) und des gleichgewichtsbestimmten Übergangs ohne PO-Schicht (Rechenbeispiel 2b).

6. Berücksichtigung der Kontaktbedingung (t,T) sowie Barriereigenschaften der Verpackungsanwendung

Falls der Zielwert unter der Annahme von Totalübergang und im Gleichgewicht überschritten wird, sollte die Kinetik des Übergangs unter den angewandten Abfüll- und Lagerbedingungen der konkreten Verpackungsanwendung betrachtet werden. Dies ist insbesondere dort wichtig und zielführend, wo kinetische Effekte wie sehr langsame Diffusion durch eine Verpackungsschicht die Migration ins Lebensmittel reduzieren oder gar verhindern, d. h. dort wo funktionelle Barrieren zum Einsatz kommen.

Polyolefine stellen keine effektiven Diffusionsbarrieren dar, können aber im Falle von nicht-fettenden Lebensmitteln über die Gleichgewichtseinstellung (thermodynamisch) oder bei nur sehr kurzen Kontaktzeiten (kinetisch) den MOH-Übergang in das Lebensmittel minimieren.

Polymerschichten mit niedriger Diffusion, wie z. B. PET, können dagegen unter den üblichen Abfüll- und Lagerbedingungen als effektive kinetische funktionelle Barrieren dienen. Ein weiterer wichtiger Aspekt hier ist die Art des Lebensmittelkontaktes, der für die qualitative Zusammensetzung der übergehenden MOH entscheidend ist. Gegebenenfalls zu berücksichtigen sind auch Fehlstellen in der Verpackung, wie z. B. Poren oder Kanülen in Siegelnähten, sowie Gestaltungsfehler wie Perforierung und Falzung.

6.1 Art des Kontaktes zum Lebensmittel

Die Art des Kontaktes zwischen Lebensmittel und Verpackung beeinflusst die Natur der Transportvorgänge. Bei direktem (benetzendem) Kontakt ist als Faustregel davon auszugehen, dass die Diffusion ab Kettenlängen von C_{35} weitgehend vernachlässigbar ist.

Beim Transfer über die Gasphase (typisch insbesondere für trockene Lebensmittel) kommt es zur Verdampfung und Rekondensation der MOH und MOAH auf dem Lebensmittel. Dies setzt genügend Dampfdruck voraus. Bei Raumtemperatur kann man als Faustregel davon ausgehen, dass bei Kettenlängen von bis zu C_{24}/C_{25} ein Übergang erfolgt.

Die Migration aus der Verpackung in das Lebensmittel steht in Konkurrenz zur Verdampfung nach außen. Verbindungen im Bereich $< C_{16}$ sind erfahrungsgemäß aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit kaum im Lebensmittel vorhanden und können in der Regel vernachlässigt werden. Nur für in Umkartons gelagerte oder eingeschweißte Schachteln sind höhere Migrationswerte im Bereich $< C_{16}$ zu erwarten. Die Annahme, dass 100 % des in der Verpackung vorhandenen Mineralöls in das Füllgut übergehen (worst-case-Abschätzung) oder die Annahme von Gleichgewichtseinstellung (Equilibrium) decken diese Fälle aber hinreichend ab.

Für die Ausgangskonzentration in der Verpackung ist für die vereinfachten Berechnungsmodelle bei Transfer über die Gasphase die Konzentration im Bereich C_{10}/C_{16} bis C_{25} zu verwenden, bei direktem (benetzendem) Kontakt die Konzentration im Bereich C_{10}/C_{16} bis C_{35} .

Beispiel 4a:

Für in Kartonage verpackte Nudeln (Spiralen) liegt ein Messergebnis des Verpackungskartons vor. Der Gehalt (C_{16} bis C_{25}) an MOH im Karton entspricht 10 mg/kg. Der Gehalt (C_{25} bis C_{35}) an MOH im Karton entspricht 40 mg/kg. 500 Gramm Nudeln sind in 25 Gramm Karton (8 dm^2 , Dicke $l = 500 \text{ }\mu\text{m}$, Dichte $d = 0,625 \text{ g/cm}^3$) verpackt.

Da für die Nudeln kein flächiger (benetzender) Kontakt zwischen Verpackung und Nudeln erfolgt und daher vom Transport über die Gasphase auszugehen ist, kann als Ausgangskonzentration der Bereich $C_{16} - C_{25}$ verwendet werden.

$$\Delta c_{LM} = 10 \frac{mg}{kg} \cdot \frac{25g}{500g} = 0,5 \frac{mg}{kg} \text{ MOSH}$$

Die Berechnung mit Annahme des Totalübergangs liefert daher einen Maximalwert des Übergangs und damit eine maximale zusätzliche Konzentration im Lebensmittel von 0,5 mg/kg MOSH. Dies ist deutlich weniger als in Beispiel 1.

Eine weitere Betrachtung berücksichtigt das sich einstellende Gleichgewicht wie in Beispiel 2a mit einem Wert von $K_{\text{Papier,LM}}$ von 100. Nach Gleichung (4) ergibt sich:

$$\Delta c_{LM} = \frac{\left(\frac{25g}{500g}\right)}{1 + \frac{25g}{500g} \cdot 100} \cdot 10 \frac{mg}{kg} = 0,083 \frac{mg}{kg} \text{ MOSH}$$

Die Berechnung mit Annahme der Gleichgewichtsverteilung und des physikalisch sinnvollen Übergangs liefert daher einen Maximalwert des Übergangs und damit eine Maximalkonzentration im Lebensmittel von 0,083 mg/kg MOSH.

Beispiel 4b:

Wird das Füllgut Nudeln durch Vollmilkschokolade ersetzt, muss von einem flächigen Übergang ausgegangen werden. Die Werte aus Beispiel 1 mit einer Migration von 2,5 mg/kg und Beispiel 2b von 2,31 mg/kg verändern sich nicht.

6.2 Funktionelle Barrieren

„Eine funktionelle Barriere ist eine Mehrschichtverpackungsstruktur, bei der eine Schicht den Massentransferprozess einer migrierenden Substanz durch die Verpackung in das Lebensmittel verhindert oder verzögert.“ Die Anforderung gilt näherungsweise als erfüllt, wenn

$$t_b > t_{\text{Haltbarkeit Lebensmittel}}$$

wobei t_b der Durchbruchzeit entspricht (Ewender et al., 2016).

6.2.1 Absolute funktionelle Barriere

Absolute funktionelle Barrieren nach Artikel 14 der Verordnung 10/2011/EG sind u.a.:

- Glas jeglicher Dicke, ausgenommen SiO_x-Beschichtungen
- Metaldosen oder -verschlüsse
- Aluminiumfolien oder -beschichtungen hinreichender Dicke, um Löcher (pinholes) oder andere Beschädigungen zu vermeiden (i.d.R. ab 6 µm Dicke)

Untersuchungen zeigen, dass Polymere wie z. B. PET oder OPA (Barrierepolymere) ebenfalls eine hinreichende Barriere bieten. Im Anhang A2 ist eine Liste *absoluter funktioneller Barrieren* sowie eine Übersicht von berechneten „sicheren“ Dicken von Polymeren aufgeführt.

6.2.2 Hinreichende funktionelle Barriere

Polyolefine erweisen dagegen als keine vollständigen (absoluten) funktionellen Barrieren. Abbildung 4 zeigt relative Barrierefaktoren verschiedener polymerer Sperrschichten bezogen auf eine HDPE-Folie mit 44 µm Dicke. (Quelle: Fraunhofer IVV)

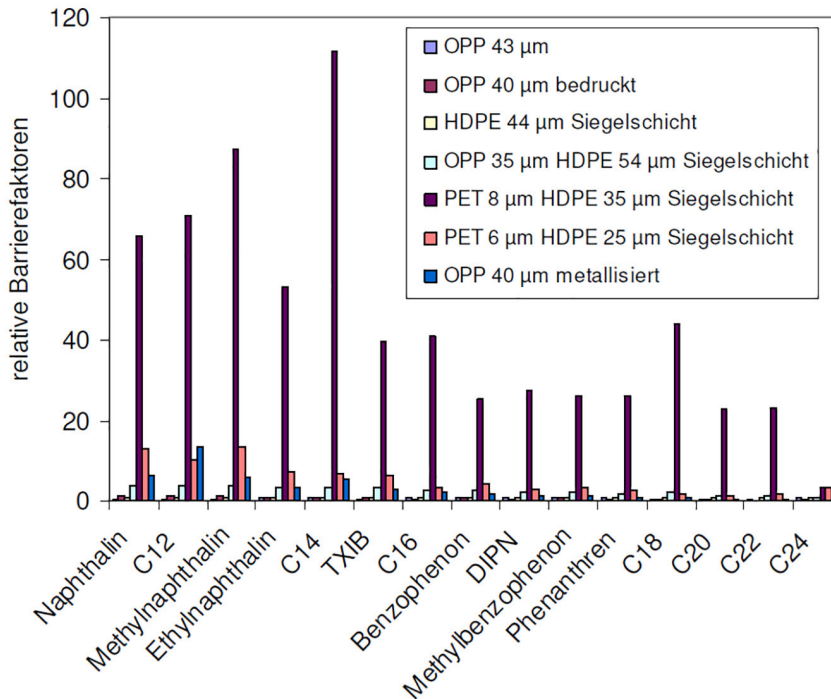


Abbildung 4: Relative Barrierefaktoren verschiedener Sperrschichten (rel. zu HDPE 44 µm)

Eine einfache Bewertungsmethode einer funktionellen Barriere basiert auf experimentell bestimmten Permeationsraten und verwendet Richtwerte oder Nachweisgrenzen, die per Konvention festgelegt sind, also zum Beispiel 2 mg/kg MOSH oder 0,5 mg/kg MOAH im Lebensmittel. Bei dieser Bewertungsmethode geht man vereinfachend davon aus, dass die Permeation von der ersten Minute an mit einer konstanten Permeationsrate (keine „lag time“) stattfindet. Dies hat eine Überschätzung der Permeation zur Folge. Wenn man die Permeationsrate für einen Permeanten und eine Barriere kennt, kann man den Zeitpunkt zum Erreichen z. B. des spezifischen Migrationsgrenzwerts t_{SML} nach Gleichung 6 berechnen. Aber auch hier gilt die Bewertung nur für die angewandten Prüfbedingungen.

$$t_{SML} = \frac{SML \cdot m_{LM}}{P \cdot A} \quad (6)$$

t_{SML} : Zeit zum Erreichen des SML (in Tagen)

SML: Zielwert (spezifischer Migrationsrichtwert in mg/kg Lebensmittel)

m_{LM} : Masse des Lebensmittels (in kg)

P: Permeationsrate (experimentell bestimmt in mg/(d dm²))

A: Kontaktfläche des Verpackungsmaterials (in dm²)

Für weniger konservative Betrachtungen wird auf den Anhang verwiesen. Zu bedenken ist, dass mögliche Poren, Mikrolöcher und Fehlstellen (pin holes) in Sperrschichten und physikalische Bearbeitung (z. B. beim Falten) einen starken Einfluss auf das Permeationsverhalten der MOSH und MOAH haben können. Beispiele für das Auftreten von Fehlstellen finden sich u.a. bei aluminiumbeschichtetem BOPP (Langowski, 2008) oder bei gestrichenen Papieren (Guazotti et al., 2015).

Beispiel 5:

Ein Lebensmittel ist in einer Papierverpackung eingepackt, die mit einer Polyethylenbeschichtung mit einer Dicke von 20 μm versehen ist. Die Verpackung ist würfelförmig mit einer Seitenfläche von 1 dm^2 . Der Zielwert für MOSH könnte z. B. bei 0,5 mg/kg liegen. Die Mindesthaltbarkeit des Produkts beträgt 50 Tage. Die Dichte des Lebensmittels ist 1 kg/L . Die Permeationsrate wurde experimentell bestimmt und beträgt für die entsprechende Ausgangskonzentration der MOAH für DIPN 88 $\text{mg}/\text{d dm}^2$.

Die Kontaktfläche des Verpackungsmaterials ist 6 x 1 dm^2 . Die Einwaage des Lebensmittels beträgt 1 kg . Als Zeit zum Erreichen des SML ergibt sich nach Gleichung 6:

$$t_{\text{SML}} = 0,5 \frac{\text{mg}}{\text{kg}} \cdot 1 \text{kg} \cdot \left(0,088 \frac{\text{mg}}{\text{d dm}^2} \cdot 6 \text{dm}^2 \right)^{-1} = 0,95 \text{ d} \approx 1 \text{ Tag}$$

Das Ergebnis (nach Gl. 6) zeigt deutlich, dass Polyethylen mit einer Dicke von 20 μm nicht als echte Sperrschicht wirkt.

7. Migrationstests und Migrationsmodellierung

7.1 Migrationstests von Verpackungs-/Lebensmittelkombinationen

Für aussagekräftige Migrationstests im Bereich MOSH und MOAH ist die Wahl realistischer Bedingungen Voraussetzung, was genaues Wissen der Übergangsmechanismen erfordert.

Zu bedenken ist, dass beim Übergang von MOSH und MOAH in das Lebensmittel sowohl der Transport über die Gasphase als auch ein Festphasentransport möglich sein können. Mit Tenax und SorbStar sind zwei geeignete Simulanzlebensmittel vorhanden. SorbStar ist für stückige Lebensmittel zu empfehlen, Tenax kann sehr gut fetthaltige Backwaren mit großer innerer Oberfläche simulieren.

Für die Bewertung der Lagerung bei Raumtemperatur bis zu 12 Monate sind Lagerungsversuche über 10 Tage bei 40 °C sinnvoll. Bei einer Lagerung bis zu 24 Monaten sind Lagerungsversuche von 30 Tagen bei 40 °C zu empfehlen. Prüftemperaturen über 40 °C zur weiteren Beschleunigung des Verfahrens haben sich als generell ungeeignet erwiesen (Castle, 2014).

Die Verwendung von Modellsubstanzen (siehe Anhang) für die Simulation der Mineralölmigration in dotierten Lebensmitteln erleichtert die Auswertung, da die Nachweisgrenzen für Einzelsubstanzen deutlich niedriger liegen und es unwahrscheinlicher ist, dass es aufgrund bereits vorhandener Konzentrationen im Lebensmittel zu Fehlbefunden kommen kann.

Ein praktisches Beispiel für Migrationstests mit in Karton verpackten Nudeln ist in nachfolgender Abbildung dargestellt.



Abbildung 5: Praktisches Beispiel für Migrationstests von Verpackungs-/Lebensmittelkombinationen

7.2 Migrationsmodellierung

Reichen die durch die Berechnung der Migration mit Totalübergang oder die Berechnung unter Annahme der Gleichgewichtseinstellung (Equilibrium) bestimmten Werte nicht für eine Bewertung der Verpackung aus, besteht die Möglichkeit, die numerische Modellierung der Migration, wie sie für Kunststoffverpackungen schon 2001 als neues, alternatives Werkzeug für Prüfungen zur Qualitätssicherung in die europäische Gesetzgebung eingeführt wurde, zu verwenden. Sie ist für die MOSH und MOAH sehr komplex und wird daher in der Regel von Prüf- oder Forschungsinstituten durchzuführen sein.

Zur Durchführung der Migrationsmodellierung sind Informationen über den Verpackungsaufbau und die Migrationscharakteristiken der einzelnen Verpackungsschichten notwendig. Es wird hierbei angenommen, dass die Migration von Mineralölkomponenten den Regeln der Fick'schen Diffusion folgt. Anhand dieser Regeln wird ein System aus partiellen Differentialgleichungen gebildet, das den zeitlichen und örtlichen Verlauf der realen Migration abzubilden versucht. Wichtige Informationen für eine präzise Simulation stellen hierbei die Diffusionskoeffizienten der Mineralölbestandteile durch verschiedene Verpackungsmaterialien und Lebensmittel dar. Ebenso sind die Verteilungskoeffizienten zwischen Verpackungsschichten und dem Lebensmittel von Bedeutung.

Die Diffusion durch ein so charakterisiertes System kann im Folgenden simuliert werden. Können die Ergebnisse der Simulation anhand von Experimenten validiert werden, ist ein Werkzeug geschaffen, mit dem verschiedene Verpackungsoptionen prädiktiv getestet werden können und dadurch die Anzahl an zeitintensiven Migrationstests verringert werden kann.

Abbildung 6 zeigt eine Übersicht über die bisher vorgestellten Methoden zur Abschätzung der MOH-Konzentration im Lebensmittel. Im Beispiel ergibt die Worst-Case-Berechnung der Migration nach Gleichung (1) für die Modellsubstanz C_{25} mit Totalübergang einen Maximalwert von 2,05 mg/kg. Die Berechnung unter Annahme der Gleichgewichtseinstellung (Equilibrium) mit einem $K_{V,PLM}$ von 10 (siehe Tabelle 1 für Nudeln mit Ei) ergibt nach Gleichung (4) eine migrierte Menge von 1,34 mg/kg. Der Totalübergang stellt die einfachste Form der Abschätzung dar und führt zu hohen, jedoch oft auch unrealistischen Werten des MOH-Übergangs. Die Gleichgewichtskonzentration beruht auf dem thermodynamischen Gleichgewicht des Migrationsprozesses und stellt den möglichen End-Zustand der Migration dar. Dieser Wert liegt immer unter dem Totalübergang, kann diesem jedoch, abhängig vom Lebensmittel, sehr nahekommen. Beide Verfahren stellen eine zeitlich entkoppelte Darstellung der Migration dar. Die Migrationsmodellierung, deren Ergebnisse hier über 20, 40 und 60 Tage aufgetragen sind, gibt ein detaillierteres Bild über den Verlauf der Migration und zeigt gute Übereinstimmung mit den experimentellen Migrationstests des untersuchten Systems. Über diesen Ansatz ist auch sichtbar, dass nach 60 Tagen die Gleichgewichtskonzentration noch nicht erreicht ist.

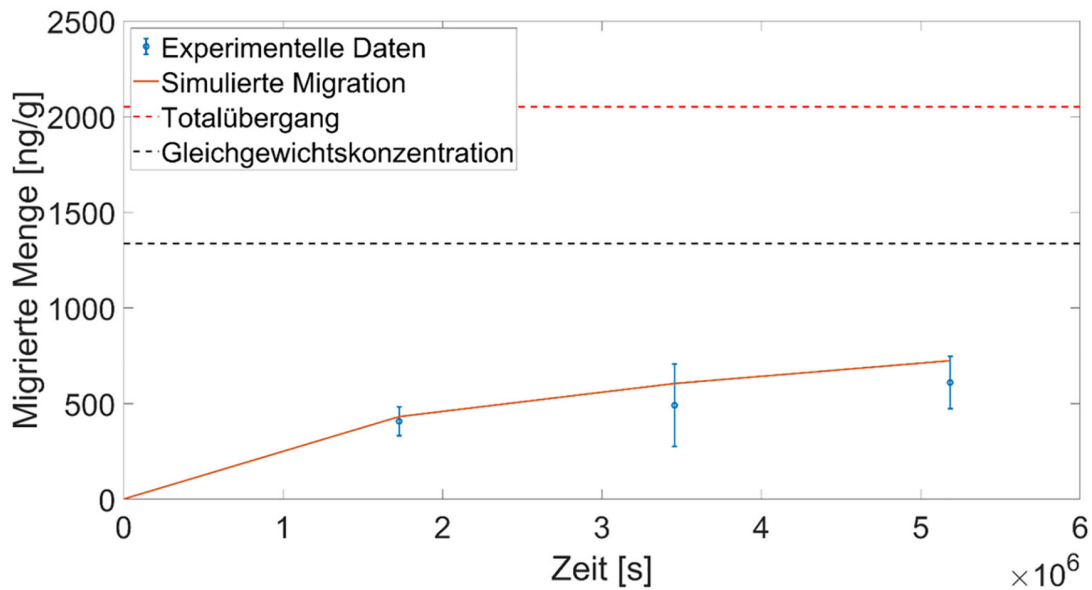


Abbildung 6: Vergleich der Ergebnisse von Migrationstests für C₂₅ mit der entsprechenden Modellierung

Die Durchführung einer akkuraten Migrationssimulation stellt hohe Ansprüche an experimentelle Analytik und Modellierer und erfordert eine genaue Charakterisierung des vorliegenden Systems. Sie stellt aber ein nützliches Werkzeug zur detaillierten Betrachtung der Migration in Abhängigkeit der Kombinationen aus Verpackung und Lebensmittel dar.

Für die Migrationssimulation von Stoffgemischen wie MOSH und MOAH ist die Angabe der Form des Mineralölbergs in der Quelle unerlässlich. Der Mineralölberg sollte wie im Anhang aufgeführt beschrieben werden. Sowohl die Angabe der Konzentrationen der einzelnen Fraktionen als auch das „Vereinfachte Verfahren zur Beschreibung des Mineralölbergs“ sind hinreichend genau, den Mineralölberg zu beschreiben und diese Beschreibung in vereinfachten Rechenmodellen zur Migrationsabschätzung zu verwenden. Vergleicht man für das „Vereinfachte Verfahren“ die genaue Berechnung aus den Originaldaten mit aus Chromatogrammen abgelesenen Daten, sind die Abweichungen deutlich unter 10 %. Daher ist das „Vereinfachte Verfahren“ auch retrospektiv für Messungen anwendbar, für die z. B. nur ausgedruckte Chromatogramme und Gesamtwerte vorliegen.

8. Zusammenfassung

Vereinfachte Rechenmodelle können in erster Näherung zur Abschätzung der Migration aus der Verpackung in das Füllgut Lebensmittel verwendet werden. Diese basieren auf den Annahmen des Totalübergangs bzw. des thermodynamischen Gleichgewichts (Equilibrium). Für Sperrschichten können vereinfachte Betrachtungen aufgrund von Permeationsraten und berechneter „sicherer“ Dicke vorgenommen werden. Die Numerische Modellierung von Übergängen kann die Stoffübergänge, falls erforderlich, noch genauer beschreiben.

Die zur Verfügung stehende Messtechnik der LC-GC zur Messung von MOSH und MOAH in Lebensmitteln und Verpackungen ist generell ausreichend, allerdings ist zur Bewertung von möglichen Übergängen erweiterte Anforderungen an das Reporting zu stellen. Sowohl die Angabe der Konzentrationen der einzelnen Fraktionen als auch das beschriebene „Vereinfachte Verfahren zur Beschreibung des Mineralölbergs“ sind hinreichend genau, den Mineralölberg zu beschreiben und diese Beschreibung in vereinfachten Rechenmodellen zur Migrationsabschätzung zu verwenden.

Messungen von funktionellen Barrieren sollten sowohl aus analytischen Gründen, als auch aufgrund der besseren Bewertbarkeit mit Modellsubstanzen durchgeführt werden. Permeationsmessstände bieten einige Vorteile:

- automatisierte Messtechnik (mindestens ein Messpunkt pro Tag)
- parallele Bestimmung mehrerer Folien bei gleichzeitiger Messung mehrerer (Modell-)Substanzen
- forcierte Tests (z. B. 40 °C bzw. 60 °C) möglich
- realistischer Ansatz (kontaminierter Karton als Quelle)

Für aussagekräftige Migrationstests im Bereich MOSH und MOAH ist die Wahl realistischer Bedingungen Voraussetzung, was wiederum genaues Wissen über die Übergangsmechanismen voraussetzt. Zu bedenken ist, dass sowohl der Transport über die Gasphase im Luftraum einer Verpackung als auch ein Festphasentransport im direkten Kontakt möglich sind.

9. Literatur

- 6. Änderung der Europäischen Kunststoffrichtlinie 90/128/EEC
- Becker, E., 2014. Mineralölkohlenwasserstoffe - Laborvergleichsstudie zu deren Bestimmung in Lebensmitteln und Verpackungsmaterialien. Deutsche Lebensmittel-Rundschau 3, 128-135
- BfR und Kantonales Labor Zürich (Hrsg.), 2012. Messung von Mineralöl – Kohlenwasserstoffen in Lebensmitteln und Verpackungsmaterialien. Bundesinstitut für Risikobewertung, Berlin
- BfR, 2012. Determination of hydrocarbons from mineral oil (MOSH & MOAH) or plastics (POSH & PAO) in packaging materials and dry foodstuffs by solid phase extraction and GC-FID, Berlin, 2012
- BLL, 2017. TOOLBOX zur Vermeidung von Einträgen unerwünschter Mineralölkohlenwasserstoffe in Lebensmittel. Berlin. Download unter <https://www.bll.de/download/pb-toolbox-mosh-moah>
- BMELV, 2012. Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie „Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“
- BMEL, 2017. Entwurf der „Mineralölverordnung“ – 22. VO zur Änderung der BedarfsgegenständeVO: 4. Entwurf vom 7. März 2017
- Brandsch, J., Mercea, P., Rüter, M., Tosa, V., Piringer, O., 2002. Migration modelling as a tool for quality assurance of food packaging. Food Additives and Contaminants 19, 29-41. doi:10.1080/02652030110058197
- Castle, L., 2015. Systematic derivation of Correction Factors (CFs) to relate chemical migration levels from paper and board into foods, with the migration or extraction values obtained using food simulants or solvents., CEPI
- Carson, J. K., Lovatt, S. J., Tanner, D. J., Cleland, A. C. 2005. Thermal conductivity bounds for isotropic, porous materials. International Journal of Heat and Mass Transfer, 48, 2150-2158. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2004.12.032
- Crank, J., 1975. The Mathematics of Diffusion: 2d Ed. Clarendon Press.
- DIN EN 16995:2017-08. Lebensmittel – Pflanzliche Öle und Lebensmittel auf Basis pflanzlicher Öle – Bestimmung von gesättigten Mineralöl-Kohlenwasserstoffen (MOSH) und aromatischen Mineralöl-Kohlenwasserstoffen (MOAH) mit online HPLC-GC-FID
- DIN SPEC 5010:2018-05. Prüfung von Papier, Karton und Pappe – Bestimmung des Übergangs von Mineralölkohlenwasserstoffen aus Lebensmittel-Bedarfsgegenständen, die mit Altpapierstoffanteilen hergestellt werden
- EFSA, 2012. Scientific opinion on mineral oil hydrocarbons in food European Food Safety Authority
- Ewender, J., Fengler, R., Franz, R., Gruber, L., Welle, F., 2016. Funktionelle Barrieren gegen Mineralöl aus Papier- und Kartonverpackungen. DLG-Expertenwissen 10/2016. Download unter https://www.dlg.org/fileadmin/downloads/food/Expertenwissen/Lebensmitteltechnologie/2016_10_Expertenwissen_Barrieren.pdf
- Ewender, J., Franz, R., Welle, F., 2013. Permeation of Mineral Oil Components from Cardboard Packaging Materials through Polymer Films. Packaging Technology and Science 26, 423-434
- Ewender, J., Langowski, H.-C., Welle, F., 2015. Functional barriers towards mineral oil contaminants – Evaluation of alternatives to PET and PA. Verpackungs-Rundschau, Technisch-wissenschaftliche Beilage, pp. 50-51

- Flavourings, Additives and food Contact materials Exposure Task (FACET), 7th Framework EU funded project, 2008 to 2012, contract number: KBBE- 211686. <http://www.ucd.ie/facet/>
- Guazzotti, V., Limbo, S., Piergiovanni, L., Fengler, R., Fiedler, D., Gruber, L., 2015. A study into the potential barrier properties against mineral oils of starch-based coatings on paperboard for food packaging. *Food Packaging and Shelf Life* 3, 10
- Hauder, J., Benz, H., Rüter, M., Piringer, O., 2012. Experimentelle Bestimmung der Migration von Mineralölkomponenten aus Recyclingkarton in Lebensmittel Deutsche Lebensmittel-Rundschau 108, 135-142
- Joint Industry Group on Packaging for Food Contact (JIG) des Schweizerischen Verpackungsinstituts SVI : SVI Guideline 2015.01_Innenbeutel, 2016
- Langowski, H.-C., 2008. Permeation of Gases and Condensable Substances through Monolayer and Multilayer Structures in Plastic Packaging. *Plastic Packaging: Interactions with Food and Pharmaceuticals*
- Oldring, P.K.T., O'Mahony, C., Dixon, J., Vints, M., Mehegan, J., Dequatre, C., Castle, L., 2014 Development of a new modelling tool (FACET) to assess exposure to chemical migrants from food packaging. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 31,444-465. doi:10.1080/19440049.2013.862348
- Renaud, T., Briery, P., Andrieu, J., & Laurent, M. (1992). Thermal-Properties of Model Foods in the Frozen State. *Journal of Food Engineering*, 15, 83-97. doi:10.1016/0260-8774(92)90027-4
- SciCom (Wetenschappelijk Comité van het Federaal Agentschap voor de Veiligheid van de Voedselketen – FAVV), 2017. Advies 19-2017 „Actiedrempels voor minerale olie koolwaterstoffen in levensmiddelen”
- Van Den Houwe, K., Evrard, C., Van Loco, J., Lynen F., Van Hoeck, E., 2017. Use of Tenax® films to demonstrate the migration of chemical contaminants from cardboard into dry food. *Food Additives & Contaminants: Part A*, Volume 34, (7), p. 1261-1269. doi: 10.1080/19440049.2017.1326067
- Zurfluh, M., Biedermann, M., Grob, K., 2013. Simulation of the migration of mineral oil from recycled paperboard into dry foods by Tenax®? *Food Additives & Contaminants: Part A*, Vol. 30, pp. 909-918

Anhang

A1 MOSH- und MOAH-Analytik mittels LC-GC

Online LC-GC-Kopplung stellt momentan das Referenzverfahren für die MOSH- und MOAH-Analytik dar.

A1.1 Erreichbare Vergleichspräzision

Nachfolgend (Tabelle A1) sind die bei einer internationalen Laborvergleichsuntersuchung (LVU) erreichten Vergleichspräzisionen RSD_R , die resultierenden HORRAT-Werte und erweiterten Messunsicherheiten U dargestellt (Becker, 2014).

Tabelle A1: Erreichte Vergleichspräzision RSD_R einer Laborvergleichsuntersuchung (Becker, 2014)

Matrix	MOSH RSD_R	Horrat	U (k=2)	MOAH RSD_R	Horrat	U (k=2)
Schokolade	39 %	3,5	80 %	34 %	2,5	70 %
Recyclingkarton	15 %	2,2	30 %	19 %	2,3	40 %
Reis	20 %	1,4	40 %	39 %	2,1	80 %
Haselnussöl	31 %	3,0	60 %	50 %	4,0	100 %

Bei den beiden Probenmustern, Recyclingkarton und Reis, die aufgrund ihrer Zusammensetzung (z. B. Fettgehalt und Störungen durch Matrixinterferenzen) als weniger komplex eingestuft werden, wurden auch entsprechend die niedrigsten Laborvergleichspräzisionen erzielt. Bei der MOAH-Fraktion der Reisprobe, deren Gehalt im Bereich der Bestimmungsgrenze der Laboratorien liegt (ca. 0,5 mg/kg), ergibt sich erwartungsgemäß ein deutlich höherer Wert für die Vergleichspräzision RSD_R . Aus diesem Grund kann der Parameter MOAH bei dieser Matrix nur eingeschränkt bewertet werden.

Im Juli 2017 wurde die DIN EN 16955: 2017-08 „Lebensmittel – Pflanzliche Öle und Lebensmittel auf Basis pflanzlicher Öle – Bestimmung von gesättigten Mineralöl-Kohlenwasserstoffen (MOSH) und aromatischen Mineralöl-Kohlenwasserstoffen (MOAH) mit online HPLC-GC-FID“ veröffentlicht. Auf Basis des international durchgeführten Ringversuch zur Validierung der Norm ist bei einem Gehalt an MOSH von 53,9 mg/kg eine Vergleichspräzision RSD_R von 23 %, bei einem Gehalt an MOAH von 50,7 mg/kg eine Vergleichspräzision von 31 % zu erwarten. Laborintern sind demnach Wiederholpräzisionen zu erwarten, die mindestens um den Faktor 1,5 niedriger liegen ($23 \% / 1,5 = 15 \%$ bzw. $31 \% / 1,5 = 21 \%$). Mit dem Erweiterungsfaktor $k = 2$ resultieren somit selbst für Konzentrationen um 50 mg/kg abgeschätzte Messunsicherheiten U von 30 bis 40 %.

A1.2 Bestimmungsgrenzen

In der nachfolgenden Tabelle A2 sind die nach derzeitigem Stand der Analytik üblichen Bestimmungsgrenzen (basierend auf den Ergebnisangaben und Erfahrungen der Teilnehmer der LVU) in Abhängigkeit vom Fettgehalt als Orientierungswerte aufgeführt (Becker 2014). Die Bestimmungsgrenzen der Verfahren sind aber nicht nur von dieser Limitierung der Trennsäulen für Fett oder Öl abhängig, sondern von zahlreichen weiteren Faktoren, u. a. der Verteilung der nachgewiesenen Kohlenwasserstoffe, interferierenden Matrixkomponenten, additiv eingesetzten Anreicherungsverfahren und dem verwendeten chromatographischen System (Säulenlänge, Temperaturprogramm etc.).

Tabelle A2: Mögliche Bestimmungsgrenzen für MOSH und MOAH in Abhängigkeit des Fettgehaltes des Lebensmittels (Becker, 2014)

Fettgehalt	Typische Lebensmittel	Bestimmungsgrenze
< 4 %	Reis, Mais, Nudeln	0,1 – 0,2 mg/kg
Bis ca. 20 %	Cerealien, Müsli	0,5 mg/kg
Bis ca. 40 %	Schokolade, Nuss-Nougat-Paste	0,5 – 1 mg/kg
> 40 %	pflanzliches Öl	2 – 4 mg/kg

Nach den Ausführungen der 2017 publizierten Norm DIN EN 16955: 2017-08 ist das auf der LC-GC-Kopplung basierende Verfahren in Lebensmitteln auf Pflanzenfettbasis jedoch nur für Massenkonzentrationen von MOSH und MOAH von jeweils über 10 mg/kg geeignet. Die Einschätzung erfolgte auf Basis des international durchgeführten Ringversuchs zur Validierung dieser Norm. In der Praxis können zudem die Abweichungen von Ergebnissen aus unterschiedlichen Laboratorien bei Gehalten im niedrigen Bereich recht hoch sein. Es ist in jeden Fall darauf zu achten, dass die entsprechende Expertise bei den beauftragten Laboren vorliegt.

A1.3 Kritische Punkte bei der Auswertung

Bei der Bewertung der Ergebnisse der Laborvergleichsuntersuchung (Becker, 2014) wurden im Wesentlichen die nachfolgend aufgeführten Punkte als kritisch für die Analytik eingestuft:

- Integration der Chromatogramme
- Basislinie
- chromatographische Schnitte
- chromatographische Interferenzen

Der Vergleich der manuellen Auswertung der Chromatogramme im jeweiligen Labor mit einer standardisierten, rechnergestützten Auswertung ergab, dass eine der Hauptursachen für abweichende Ergebnisse bei der unterschiedlichen Integration der Gaschromatogramme liegt. Es gibt hier zwei grundsätzlich verschiedene Herangehensweisen: Zum einen den als „pragmatisch“ bezeichneten Ansatz, bei dem alle auf einem Mineralölberg aufsitzenden Peaksignale nicht in die Summe der erfassten Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) einbezogen werden. Dieser Ansatz wurde von der Mehrzahl der teilnehmenden Labore präferiert. Werden die aufsitzenden Peaks nicht mit erfasst, so ist jedoch vor allem bei der MOSH-Fraktion von Minderbefunden auszugehen. Für die MOAH-Fraktion ist die Gefahr einer relevanten Unterschätzung der Kohlenwasserstofffraktion erheblich geringer.

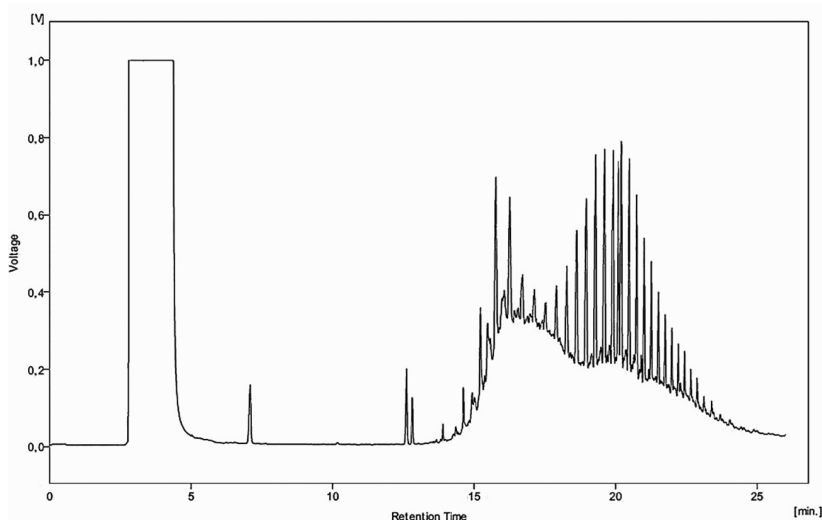


Abbildung A1: Beispiel für aufsitzende Peaks in einer Recyclingpapierprobe

Es handelt sich damit letztendlich um eine Konventionsmethode, die definiert, was analytisch als MKW bestimmt wird. Dieser Ansatz wird ebenfalls in der inzwischen verfügbaren internationalen Norm (ISO/CD 17780) präferiert.

A1.4 Anforderungen an Prüfberichte

Neben dem Erfordernis eines genormten Prüfverfahrens erscheint es zur Gewährleistung einer Vergleichbarkeit sinnvoll, in Prüfberichten zur Mineralölanalytik Details zur Auswertung anzugeben (z. B. Integration mit bzw. ohne aufsitzende Peaksignale). Eine Angabe der Form des Mineralölbergs ist unerlässlich. Der Mineralölberg sollte dabei so beschrieben werden, dass diese Beschreibung auch in vereinfachten Rechenmodellen zur Migrationsabschätzung verwendbar ist.

Dies kann wie nachfolgend beschrieben auf verschiedene Arten geschehen.

A1.4.1 Angabe der Konzentrationen der einzelnen Fraktionen

Dies kann z. B. in der Form der Angabe der verschiedenen Fraktionen bezogen auf die Retentionszeiten der *n*-Alkane erfolgen (vgl. DIN SPEC, 2018). Dafür wird die gaschromatographische Retentionszeit auf einer Dimethylpolysiloxan-Phase von *n*-Alkanen (z. B. C₁₀ – C₄₀) verwendet. Anhand der Retentionszeiten der Markersubstanzen werden sowohl für MOSH als auch für MOAH Zeitintervalle (Retentionszeitbereiche) definiert, die als Integrationsgrenzen bei der Auswertung der Chromatogramme dienen.

Häufig werden z. B. folgende Integrations-Intervalle verwendet:

- C₁₀ – C₁₆ / C₁₆ – C₂₀ / C₂₀ – C₂₅ / C₂₅ – C₃₅
- C₁₆ – C₂₅ (Summe der über die Gasphase mobilen Substanzen)
- C₁₆ – C₃₅ (Summe aller migrierfähigen Substanzen)

Die Reproduzierbarkeit der absoluten Retentionszeiten ist durch regelmäßige Messung eines *n*-Alkan-Standardgemisches sicherzustellen. Die Integration der *n*-Alkane und damit die Festlegung der absoluten Retentionszeiten der C-Zahlen kann zu Beginn (ansteigende Flanke), am Maximum des Signales (empfohlen!) oder nach vollständiger Elution des Marker-Alkans (Basislinienhöhe) erfolgen. Die zur Auswertung verwendeten C-Zahl-Grenzen sind (nach DIN SPEC 5010:2018-05) durch Angabe des angewandten Integrationsverfahrens im Prüfbericht eindeutig zu dokumentieren.

A1.4.2 Vereinfachtes Verfahren zur Beschreibung des Mineralölbergs

Im Rahmen des AiF-Projekts wurde ein vereinfachtes Verfahren mit Angabe von Start, Ende und Maxima des Mineralölbergs entwickelt.

Der Mineralölberg ohne Aufsetzer-Peaks kann vereinfacht durch Angabe der Start- und der Endzeit und des Maximums des Berges sowie der dazugehörigen Höhe des Peaks beschrieben werden. Um Doppelpeaks und andere unregelmäßige Peakformen zu beschreiben, kann die Beschreibung zusätzlich mit der Lage eines zweiten Hochpunkts und des dazwischenliegenden Tiefpunkts erfolgen.

A1.4.3 Vergleich der Verfahren an einem stark belasteten Recyclingkarton

Im Folgenden werden die Ergebnisse bei der Angabe der Konzentrationen der einzelnen Fraktionen mit dem beschriebenen „Vereinfachten Verfahren zur Beschreibung des Mineralölbergs“ verglichen. Das verwendete Beispiel ist ein stark belasteter Recyclingkarton.

Tabelle A3: Beschreibung in Fraktionen (Recyclingkarton, MOSH)

Fraktionen	Peakfläche [mV min]
$C_{10} - C_{16}$	800,5
$C_{16} - C_{20}$	1154,5
$C_{20} - C_{25}$	706,4
$C_{25} - C_{35}$	829,5
$C_{10} - C_{35}$	3490,8
$C_{16} - C_{25}$	1961,7
$C_{16} - C_{35}$	2654,7

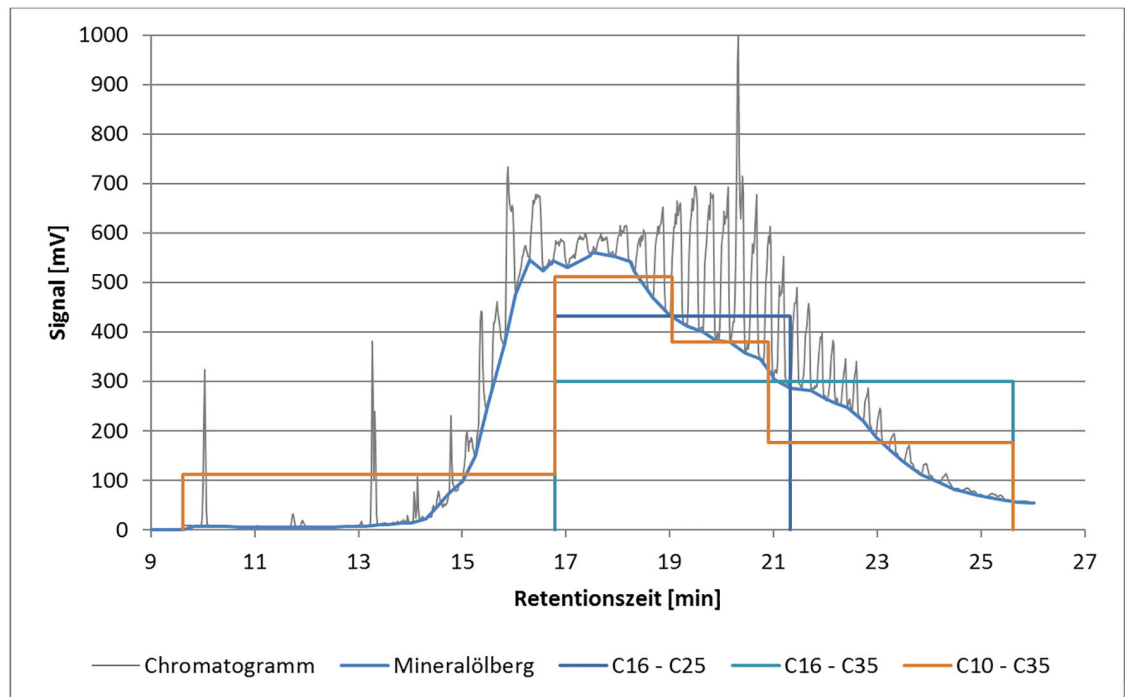


Abbildung A2: Beispiel für Beschreibung in Fraktionen (Recyclingkarton, MOSH)

Tabelle A4: Vereinfachte Beschreibung der Peakform (Recyclingkarton, MOSH)

	Retentionszeit [min]	Signal [mV]
Start	14,02	14,28
Maximum	17,47	554,27
Ende	25,95	55,21

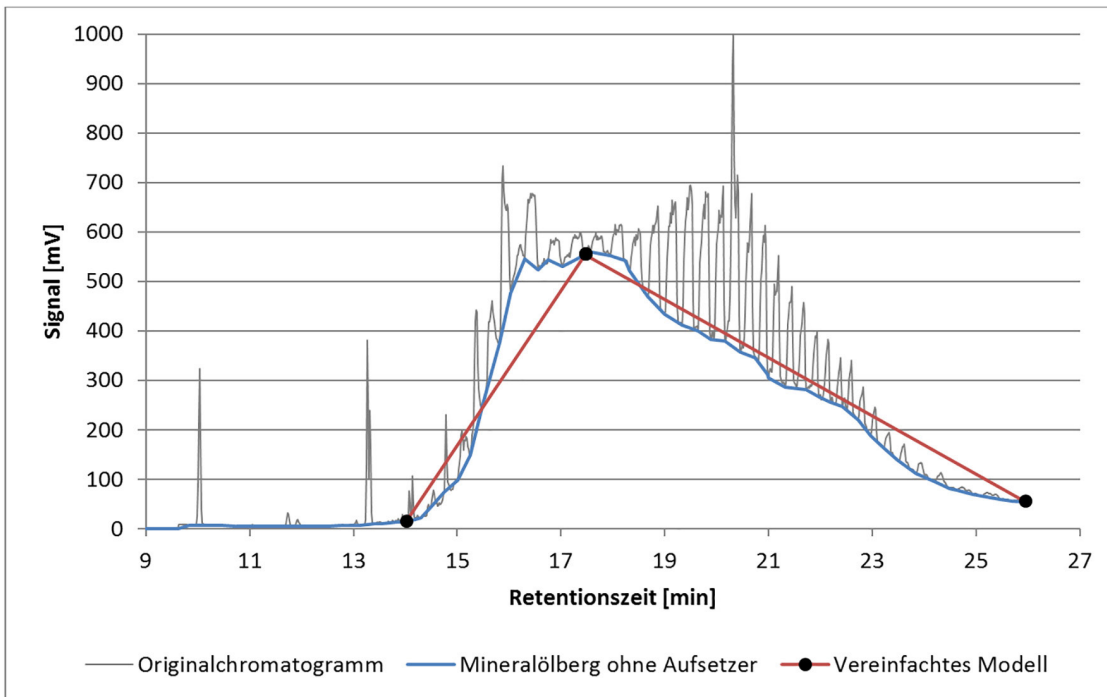


Abbildung A3: Beispiel für vereinfachte Beschreibung (Recyclingkarton, MOSH)

Tabelle A5: Vergleich der Integrationsergebnisse (Recyclingkarton, MOSH)

Art der Integration		Peakfläche [mV min]
Mit Aufsetzer		4164,8
Ohne Aufsetzer		3471,0
Vereinfachtes Modell	Berechnet aus Mineralölberg	3566,0
	Abgelesen aus Chromatogramm (relativ zur Berechnung)	3430,8 (96 %)

Tabelle A6: MOAH – Beschreibung in Fraktionen

Fraktionen	Peakfläche [mV min]
$C_{10} - C_{16}$	357,2
$C_{16} - C_{20}$	368,4
$C_{20} - C_{25}$	248,1
$C_{25} - C_{35}$	990,3
$C_{10} - C_{35}$	1964,0
$C_{16} - C_{25}$	691,8
$C_{16} - C_{35}$	1594,1

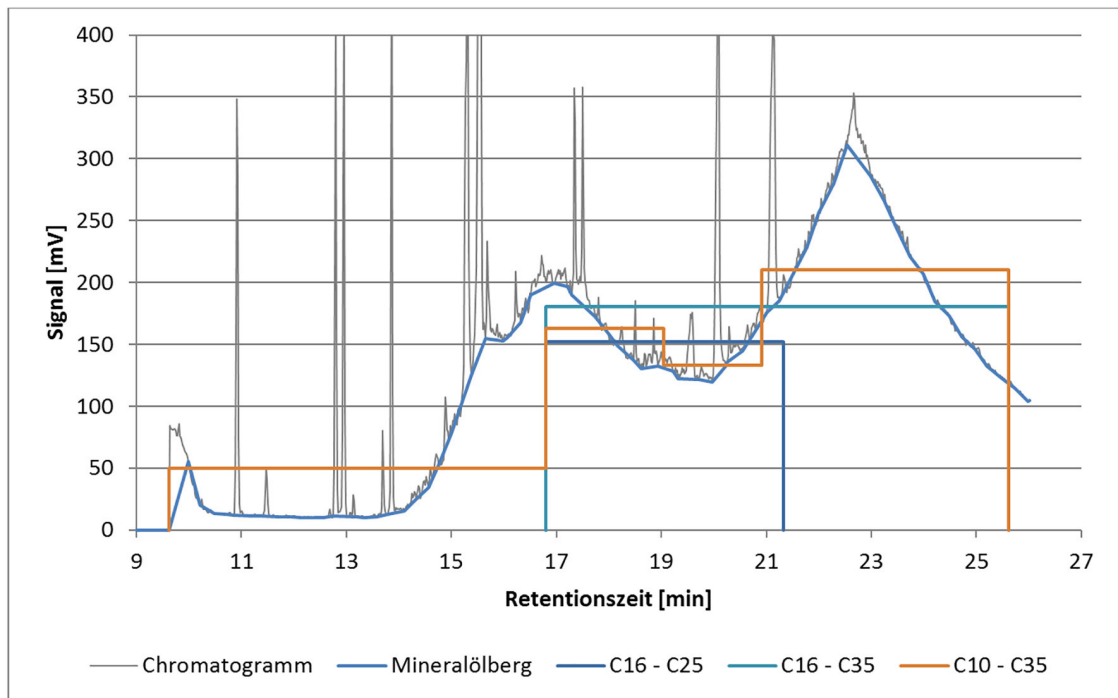


Abbildung A4: Beispiel für Beschreibung in Fraktionen (Recyclingkarton, MOAH)

Tabelle A7: Vereinfachte Beschreibung der Peakform (Recyclingkarton, MOAH)

	Retentionszeit [min]	Signal [mV]
Start	14,10	15,46
Maximum 1	16,95	199,35
Minimum	19,97	119,59
Maximum 2	22,53	310,99
Ende	25,98	103,92

Tabelle A8: Vergleich der Integrationsergebnisse (Recyclingkarton, MOAH)

Art der Integration		Peakfläche [mV min]
Mit Aufsetzer		2313,4
Ohne Aufsetzer		2037,5
Vereinfachtes Modell	Berechnet aus Mineralölberg	2055,5
	Abgelesen aus Chromatogramm (relativ zur Berechnung)	2098,5 (102 %)

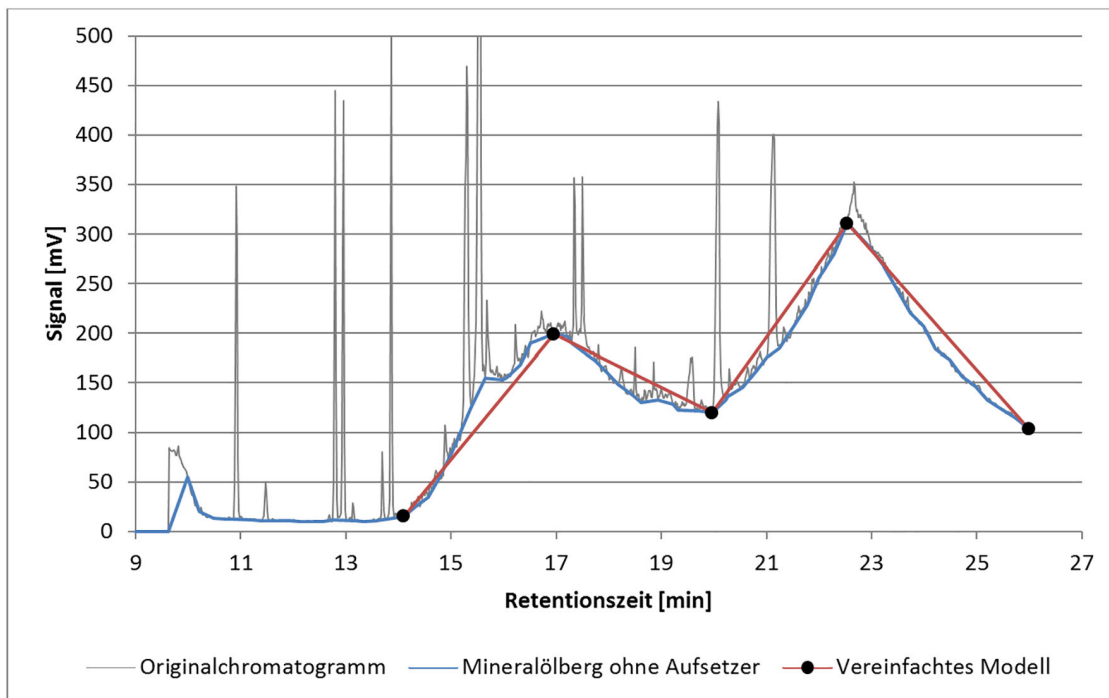


Abbildung A5: Beispiel für Beschreibung (Recyclingkarton, MOAH)

Der Vergleich der Verfahren zur Beschreibung an einem stark belasteten Recyclingkarton zeigt, dass sowohl die Angabe der Konzentrationen der einzelnen Fraktionen als auch das beschriebene „Vereinfachte Verfahren zur Beschreibung des Mineralölbergs“ hinreichend genau sind, den Mineralölberg zu beschreiben und in vereinfachten Rechenmodellen zur Migrationsabschätzung zu verwenden. Vergleicht man für das „Vereinfachte Verfahren“ die genaue Berechnung aus den Originaldaten mit aus dem Chromatogramm abgelesenen Daten, sind die Abweichungen deutlich unter 10 %. Daher ist das „Vereinfachte Verfahren“ auch retrospektiv für Messungen anwendbar, für die z. B. nur ausgedruckte Chromatogramme und Gesamtwerte vorliegen.

A1.4.4 Weitere Anforderungen

Weitere wichtige Fragestellungen müssen in einem Prüfbericht beantwortet werden:

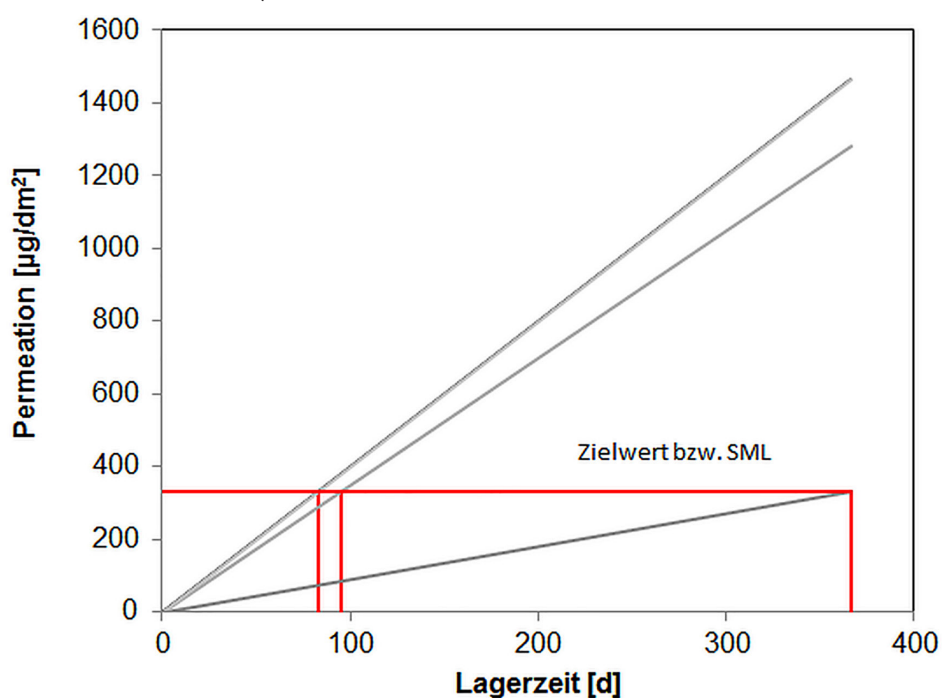
- Weist das Verhältnis von MOSH zu MOAH auf fossiles, vom Erdöl herrührendes MOSH hin? (Charakteristisch liegt hierbei der MOAH-Anteil bezogen auf den gesamten MOSH-Gehalten zwischen 15 bis 35 %.)
- Geben weitere Stoffe, wie z. B. das in Recyclingfasern vorhandene Diisopropylnaphthalin (DIPN) Hinweise auf Migration aus Recyclingfasern? (Ist kein DIPN vorhanden, können Recyclingfasern als Quelle weitgehend ausgeschlossen werden.)
- Gibt es Hinweise auf kunststoffspezifische Oligomere (z. B. POSH oder PAO)?

In diesem Zusammenhang ist festzustellen, dass bei auffälligen Positivbefunden oder zur Verdeutlichung der Interpretation der Ergebnisse (z. B. Identifizierung möglicher Quellen) die Bereitstellung der entsprechenden Chromatogramme zusätzlich zum Analysenbericht empfehlenswert ist.

A2 Bewertungsmethoden für funktionelle Barrieren

Eine einfache Bewertungsmethode einer funktionellen Barriere basiert auf experimentell bestimmten Permeationsraten. Es bietet sich die Verwendung von mit Modellsubstanzen dotiertem Karton als Donor an. Die Konzentrationen sollten bei ca. 750 mg/kg pro Substanz (Verbesserung der Nachweisgrenzen!) liegen.

Die Messwerte der Experimente liefern entsprechende Permeationsraten für Einzelsubstanzen. Über die Permeationsrate kann man die Zeit bestimmen, welche notwendig ist, um Zielwerte zu erreichen. Als worst-case-Ansatz kann die Permeationsrate als von Anfang an konstant angenommen werden (Lag time bzw. Durchbruchzeit ist 0).



(Quelle: Fraunhofer IVV)

Abbildung A6: Worst-case-Abschätzung der migrierten Stoffmenge verschiedenerer Modellsubstanzen aus Permeationsrate und Lagerzeit

Die Permeationsraten der gewählten Modellsubstanzen korrelieren in etwa auch mit deren Dampfdrücken und damit auch der Retentionszeit der Substanz auf einer (unpolaren) GC-Säule. Damit lassen sich auch für komplexe Stoffgemische relativ genaue Vorhersagen über migrierende Stoffmengen machen. Diese Modellrechnungen auf Basis experimenteller Daten müssen aber für jeden Einzelfall erstellt werden.

A2.1 Permeationsmesstechnik

Entscheidend für die Bewertung von Mineralölbarrieren ist der Diffusionskoeffizient in der Barrierschicht als Materialkonstante. Die Eigenschaften einer funktionellen Barriere können über folgende Verfahren bestimmt werden:

- Migrationstests (mit LC-GC-Kopplung)
- Permeationstests mit statischem Akzeptor
- Permeationstests mit dynamischem Akzeptor
- „Lag-time“-Experimente (liefert Diffusions- und Verteilungskoeffizient)

A2.1.2 Migrationstests (mit LC-GC-Kopplung)

Die Bestimmung der relativen Barriereigenschaften ist generell auch mit LC-GC-Kopplung möglich. Auch hier empfiehlt sich die Verwendung von Modellsubstanzen. Bei diesem Verfahren werden funktionelle Barrieren zwischen einem Donor (mineralölhaltiger Karton bzw. mit Modellsubstanzen dotiertes Papier) und einem Akzeptor (Simulanzmedium) gebracht und gegen Einflüsse von außen abgedichtet (Abbildung A7).

Als Akzeptor kann auch das Simulanzmedium Tenax® verwendet werden. Die Bestimmung der relativen Barriereigenschaften mit diesem Verfahren ist vergleichsweise aufwändig, da im Gegensatz zum Permeationsmessstand pro Ansatz nur eine Messung durchgeführt werden kann. Eine Messzelle entspricht also einer Messung unter bestimmten Parametern. Somit ist diese Methodik auch stärker fehleranfällig. Die Qualifizierung der permeierten Stoffmengen erfolgt mittels LC-GC-Kopplung.

Bewährt hat sich diese Art der Herangehensweise aber bei empfindlichen Barrierematerialien (z. B. Biopolymeren), die aufgrund ihrer festgelegten Einsatzbedingungen nicht mit der herkömmlichen Messmethode getestet werden können. Beispielhaft sei die erforderliche Restfeuchte bestimmter Biopolymere (Guazzotti et al., 2015) genannt, die durch die kontinuierliche Begasung mit Stickstoff im Permeationsmessstand nur schwierig aufrechterhalten werden kann. Durch Trocknung wird die funktionelle Barriere rissig und somit undicht (Abbildung A8), während bei dem hier beschriebenen Verfahren dieser Effekt nicht auftritt.

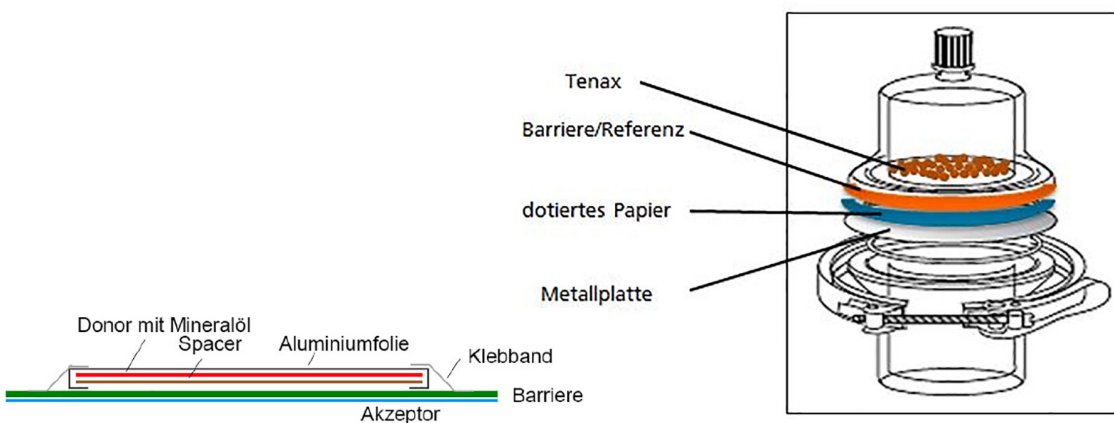


Abbildung A7: Beispiele für Versuchsanordnungen zur Bestimmung relativer Barriereigenschaften. Links: Ansatz in Aluminiumfolie (Quelle: K. Grob); rechts: Migrationszelle (Quelle: Fraunhofer IVV)

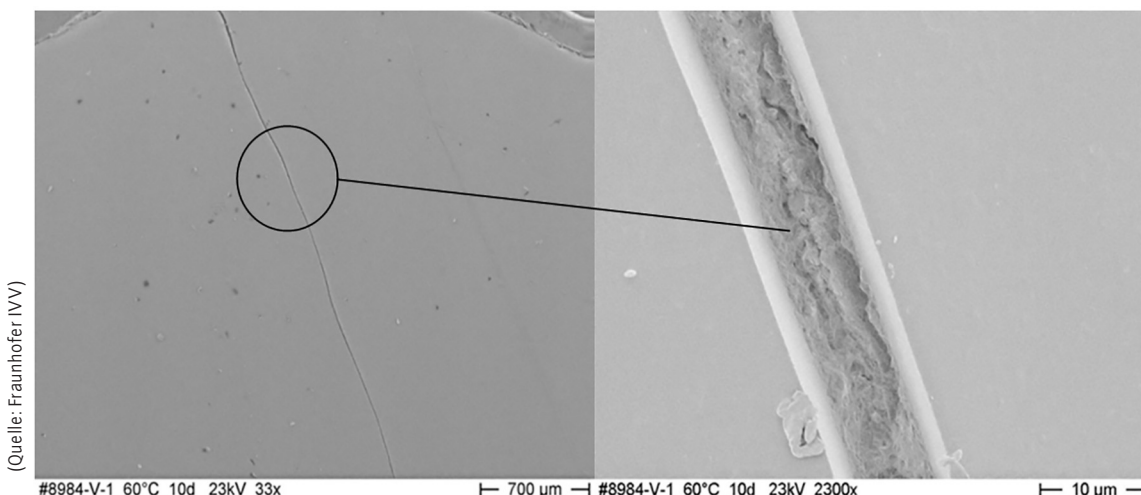


Abbildung A8: Sprödigkeitsrisse einer funktionellen Barriere aus Biopolymer durch Feuchtigkeitsentzug in der Polymerschicht

A2.1.3 SVI-Guideline

Die schweizerische „SVI-Guideline 2015.01_Innenbeutel“ (Schweizerisches Verpackungsinstitut, 2016) aus dem Jahr 2016 definiert die minimal erforderliche Barrierewirksamkeit von Innenbeuteln, um Stoffübergänge aus Recyclingkarton in die Lebensmittel wirksam zu reduzieren. Es verwendet als Lebensmittelsimulanz ein spezielles Silikonpapier (Papier mit 20 % Dimethylpolysiloxan), das eventuell ebenfalls ein geeignetes Lebensmittelsimulanz ist. Die Bewertung mithilfe der SVI-Guideline gilt allerdings nur für die angewandten Prüfbedingungen. Die Ergebnisse könnten jedoch mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung auf andere Temperaturen umgerechnet werden. Da die Ergebnisse von den angewandten Randbedingungen (Konzentration der Modellsubstanzen, Temperatur, Verpackungsfläche) abhängen, schränkt dies allerdings die Aussagekraft der Bewertung von funktionellen Barrieren ein und macht auch Vergleiche zwischen den Ergebnissen verschiedener Labore schwierig (Ewender et al., 2016).

A2.1.4 Permeationstests

Am Fraunhofer IVV wurde eine automatisierte Messtechnik (mindestens ein Messpunkt pro Tag) entwickelt, die eine parallele Bestimmung mehrerer Folien und forcierte Tests (z. B. 40 °C bzw. 60 °C) ermöglicht (Abbildung A9).

Die bei dem am Fraunhofer IVV entwickelten „Lag-time“-Experiment gewonnenen Materialkonstanten (Diffusions- und Verteilungskoeffizienten) ermöglichen, die Eigenschaften einer funktionellen Barriere durch eine rechnerische Bewertung umfassend zu beschreiben (Ewender et al., 2013). Für reale Verpackungsszenarien kann die Belastung von Lebensmitteln mit Mineralölkomponenten nach einer bestimmten Zeit auf Basis der Ausgangsbedingungen (z. B. Ausgangskonzentration der Verpackung, Art der Verpackung, Lagerzeit und -temperaturen) vorhergesagt werden (Ewender et al., 2016).

Aufbau IVV-Methode

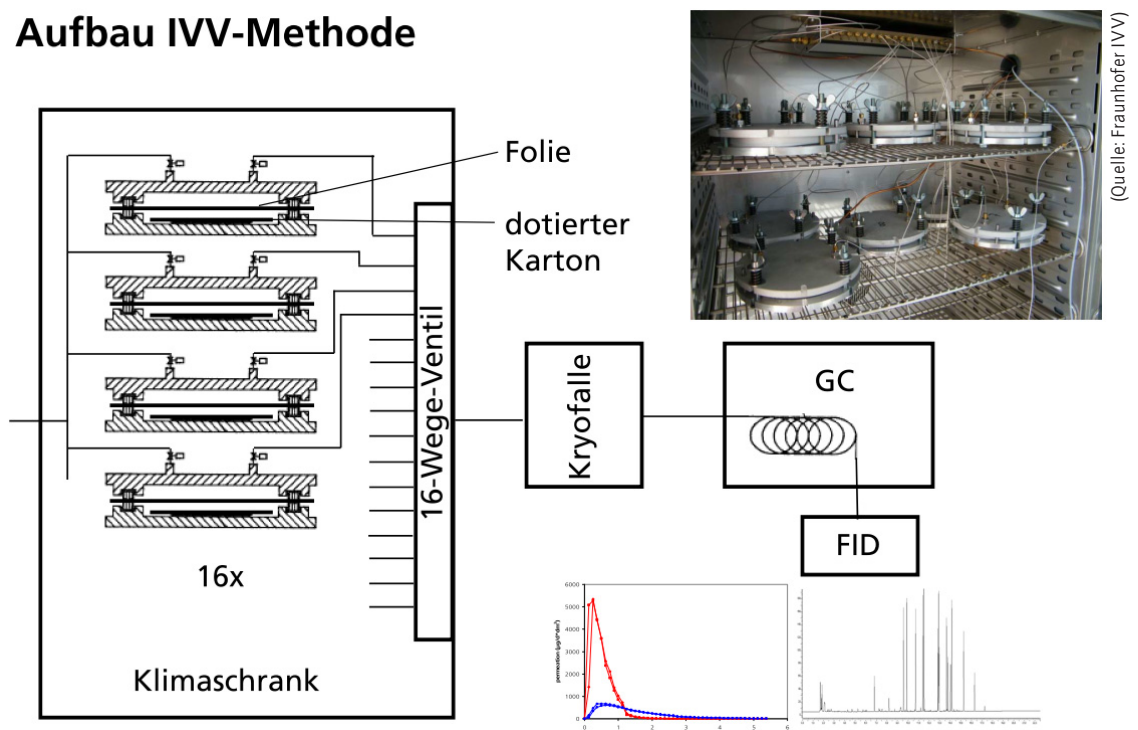


Abbildung A9: Permeationsmessung mit dynamischem Akzeptor als Methode zur Bestimmung der relativen Barriereigenschaften

A2.1.5 Beispiele für experimentell bestimmte Permeationsraten

Die bestimmten Permeationsraten sind spezifisch für die angewandten Prüfbedingungen (wie z. B. Temperatur und Ausgangskonzentration der Modellkomponenten) und die Strukturen der Testfolien.

Tabelle A9: Experimentell bestimmte Permeationsraten bei 40 °C für verschiedene, verwendete Modellsubstanzen (Ewender et al., 2015)

Verbindung	Modellkomponente für	Siedepunkt [°C]	Permeationsrate [$\mu\text{g}/(\text{d dm}^2)$]					
			BOPP 20 μm	BOPP 20 μm , metallisiert	EVOH 20 μm	Acryl 31 μm	PVDC/ Acryl 25 μm	BOPET 12 μm
Dodecan	MOSH	216	4900	1640	0,02	1,43	1,51	0,010
Naphthalin	MOAH	218	693	395	0,009	0,44	0,39	0,010
1-Methylnaphthalin	MOAH	243	1590	808	<0,006	0,98	0,79	<0,006
Tetradecan	MOSH	254	1390	1250	0,014	3,90	4,05	0,008
1-Ethyl-naphthalin	MOAH	260	1000	690	<0,006	1,90	1,57	<0,006
2,7-Di-iso-propylnaphthalin	MOAH	279	88,0	79,5	<0,006	1,30	1,45	<0,006
TXIB	Photo-initiatoren	280	244	103	<0,009	0,25	0,26	0,015
Hexadecan	MOSH	287	238	275	0,008	3,85	6,14	<0,006
Benzophenon	Photo-initiatoren	305	68,0	76,5	0,008	0,21	0,26	<0,007
Octadecan	MOSH	317	33,0	31,5	0,010	2,61	4,02	0,009
4-Methylbenzophenon	Photo-initiatoren	326	22,0	22,5	0,017	1,27	0,59	0,017
Phenanthren	MOAH	336	32,0	31,5	<0,006	1,37	1,00	<0,006
Eicosan	MOSH	343	5,51	4,95	<0,006	0,76	1,17	<0,006
Docosan	MOSH	369	1,02	0,90	<0,007	0,11	0,11	<0,007
Tetracosan	MOSH	391	<0,03	<0,03	<0,007	<0,007	<0,007	<0,007

A2.1.6 Durchführung von „Lag-time“-Experimenten

Die Barrierematerialien werden in eine Permeationszelle eingespannt. Die Messfläche beträgt in der Regel 191 cm². Die Permeanten werden in den unteren Teil der Permeationszelle mit einem großen Volumen gegeben. Die obere Seite wird kontinuierlich mit Stickstoff gespült. Die permeierte Menge an Substanzen wird mit diesem Stickstoffstrom mitgerissen und auf einer analytischen Falle aufgefangen. Anschließend wird die komplette Menge auf einen Gaschromatographen desorbiert und quantitativ erfasst. Die Kalibrierung erfolgt mit Reinsubstanzstandards bekannter Konzentrationen.

Ein Beispiel einer gemessenen Permeationskurve von n-Hexan bei 40 °C ist in Abbildung A10 gezeigt. Der eigentliche Messwert ist die permeierte Menge pro Fläche und Zeit (untere Grafik). Die kumulierten Messwerte sind dann in der Permeationskurve gezeigt (obere Grafik). Die Durchbruchzeit ist definiert

als der Achsabschnitt der Asymptote an die Permeationskurve. Aus A1 kann der Diffusionskoeffizient D_p mit Hilfe der Durchbruchzeit und der Schichtdicke l berechnet werden. Der Verteilungskoeffizient $K_{g/b}$ (g: Gas, b: Barriere) ist nach A2 zugänglich.

$$lag\ time = \frac{l^2}{6 \cdot D_p} \quad (A1)$$

D_p : Diffusionskoeffizient
 l : Schichtdicke

$$K_{g/b} = - \frac{A \cdot c_{gas\ phase} \cdot l}{6 \cdot intercept} \quad (A2)$$

A: Kontaktfläche
intercept: Achsabschnitt der Asymptote

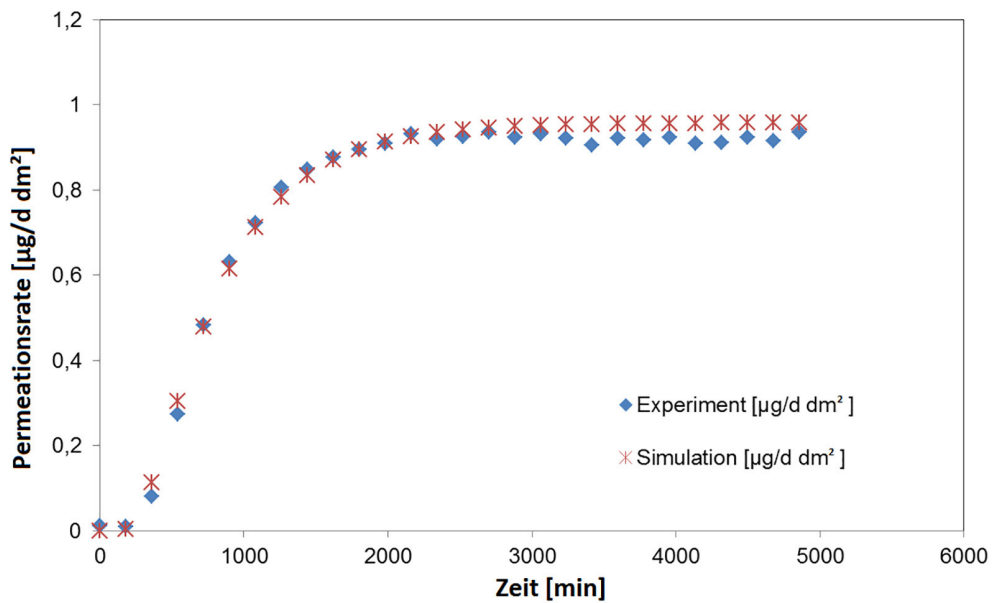
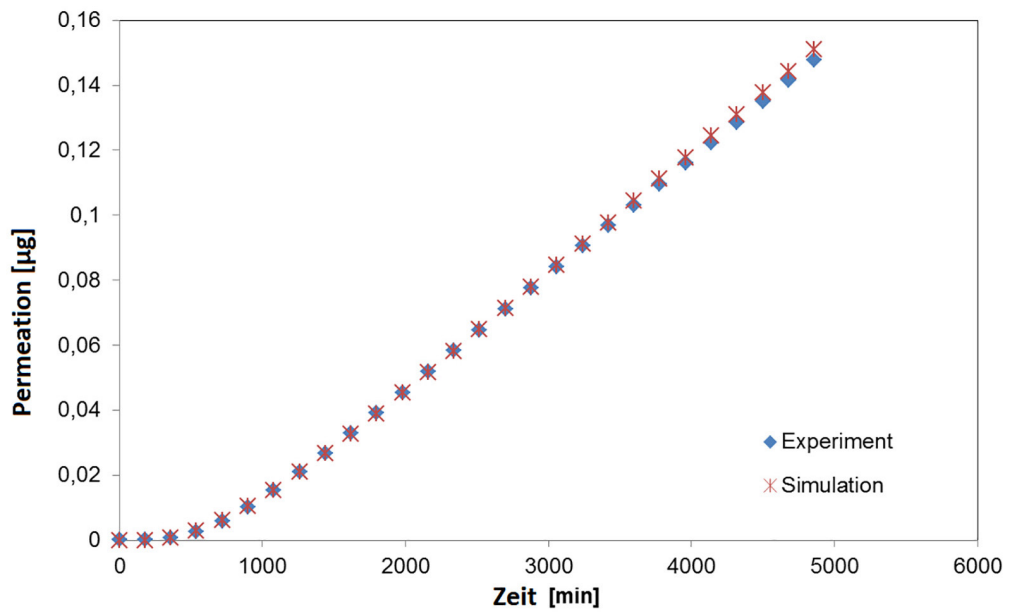


Abbildung A10: Experimentell bestimmte Permeationskurve bei Beispielmuster für n-Hexan bei 40 °C (obere Grafik: „Lag-time“-Kurve, untere Grafik: Permeationsrate, blaue Punkte: Messwerte, rote Punkte: Simulation)

A2.1.7 Beispiele für ermittelte Daten aus „lag time“-Experimenten

Beispielhaft sind Ergebnisse eines Beispielmusters (EPOTAL® 8835 X Beschichtung auf 40 µm BOPP) gezeigt.

Die Diffusionskoeffizienten der Messungen und die Verteilungskoeffizienten sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengefasst.

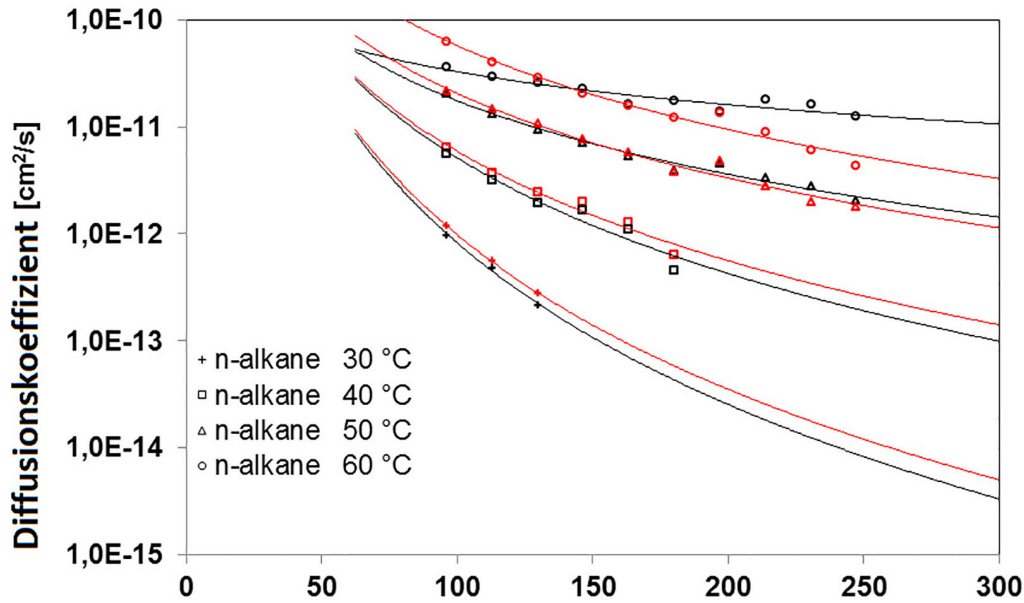


Abbildung A11: Korrelation zwischen Molekularvolumen und Diffusionskoeffizienten am Beispielmuster

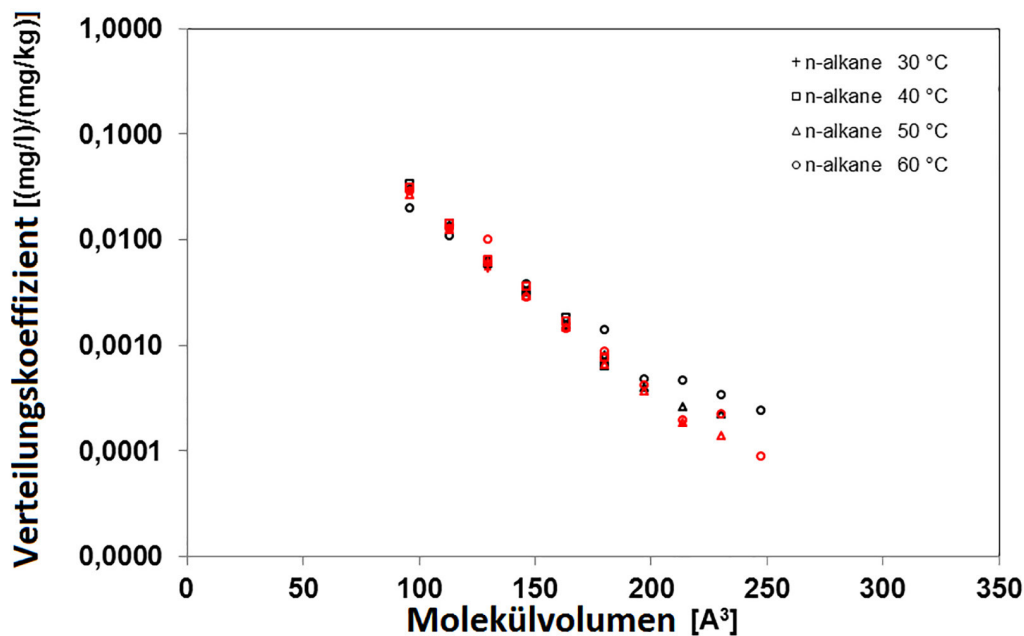


Abbildung A12: Korrelation zwischen Molekularvolumen und Verteilungskoeffizienten am Beispielmuster

Tabelle A10: Beispiel für experimentell aus der Durchbruchzeit bestimmte Diffusionskoeffizienten

Substanz	Diffusionskoeffizient [cm^2/s] BOPP-Träger zu dotiertem Gasstrom				Diffusionskoeffizient [cm^2/s] Barriere zu dotiertem Gasstrom			
	60 °C	50 °C	40 °C	30 °C	60 °C	50 °C	40 °C	30 °C
n-C ₅	3,66 10 ⁻¹¹	2,07 10 ⁻¹¹	5,57 10 ⁻¹²	9,73 10 ⁻¹³	6,28 10 ⁻¹¹	2,15 10 ⁻¹¹	6,41 10 ⁻¹²	1,18 10 ⁻¹²
n-C ₆	2,92 10 ⁻¹¹	1,33 10 ⁻¹¹	3,19 10 ⁻¹²	4,78 10 ⁻¹³	4,05 10 ⁻¹¹	1,48 10 ⁻¹¹	3,75 10 ⁻¹²	5,58 10 ⁻¹³
n-C ₇	2,57 10 ⁻¹¹	9,33 10 ⁻¹²	1,94 10 ⁻¹²	2,15 10 ⁻¹³	2,88 10 ⁻¹¹	1,08 10 ⁻¹¹	2,43 10 ⁻¹²	2,79 10 ⁻¹³
n-C ₈	2,92 10 ⁻¹¹	7,01 10 ⁻¹²	1,66 10 ⁻¹²		2,89 10 ⁻¹¹	7,67 10 ⁻¹²	1,99 10 ⁻¹²	
n-C ₉	1,61 10 ⁻¹¹	5,34 10 ⁻¹²	1,09 10 ⁻¹²		1,57 10 ⁻¹¹	5,75 10 ⁻¹²	1,27 10 ⁻¹²	
n-C ₁₀	1,74 10 ⁻¹¹	3,89 10 ⁻¹²	4,54 10 ⁻¹³		1,22 10 ⁻¹¹	3,78 10 ⁻¹²	6,31 10 ⁻¹³	
n-C ₁₁	1,39 10 ⁻¹¹	4,55 10 ⁻¹²			1,36 10 ⁻¹¹	4,78 10 ⁻¹²		
n-C ₁₂	1,79 10 ⁻¹¹	3,32 10 ⁻¹²			8,87 10 ⁻¹²	2,82 10 ⁻¹²		
n-C ₁₃	1,63 10 ⁻¹¹	2,80 10 ⁻¹²			6,06 10 ⁻¹²	1,99 10 ⁻¹²		
n-C ₁₄	1,14 10 ⁻¹¹	2,03 10 ⁻¹²			4,38 10 ⁻¹²	1,77 10 ⁻¹²		

Die bestimmten Diffusionskoeffizienten D_p und die Verteilungskoeffizienten zwischen der Gasphase und der Barriere $K_{g/b}$ sind Materialkonstanten für ein gegebenes Barriere-/Permeanten-Paar. Im Gegensatz dazu sind die normalerweise verwendeten Permeationsraten sowohl von der Konzentration des Permeanten als auch von der Schichtdicke der Barriere abhängig. Aus den Diffusionskoeffizienten und den Verteilungskoeffizienten können Barriereigenschaften der Materialien bei verschiedenen Schichtdicken und bei unterschiedlichen Temperaturen berechnet werden.

A.2.2 Liste vollständiger funktioneller Barrieren

Ohne Berechnung und weitere experimentelle Überprüfung kann z. B. für die folgenden Materialien angenommen werden, dass sie vollständige funktionelle Barrieren sind. Voraussetzung ist natürlich, dass es bei der Verarbeitung nicht zu Löchern (pin holes) oder anderen Beschädigungen des Materials kommt.

Tabelle A11: Vollständige funktionelle Barrieren

Aufbau	Grundpolymer	Barriermaterial
36 µm O-PET corona treated	PET	PET
12 µm PET metallised ^{*)}	PET	Metallisation
12 µm PET-SiOx 80 nm ^{*)}	PET	SiOx
12 µm PET-SiOx 50 nm Ormocer-Laquer ^{*)}	PET	SiOx / Ormocer
12 µm PET / SiOx ^{*)}	PET	SiOx
12 µm PET / AlOx / adhesive / 30 µm PP	PP	PET-AlOx
6 µm aluminium ^{*)}		Aluminium
6 µm aluminium ^{*)} / PE	PE	Aluminium
15 µm OPA ^{**)}	PA	PA
12 µm PET	PET	PET
12 µm PVDC coated transparent Polyester film	PET	PVDC
PE / EVOH 3 µm / PE total 30 µm	PE	EVOH

^{*)} Nur ohne Löcher (pin holes) oder andere Beschädigungen.

^{**)} Nur, falls es nicht unter Anwesenheit von Wasser zu Quellung kommt.

A.2.3 Berechnete „sichere“ Dicke von Polymeren bis Durchbruch

Ohne Berechnung und weitere experimentelle Überprüfung kann z. B. für die folgenden Materialien angenommen werden, dass sie bei der entsprechenden Dicke vollständige funktionelle Barrieren sind (Tabelle A12).

Tabelle A12: Funktionelle Barrieren bei entsprechender Dicke des Materials

Polymer	Zeit/ Temperatur	Notwendige Dicke der funktionellen Barriere bezogen auf Molekülgröße [µm]		
		$C_8 - C_{17}$	$C_{18} - C_{35}$	$> C_{35}$
LDPE, PP ataktisch	10 d / 60 °C	keine FB	keine FB	7000
	10 d / 40 °C	keine FB	8800	2640
	10 d / 20 °C	7000	3000	800
	2 h / 100 °C	keine FB	10000	3240
HDPE	10 d / 60 °C	keine FB	9000	3300
	10 d / 40 °C	8500	3000	960
	10 d / 20 °C	2280	800	280
	2 h / 100 °C	keine FB	6400	1800
PP homopolymer/isotaktisch; PP-R (Random-Copolymer)	10 d / 60 °C	keine FB	4600	1400
	10 d / 40 °C	3900	1480	500
	10 d / 20 °C	1080	440	160
	2 h / 100 °C	8000	3000	900
PET, PBT, PEN	10 d / 60 °C	91	35	12
	10 d / 40 °C	31	14	4
	10 d / 20 °C	9	4	2
	2 h / 100 °C	61	23	7
PS	10 d / 60 °C	127	49	16
	10 d / 40 °C	46	18	6
	10 d / 20 °C	17	7	3
	2 h / 100 °C	65	26	8
SBS	10 d / 60 °C	keine FB	keine FB	4600
	10 d / 40 °C	keine FB	5800	1750
	10 d / 20 °C	5000	1900	600
	2 h / 100 °C	keine FB	7600	3300
PA 6 ^{*)}	10 d / 60 °C	210	82	25
	10 d / 40 °C	80	32	11
	10 d / 20 °C	26	11	4
	2 h / 100 °C	105	40	14
PA 6.6 ^{*)}	10 d / 60 °C	565	225	70
	10 d / 40 °C	220	65	26
	10 d / 20 °C	76	28	10
	2 h / 100 °C	300	120	36
PA 12 ^{*)}	10 d / 60 °C	810	300	91
	10 d / 40 °C	420	114	34
	10 d / 20 °C	100	44	13
	2 h / 100 °C	400	147	46
Hart-PVC	10 d / 60 °C	127	49	16
	10 d / 40 °C	46	18	6
	10 d / 20 °C	17	7	3
	2 h / 100 °C	65	26	8

^{*)} im ungequollenen Zustand (trocken)

FB: funktionelle Barriere

A3 Migrationstests mit Simulanzlebensmitteln

A3.1 Hintergrund

Die Verwendung von Simulanzlebensmitteln zum Test des Übergangsverhaltens von MOSH und MOAH auf Lebensmittel ist nur unter Einschränkungen möglich. Bei MOSH und MOAH handelt es sich um komplexe Stoffgemische, deren Analytik in Lebensmitteln aufgrund der Matrixbestandteile stark erschwert wird. Zur Vereinfachung kann eine Migration in Lebensmittel durch Simulanzlebensmittel abgebildet werden. Einige Untersuchungen wie BfR, 2012 und Zurfluh et al., 2013 beschreiben das gängige Simulanzlebensmittel Tenax® (MPPPO) als wenig geeignet für die Simulation des Mineralöltransports in Lebensmittel. Hierbei wurden jedoch für die Versuche Testbedingungen der PIM (Plastics Implementation Measure) angewandt, die nicht ohne weiteres auf den Übergang von Mineralölverbindungen und papierbasierte Verpackungsmaterialien übertragbar sind. Voraussetzung für den erfolgreichen Einsatz von Tenax® ist die Wahl geeigneter Test-Bedingungen. Dies deckt sich mit Angaben an anderer Stelle: DIN SPEC 5010:2018-05 bzw. Castle, 2014, van den Houwe et al., 2018.

Bei Tests des Fraunhofer IVV zur Eignung von Simulanzien wurde neben Tenax®, das als pulverförmiges modifiziertes Polyphenylenoxid eine hohe innere Oberfläche hat, ein neuartiges stabförmiges Adsorbens namens SorbStar® getestet. Es handelt sich um ein silikonbasiertes, unpolares und ultrareines Polymer (Polydimethylsiloxan) mit geringer innerer Oberfläche, das Mineralölverbindungen aufgrund seiner Geometrie nur über den Gasraum adsorbiert.

A3.2 Prüfbedingungen

Geeignete Prüfbedingungen für die Lagerung mit Tenax® und Sorbstar® sind in nachfolgender Tabelle aufgeführt.

Tabelle A13: Prüfbedingungen für die Lagerung mit Tenax® (MPPPO) und Sorbstar®

Zeit [Tage]	Temperatur [°C]	Bewertung der Lagerung bei Raumtemperatur
10	40	bis zu 12 Monate
30	40	bis zu 24 Monate

Die in der Tabelle aufgeführten Bedingungen beruhen auf kinetischen Vergleichsstudien zwischen Migrationsuntersuchungen mit Tenax® und realen Lagerungsbedingungen. Prüftemperaturen über 40 °C zur weiteren Beschleunigung des Verfahrens haben sich nach Erfahrungen des Fraunhofer IVV und Aussagen der DIN SPEC 5010 als ungeeignet erwiesen.

In Tabelle A14 sind für die Simulation der Mineralölmigration in Lebensmittel verwendete Modellschubstanzen gelistet.

Tabelle A14: Modellschubstanzen für die Simulation der Mineralölmigration in Lebensmittel

Modellschubstanzen MOSH:

n-Alkane von C₇ – C₄₀

Modellschubstanzen MOAH:

2-Ethyl-naphthalin

Phenanthren

9-Methylanthracen

1,3-Diphenylpropan

2,7-Diisopropyl-naphthalin

Triphenylen

1-Phenyldodecan

Die verwendeten Modellschubstanzen wurden nach verschiedenen Kriterien gewählt. Zum einen sollen sie sowohl MOSH- als auch MOAH-Schubstanzen so gut wie möglich abbilden. Demnach sollen MOSH-Modellschubstanzen eine paraffinische und, wenn möglich, cyclische Struktur aufweisen. MOAH-Modellschubstanzen sollen aus Ein- bis Vierringsystemen aufgebaut sein und alkylierte Seitenketten enthalten. Des Weiteren sollen die Schubstanzen ein weites Flüchtigkeitsspektrum aufweisen, um den Gesamtbereich an möglichen Mineralölverunreinigungen abzudecken. Nach diesen Kriterien können andere/weitere Modellschubstanzen gewählt werden.

Da der Stofftransport in das Lebensmittel bei vielen Verpackungsgeometrien nur über die Gasphase (Kohlenwasserstoffe bis Molekülgröße C₂₄) und die Rekondensation auf dem Lebensmittel erfolgt, kann hier SorbStar® adäquat vorwiegend für Ansätze bei Raumtemperatur eingesetzt werden (Huber, 2014). Je nach Art des Verpackungsmaterials und des Lebensmittels sowie abhängig von der Verpackungsgeometrie können im Falle eines direkten Kontakts zwischen Verpackung und Füllgut auch höher-siedende Mineralölkomponenten in das Lebensmittel übergehen. Für diese Art der Migration erweist sich Tenax® als geeigneteres Simulanzmedium.

In den Abbildungen A13 und A14 werden Ergebnisse zur simulierten Migration von dotierten Papieren (Alkane als MOSH-Modellschubstanzen) in Tenax dargestellt. Es wird zwischen Migration bei unmittelbarem Kontakt und Transport nur über die Gasphase unterschieden. Die Ansätze erfolgten in Migrationszellen. Die Prozentangaben beziehen sich auf die zudotierte Stoffmenge der Modellschubstanzen.

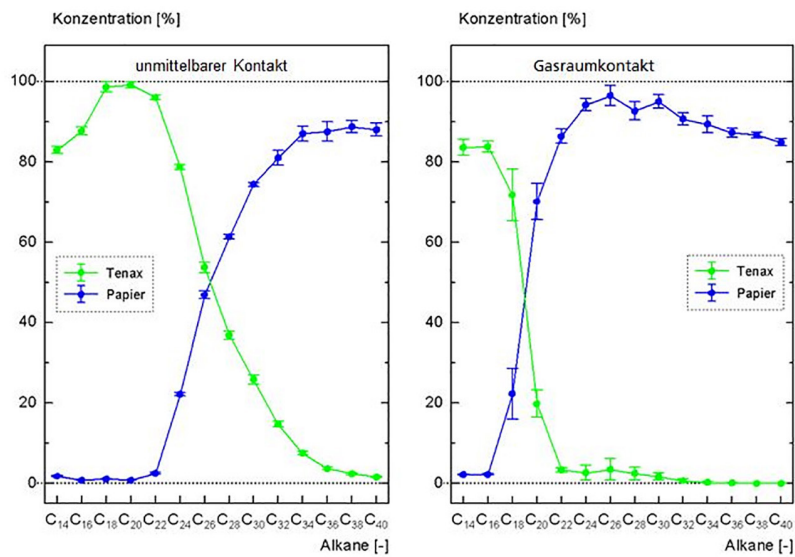


Abbildung A13: Alkankonzentrationen in Tenax® und Papier nach Migrationsversuchen bei 40 °C für einen Tag bei unmittelbarem Kontakt (links) und Transport über Gasphase (rechts)

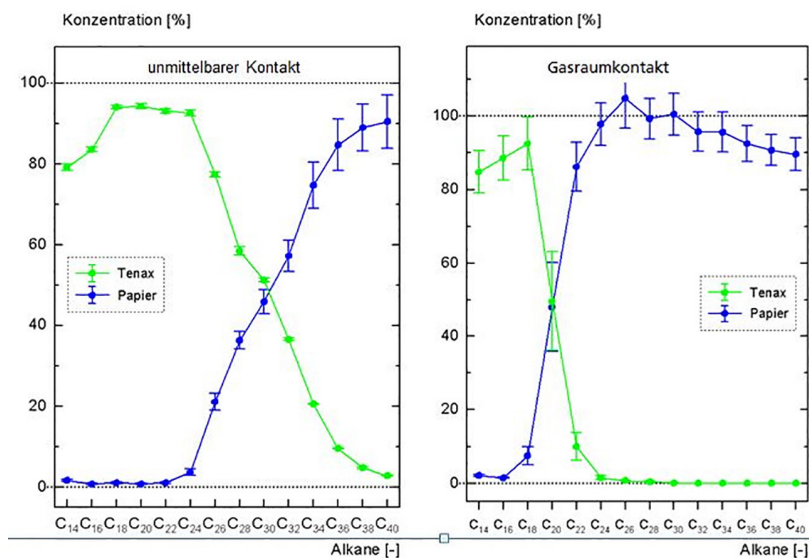


Abbildung A14: Alkankonzentrationen in Tenax® und Papier nach Migrationsversuchen bei 40 °C für fünf Tage bei unmittelbarem Kontakt (links) und Transport über Gasphase (rechts)

Es ist ersichtlich, dass die Migration bei Gasraumtransport größtenteils auf Moleküle kleiner bzw. gleich C₂₄ beschränkt ist, während im Falle eines unmittelbaren Kontakts zwischen Papier und Simulanzmedium (entspricht Verpackung und Füllgut) Moleküle bis zu C₄₀ übergehen. Eine längere Kontaktzeit erhöht im Falle des unmittelbaren Kontakts die Alkankonzentration in Tenax®.

Die Wahl realistischer Bedingungen bei Migrationstests ist Voraussetzung, um aussagekräftige Werte zu erhalten. Dabei ist genaues Wissen über die Transport- und Lagerbedingungen und -zeiten der realen Lebensmittel sowie der Übergangsmechanismen wichtig. Zu bedenken ist, dass je nach Verpackungsgeometrie sowohl der Transport über die Gasphase als auch ein Festphasentransport möglich sein können. Um dies aber genauer einschätzen zu können, müssen zumindest einzelne Vorexperimente mit realen Verpackungen und Lebensmitteln durchgeführt werden. Hierbei ist zu empfehlen, mit Modellsubstanzen (vgl. Tab. A14) dotierten Verpackungen zu arbeiten.

A4 Bestimmung von Verteilungskoeffizienten $K_{VP,LM}$

A4.1 Hintergrund

Die Abschätzung realistischer Verteilungskoeffizienten über Ergebnisse von Migrationsexperimenten ist in der Regel zu ungenau, da in der Regel die eingesetzten Stoffmengen zwischen Donor (Papier) und Akzeptor (Lebensmittel) zu unterschiedlich sind und es gerade bei fetthaltigen Lebensmitteln zu einem Übergang von Fett oder Öl in das Papier kommt.

Zur Erzielung eines Verteilungsgleichgewichts zwischen Verpackung und Lebensmittel ist es notwendig, mit erhöhten Temperaturen zu arbeiten. Die Berechnung des $K_{VP,LM}$ erfolgt nach der Gleichung (A3):

$$K_{VP,LM} = \frac{c_{VP,\infty}}{c_{LM,\infty}} \quad (A3)$$

Es ist davon auszugehen, dass Verteilungskoeffizienten über einen Temperaturbereich von 10 bis 45 °C weitgehend stabil sind (Seiler & Franz, 2012). Dies bestätigen auch die bereits vorliegenden Versuchsergebnisse der Permeationsmessungen (vgl. A2.1.7).

A4.2 Versuchsaufbau

Zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten zwischen Papier und Lebensmitteln wurden gleiche Einwaagen von unbelasteten Lebensmitteln und mit Modellsubstanzen dotiertem Papier bzw. Recyclingkarton in einem Schraubgefäß (40 ml ASE-Vial) für mehrere Tage in einem Wärmeschrank bei 60 °C gelagert. Als Lebensmittelproben wurden Salz, Reis, Vollmilchschokolade, Marzipan und gehackte Haselnüsse verwendet. Der Recyclingkarton bzw. das dotierte Papier wurde in Form von einem Streifen von ca. 6 cm * 15 cm aufgerollt und so in den Flaschenhals des Vials gesteckt, dass er sich über dem Lebensmittel befand, ohne dieses direkt zu berühren. Die Lagerung erfolgte für Zeiträume von drei, zehn und 30 Tagen.



Abbildung A15: Lebensmittel (Marzipan) und Recyclingkarton in Lagerungsgefäß; Seitenansicht, verschlossen (links) und Aufsicht, geöffnet (rechts)

Nach Ende der Lagerung wurden vom Papier und vom Lebensmittel Extrakte in *n*-Hexan genommen und mit LC-GC analysiert. Die Berechnung der Verteilungskoeffizienten erfolgte aus dem Verhältnis der Stoffmengen der einzelnen Fraktionen bezogen auf die insgesamt für den Ansatz verwendeten Mengen an Papier und Lebensmittel.

A5 Numerische Modellierung von Übergängen

A5.1 Grundlagen

Die in der Leitlinie vorgestellten Methoden zur Abschätzung der Mineralölmigration von Packstoffen in Lebensmittel umfassen die Methode des Totalübergangs, bei der vom kompletten Übergang der Kontaminanten auf das Lebensmittel ausgegangen wird, und der Methode der Gleichgewichtskonzentration, bei der die Einstellung eines Konzentrationsgleichgewichts zwischen Verpackung und Lebensmittel angenommen wird. Die Methode der Gleichgewichtskonzentration stellt hierbei den Zustand eines stationären Systems dar, bei der es zu keiner Änderung der lokalen Kontaminantenkonzentration mehr kommt. Dieser Endzustand resultiert aus den dynamischen Diffusionsvorgängen durch Packungsschichten und das Lebensmittel und stellt das Ende der Konzentrationsänderung im beobachteten System dar.

Die Methode der Gleichgewichtskonzentration stellt in dieser Hinsicht eine konservative Vereinfachung der Migrationsvorgänge dar, da besagter Gleichgewichtszustand sich im Zeitraum des Mindesthaltbarkeitsdatums möglicherweise, aufgrund langsamer Migrationsvorgänge durch Verpackung und Lebensmittel, nicht einstellen würde. Information über die Entwicklung der Kontaminantenkonzentration im Lebensmittel bietet ein dynamisches, zeitaufgelöstes Modell der Diffusion.

Die Modellierung von Diffusionsvorgängen ist über die Fick'schen Gesetze möglich, die eine Beschreibung des Massetransports durch Verpackung und Lebensmittel ermöglichen (Wang, et al., 2015 bzw. Roduit, et al., 2005). Fick'sche Diffusion ist mathematisch analog zur Wärmeleitung beschreibbar und beruht auf stoffspezifischen Parametern, die das Diffusionsverhalten verschiedener Kontaminanten beschreiben. Notwendige Parameter zur zeitaufgelösten Beschreibung der Diffusion sind der Diffusionskoeffizient (D), der Verteilungskoeffizient (K) zwischen Verpackungsschichten, die Art des Lebensmittels, die Ausgangskonzentration und die örtliche Verteilung der Kontaminanten (c).

Die Geschwindigkeit des Massetransports ist durch den Materialflux gegeben, der durch das erste Fick'sche Gesetz in Gleichung (A4) definiert ist. Der Flux ist abhängig von dem lokalen Konzentrationsgefälle, der Diffusionsfläche und dem Diffusionskoeffizienten des entsprechenden Stoffes.

$$F = D \nabla c \quad (\text{A4})$$

F: Flux [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]

D: Diffusionskoeffizient [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]

c: Konzentration [mol m^{-3}]

Aus dem zweiten Fick'schen Gesetz, dargestellt in Gleichung (A5), ergibt sich die zeitliche Veränderung der Konzentration in Abhängigkeit des lokalen Konzentrationsgefälles und des Diffusionskoeffizienten.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla(D \nabla c) \quad (\text{A5})$$

Unter Verwendung dieser Modellierungsgrundlage wurden Verbunde aus Packstoffen und Lebensmitteln simuliert, um eine zeitaufgelöste Veränderung der Konzentration im Lebensmittel nachverfolgen zu können. Da eine analytische Lösung des resultierenden Systems aus partiellen Differentialgleichungen nur in simplen Fällen möglich ist, müssen numerische Methoden zur Lösung des Systems herangezogen werden. Ein Ansatz zur Lösung dieser Systeme stellt z. B. die Finite Elemente Methode (FEM) oder eine der Finiten Differenzen Methoden dar.

A5.2 Modellierung von Packstoffverbunden

Zur Modellierung von Packstoffverbunden können diese abstrahiert als aufeinanderfolgende Schichten betrachtet werden, charakterisiert durch ihre spezifischen Diffusionskoeffizienten, die Verteilungskoeffizienten bezüglich ihrer Nachbarschichten und ihrer Schichtdicke. Eine schematische Darstellung findet sich in Abbildung A16. Werden die Verpackungsschichten als isotrop und intern homogen angesehen, so kann die Diffusion vereinfacht als eindimensional betrachtet werden.

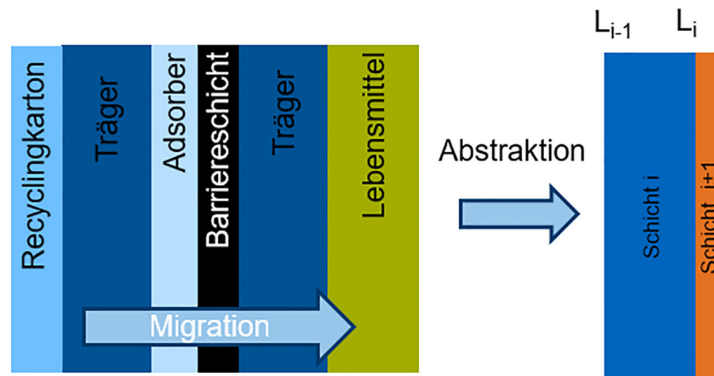


Abbildung A16: Darstellung des n-Schichten Migrationsmodells.

Die Materialparameter für Plastikverbundfolien sind häufig in der Literatur dokumentiert. Alternativ kann der Diffusionskoeffizient durch Permeationsexperimente bestimmt werden. Bei einem sogenannten Lag-Time-Experiment wird die Zeit bis zum Durchbruch einer Kontaminante durch einen Packstoff definierter Dicke gemessen. Die Lag-Time kann hierbei durch Auftragung der Menge an migrierter Kontaminante über die Zeit ermittelt werden. Der Schnittpunkt einer Geraden, die durch den linearen Teil der Permeationskurve gelegt wird, mit der Abszisse markiert die Lag-Time. Die Berechnung der Diffusionskoeffizienten durch die Lag-Time ist in Gleichung (A6) beschrieben (Crank, 1975).

$$D = \frac{l^2}{6 \cdot t_{lag}} \quad (A6)$$

l: Schichtdicke [m]
 t_{lag} : Lag-Time [s]

Sind alle Diffusionskoeffizienten und Verteilungskoeffizienten bekannt, kann die Simulation des Packstoffverbundes durchgeführt werden. Die Schichten sind gemäß ihrer Abfolge im Verbund aufgereiht und die entsprechenden Diffusionskoeffizienten den Domänen zugewiesen. Für die FEM werden die Domänen in einzelne Unterelemente geteilt (Meshing), anhand derer die Gleichungssysteme gelöst werden. Für verbesserte numerische Stabilität sollten die Elemente an benachbarten Schichtgrenzen ähnliche Größe aufweisen.

Der Stofftransport von einer Schicht in ihre benachbarten Schichten wird über eine Kontinuitätsbedingung beschrieben. Diese Beschreibung bewirkt, dass es zu keinem Stau von Kontaminanten an der Phasengrenze kommt und von der benachbarten Schicht genau so viel Kontaminante aufgenommen wird, wie von der ursprünglichen Schicht abgegeben wurde. Die Schichten sind dabei über ihre Verteilungskoeffizienten gekoppelt. Die funktionelle Form des Stofftransports über die Phasengrenze ist in Gleichung (A7) gegeben. Zusätzlich kann es noch notwendig sein, bei leichtflüchtigen Kontaminanten ein Ausdampfen an die Umwelt über eine Grenzschichtbedingung zu definieren.

$$F_{i+1} = K_{i,i+1} \cdot c_i - c_{i+1} \quad (A7)$$

$K_{i,i+1}$: Verteilungskoeffizient

Unter Verwendung eines solchen Modellsystems kann zeitaufgelöst die Migration durch die Verpackungsschichten in das Lebensmittel simuliert werden. Ein Beispiel für eine solche Simulation kann in Abbildung A17 betrachtet werden. Mit Hilfe dieser Simulationsgrundlage ist es möglich, eine detailliertere Aussage über die Gültigkeit der Mindesthaltbarkeitsdauer zu treffen, da die Migrationskinetik berücksichtigt wird.

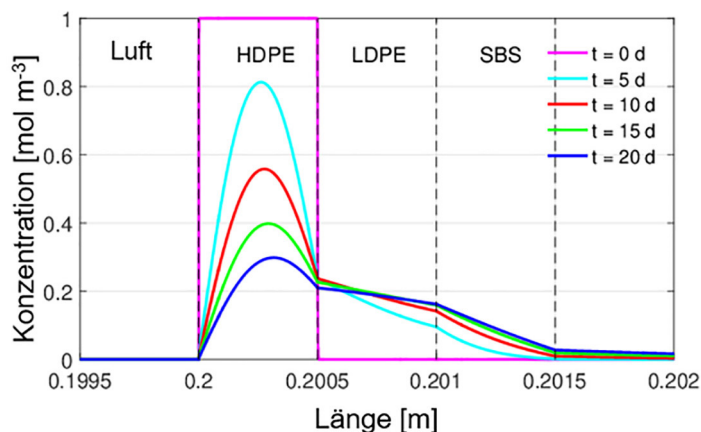


Abbildung A17: Zeit- und örtlich aufgelöste Simulation eines Migrationsprozesses durch einen Packstoffverbund. Links von der HDPE-Schicht wird die Kontaminante sofort durch die Luft abtransportiert.

Um Lagerung bei verschiedenen Temperaturen in das Modell zu integrieren, ist eine zusätzliche Korrelation der Diffusionskoeffizienten mit der Lagertemperatur notwendig. Die Verteilungskoeffizienten sind durch Temperaturänderungen wenig beeinflusst, weshalb ihre Korrelation mit Temperatur zur Vermeidung zusätzlicher Komplexität nicht in das Modell aufgenommen wurde. Brandsch hat im Zusammenhang mit der Temperatur und dem Molekulargewicht von Kontaminanten eine empirische Gleichung erstellt, die bereits in der Vergangenheit Verwendung für die Migration von Mineralölkomponenten fand (Brandsch et al., 2002). Gleichung (A8) kann verwendet werden, um den Einfluss von Molekülgröße und Temperatur auf den Diffusionskoeffizienten zu beschreiben. Der Materialparameter A_p ist für viele Packstoffe in der Literatur vorhanden.

$$D(T, M) = D_0 \cdot \exp\left(A_p - 0,1351 \cdot M^{\frac{2}{3}} + 0,003 \cdot M - \frac{10454}{T}\right) \quad (\text{A8})$$

- A_p : Materialparameter [dimensionslos]
- D_0 : Referenzdiffusionskoeffizient [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
- M : Molekulargewicht [Da]
- T : Temperatur [K]

Unter den gegebenen Annahmen von isotropen, homogenen Verpackungsschichten ist eine Modellierung der Migration durch die Verpackung möglich und wurde an Modellsystemen validiert. Diese Annahmen treffen jedoch in der Regel nicht auf das Lebensmittel zu. Lebensmittel besitzen häufig eine inhomogene, mehrphasige Struktur. Schokolade z. B. besteht aus einer kontinuierlichen Fettphase, in der Kakao- und Zuckerpartikel dispergiert sind. Diese verschiedenen Phasen besitzen individuelle Diffusionskoeffizienten und Verteilungskoeffizienten zueinander. Aufgrund dieses Gemisches wäre eine Berechnung auf der Mikroskala unter Verwendung einer Struktur notwendig, die dem Lebensmittel ähnelt. Diese strukturellen Informationen zu erhalten ist jedoch mit wesentlichem experimentellen Aufwand verbunden und Analysegeräten, die eventuell nicht zur Verfügung stehen.

Aus diesem Grund bietet es sich an, die Gemische über einen effektiven Diffusionskoeffizienten auszudrücken, der den Einfluss der Struktur widerspiegelt. Kann der Diffusionskoeffizient des Lebensmittels nicht mit ausreichender Genauigkeit festgestellt werden, wird die restliche Migrationskinetik wesentlich beeinflusst, da sich ein fehlerhafter lokaler Gradient im Lebensmittel ausbildet, der Auswirkung auf die Gesamtkinetik hat. Für die Berechnung der Migration von MOSH/MOAH wurde ein Werkzeug entwickelt, das die Eindringkinetik von MOSH/MOAH in Lebensmittel abbildet. Diese Eindringkinetik wird durch die Mikroskala der Lebensmittel bestimmt. Es wird ein Multiskalenansatz verfolgt: Das heißt, dass durch Rechnungen auf der Mikroskala effektive Stoffwerte bestimmt werden.

A5.3 Bestimmung effektiver Diffusionskoeffizienten

Zur Vorhersage der Diffusionskoeffizienten von der Feinstruktur werden die effektiven Diffusionskoeffizienten der einzelnen Phasen benötigt. Eine Möglichkeit, einen effektiven Diffusionskoeffizienten für ein Lebensmittel zu erhalten, ist die Durchführung kinetischer Migrationsexperimente durch das jeweilige Lebensmittel. Dabei wird der Fortschritt der Migrationsfront, die von einem dotierten Träger ausgeht, überwacht. Über die Regeln der Fick'schen Diffusion lässt sich eine Parameteroptimierung anhand des Konzentrationsprofils innerhalb des Lebensmittels durchführen. Das Ziel dieser Optimierung besteht in der Näherung eines Diffusionskoeffizienten, der die experimentell beobachteten Werte am besten darstellt.

Ein Beispiel für dieses Vorgehen beschreibt folgendes Experiment mit Zylindern aus Kakaobutter, die auf dotiertem Karton lagern. Die Zylinder wurden entlang der Migrationsrichtung in gleichmäßige Schichten zerteilt und der Fortschritt der Migrationsfront überprüft. Die Ergebnisse der Schätzung des Diffusionskoeffizienten können beispielhaft in Abbildung A18 gesehen werden.

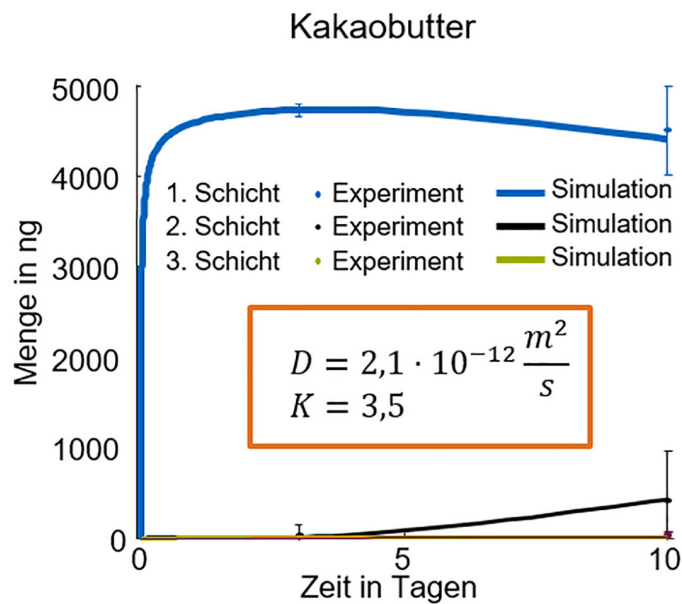


Abbildung A18: Konzentrationsprofil in Kakaobutter in Schichten zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten.

Dieses Vorgehen erlaubt die Schätzung von Diffusionskoeffizienten anhand von Migrationsexperimenten. Um diese Vorgehensweise realisieren zu können, sind jedoch nach wie vor wesentliche analytische und experimentelle Kompetenzen notwendig.

Zur numerischen Berechnung auf der Mikroskala wird zudem die Feinstruktur mittels Computertomographiemessungen bestimmt. Von dieser Struktur ausgehend können softwaretechnisch ähnliche künstliche Strukturen erzeugt und auf diesen Strukturen die Diffusionsgleichung gelöst werden, um einen effektiven Diffusionskoeffizienten zu erhalten. Dieser Arbeitsablauf ist automatisiert, um die notwendige große Anzahl an Rechnungen für die Parametervariation durchführen zu können. Als Ergebnis erhält man den Diffusionskoeffizienten für ähnliche Strukturen aber mit z. B. veränderter Porosität oder Blasendurchmesser.

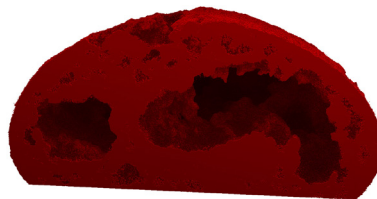


Abbildung A19: Schnitt durch eine CT-Aufnahme von einem Amarettinikeks

Die auf der Mikroskala berechneten effektiven Diffusionskoeffizienten können nicht mittels Literaturmodellen beschrieben werden, wie durch Vergleich der Modelle mit dem simulierten Werten gezeigt werden konnte. Für einen Teil der Werte konnte allerdings ein Modell aus der Literatur mit einer empirischen Korrelation modifiziert gute Ergebnisse erzielen. Für die restlichen Daten wurde anstelle des schon vorgestellten Ansatzes mittels Splines ein leistungsfähigeres hybrides künstliches neuronales Netz entworfen und mit Daten für sphärische Einschlüsse trainiert. Der Vergleich der auf der Mikroskala simulierten effektiven Diffusionskoeffizienten mit den durch schnelle Korrelationen berechneten Diffusionskoeffizienten ist nachfolgend dargestellt.

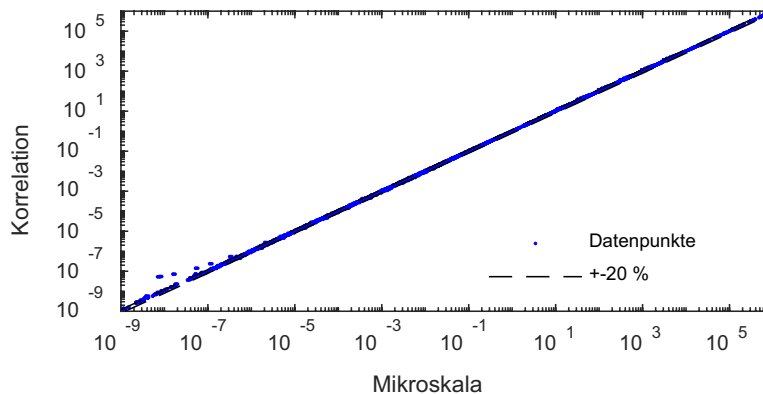


Abbildung A20: Durch Korrelation berechnete effektive Diffusionskoeffizienten über die durch Simulation auf der Mikroskala erhaltenen Werte.

A5.4 Ausblick

Die Vorhersage der MOH-Migration auf Basis grundlegender Experimente für einzelne Lebensmittel-/Packstoff-Kombinationen ist in der Lage, analytische Untersuchungen der Unternehmen in der Folge auf Messungen der Ausgangskontamination und stichprobenartige Überprüfungen der Modellierungsergebnisse zu beschränken. Durch die Modellierung der Transportprozesse auch im Lebensmittel wird die höchstmögliche Aussagekraft und Verlässlichkeit des Modells erreicht. Für die Überprüfung der Ergebnisse der Vorhersagemodelle sind sinnvolle gewählte Tests mit Simulanslebensmitteln notwendig. Die jeweilige Molekularmassenverteilung der MOSH und MOAH kann über die Retentionszeiten der n-Alkane aus den LC-GC-Chromatogrammen charakterisiert werden. Die Stoffgemische werden im Modell dann über aus den Chromatogrammen abgeleitete „Hüllkurven“ beschrieben.

Die Modellierung der Migration, wie sie für Kunststoffverpackungen schon 2001 als neues, alternatives Werkzeug für Konformitäts- und Qualitätssicherungsprüfungen in die europäische Gesetzgebung eingeführt wurde, lässt sich wie gezeigt im Bereich MOH nutzbringend anwenden. Sie schafft die Voraussetzung, den Untersuchungsaufwand der Unternehmen zu senken und gleichzeitig eine Verbesserung des Verbraucherschutzes zu erreichen. Die Kombination aus mathematischer Simulation und Experimenten zum Migrations-, Permeations- und Adsorptionsverhalten der Verbindungen hebt analytische Grenzen auf.

A6 Disclaimer

Dieser Leitfaden wurde durch das Fraunhofer IVV, Freising und den Lehrstuhl für Systemverfahrenstechnik, TU München, Freising im Rahmen des IGF-Projektes „Messung und Vorhersage der Migration von Mineralölkomponenten (MOH) aus Verpackungen in Lebensmittel als Beitrag zur Minimierung der Kontamination“ (AiF 19016 N) in Trägerschaft des Forschungskreises der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn, erstellt. Er wurde durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Folgende Unternehmen und Verbände waren an der Ausarbeitung der Leitlinien beteiligt:

ACTEGA Terra GmbH, Industriestraße 12, 31275 Lehrte

ADM Cocoa B.V., Koog aan de zaan, NL

Alfred Ritter GmbH & Co. KG Schokoladenfabrik, Alfred-Ritter-Straße 25, 71111 Waldenbuch

Amtcor Flexibles Singen GmbH, Alusingenplatz 1, 78224 Singen

August Storck KG, Paulinenweg 12, 33790 Halle (Westfalen)

Backaldrin Österreich GmbH, Kornspitzstraße 1, 4481 Asten/Österreich

Bahlsen GmbH & Co. KG, Podbielskistraße 9-11, 30163 Hannover

BASF AG, Carl-Bosch-Straße 38, 67056 Ludwigshafen

Bund für Lebensmittelrecht und Lebensmittelkunde e. V. (BLL), Claire-Waldoff-Straße 7, 10117 Berlin

Bundesverband der Deutschen Süßwarenindustrie e. V. (BDSI), Schumannstr. 4-6, 53113 Bonn

Cargill Cocoa and Chocolate, Eenhoornweg 12, 1531 ME Wormer/Niederlande

CAVONIC GmbH, Schelmenbühl 15, 78333 Stockach

Constantia Hueck Folien GmbH & Co KG, Pirkmühle 14-16, 92712 Pirk

Crespel & Deiters GmbH & Co. KG Weizenstärkefabrik, Groner Allee 78, 49479 Ibbenbüren

Deutscher Fruchthandelsverband e. V., Bergweg 6, 53225 Bonn

DMK Deutsches Milchkontor GmbH, Heidbergstrift 1, 17087 Altentreptow

Eisbär Eis GmbH, Eisbärstr. 1, 21641 Apensen

Fachverband Faltschachtel-Industrie e. V. (FFI), Kleine Hochstraße 8, 60313 Frankfurt

FPE – Flexible Packaging Europe – EAFA e. V. , Am Bonneshof 5, 40474 Düsseldorf

GALAB Laboratories GmbH, Am Schleusengraben 7, 21029 Hamburg

GfU Gesellschaft für Umweltchemie Analytik – Begutachtung – Forschung mbH, Schwanthalerstr. 32, 80336 München

Gutena Nahrungsmittel GmbH, Über dem Dieterstedter Bache 10, 99510 Apolda

H. & J. Brüggem KG, Gertrudenstraße 15, 23568 Lübeck

Hubergroup Deutschland GmbH, Feldkirchener Str. 15, 85551 Kirchheim b. München

Huhtamaki Flexibles Packaging Germany GmbH & Co. KG, Heinrich-Nicolaus-Straße 6, 87674 Ronsberg

Industrievereinigung für Lebensmitteltechnologie und Verpackung e. V. (IVLV), Giggenhauser Str. 35, 85354 Freising

Infopoint - Kakao und mehr. Christa Schuster-Salas, Ricarda Huch Str. 42, 72760 Reutlingen

Intersnack Group GmbH & Co. KG, Peter-Müller-Straße 3, 40468 Düsseldorf

Josef Bernbacher & Sohn GmbH & Co. KG, Lise-Meitner-Str. 5, 85662 Hohenbrunn

Lebensmittelchemisches Institut (LCI) des Bundesverbandes der Dt. Süßwarenindustrie e. V., Adamsstr. 52-54, 51063 Köln

Lieken Brot- und Backwaren GmbH, Auf'm Halskamp 11, 49681 Garrel

Lindt & Sprüngli International AG, Seestraße 204, 8802 Kilchberg/Schweiz

Lindt & Sprüngli GmbH, Süsterfeldstraße 130, 52072 Aachen

Lubeca Lübecker Marzipan-Fabrik v. Minden & Bruhns GmbH & Co. KG, Albert-Einsteinstr. 64, 23617 Stockelsdorf

Ludwig Weinrich GmbH & Co. KG, Diebrocker Straße 17, 32051 Herford

Mayr-Melnhof Karton Gesellschaft m. b. H., Wannersdorf 80, 8130 Frohnleiten/Österreich

Mestemacher GmbH, Am Anger 16, 33332 Gütersloh

Mineralölwirtschaftsverband e. V., Georgenstraße 25, 10117 Berlin

Mitteldt. Erfrischungsgetränke GmbH & Co.KG, Langendorfer Straße 23, 06667 Weißenfels

Moritz J. Weig GmbH & Co. KG, Polcherstraße 113, 56727 Mayen

Müller Service GmbH, Zollerstraße 7, 86850 Aretsried

Müller's Mühle GmbH, Am Stadthafen 42-50, 45881 Gelsenkirchen

Peter Kölln GmbH & Co. KGaA Köllnflockenwerke, Westerstr. 22-24, 25336 Elmshorn

Petro-Canada Europe Lubricants Ltd., Auf der Konn 12, 56753 Mertloch

Polifilm Extrusion GmbH, Köthener Straße 11, 06369 Südl. Anhalt, OT Weißandt-Götzau

ROWE MINERALÖLWERK GmbH, Im Langgawaan 101, 67547 Worms

Schwermer Dietrich Stiel GmbH, Königsberger Straße 30, 86825 Bad Wörishofen

SIG Combibloc GmbH, Rurstraße 58, 52441 Linnich

SQTS – Swiss Quality Testing Service, Grünaustraße 23, 8953 Dletikon/Schweiz

Südzucker AG Mannheim/Ochsenfurt, Wormser Str. 11, 67283 Obrigheim/Pfalz

The Lorenz Bahlsen Snack-World, GmbH & Co KG Germany, Rathenaustrasse 54, 63263 Neu-Isenburg

Treofan Germany GmbH & Co. KG, Am Prime Parc 17, 65479 Raunheim

Unilever Holding Deutschland GmbH, Knorrstraße 1, 74074 Heilbronn

UNITI - Mineralöltechnologie GmbH, Jägerstraße 6, 10117 Berlin

Verband der deutschen Getreideverarbeiter und Stärkehersteller e. V. (VDGS), Knesebeckstraße 74, 10623 Berlin

Verband der ölsaatenverarbeitenden Industrie in Deutschland e. V. (OVID), Am Weidendamm 1A, 10117 Berlin

Verband Schmierstoff-Industrie e. V., Süderstraße 73 a , 20097 Hamburg

Verband Deutscher Großbäckereien e. V., In den Diken 33, 40472 Düsseldorf

Wirtschaftsverband Papierverarbeitung e. V. (WPV), Hilpertstraße 22, 64295 Darmstadt

Zentis GmbH & Co., Jülicher Str. 177, 52070 Aachen

