

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie

# Ausmaß der Migration von Druckfarbenbestandteilen aus Verpackungsmaterialien in Lebensmittel

Ein Entscheidungshilfeprojekt  
des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz

Projektnummer: 09HS007  
Laufzeit: 18 Monate

Berichtszeitraum: 01.12.2009 - 29.05.2011

Vorgelegt von der Bietergemeinschaft  
Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Stuttgart  
Landesuntersuchungsanstalt für das Gesundheits- und Veterinärwesen Sachsen  
Technische Universität Dresden, Professur für Lebensmittelkunde und Bedarfsgegenstände  
Kantonales Labor Zürich



## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>ZIELE UND AUFGABENSTELLUNG DES PROJEKTES</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>PLANUNG UND ABLAUF DES PROJEKTES</b>	<b>3</b>
2.1	ALLGEMEINES	3
2.2	ABLAUF DES PROJEKTES	5
<b>3</b>	<b>WISSENSCHAFTLICHER UND TECHNISCHER STAND, AN DEM ANGEKNÜPFT WURDE</b>	<b>6</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAL UND METHODEN</b>	<b>7</b>
4.1	PROBENNAHME	7
4.1.1	<i>Einzelhandelsproben</i>	8
4.1.2	<i>Herstellerproben</i>	8
4.2	PROBENAUFARBEITUNG	9
4.2.1	<i>Verpackungen</i>	9
4.2.2	<i>Lebensmittel</i>	10
4.2.3	<i>Simulanzen</i>	11
4.3	SCHICHTAUFBAU	11
4.4	INSTRUMENTELLE ANALYTIK	12
4.4.1	<i>GC-MS und GC-Tof-MS</i>	12
4.4.2	<i>LC-MS/MS und LC-Tof-MS</i>	14
4.4.3	<i>HPLC-GC-FID (für MOSH-/MOAH-Bestimmung)</i>	18
<b>5</b>	<b>ERGEBNISSE</b>	<b>18</b>
5.1	PROBENNAHME	18
5.2	DRUCKFARBEN UND LACKE	22
5.3	UNTERSUCHUNGEN DER VERPACKUNGEN UND LEBENSMITTEL	24
5.3.1	<i>Kunststoff-/Kunststoffverbundfolien</i>	25
5.3.2	<i>Kunststoffbecher und Wursthüllen</i>	26
5.3.3	<i>Kartonverpackungen</i>	27
5.3.4	<i>Etiketten</i>	28
5.4	RISIKOABSCHÄTZUNG	28
5.4.1	<i>Fettsäureester/-amide</i>	28
5.4.2	<i>Weichmacher</i>	29
5.4.3	<i>MOSH/MOAH</i>	29
5.4.4	<i>Photoinitiatoren</i>	30
<b>6</b>	<b>VORAUSSICHTLICHER NUTZEN UND VERWERTBARKEIT DER ERGEBNISSE</b>	<b>31</b>
<b>7</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>33</b>
<b>8</b>	<b>SUMMARY</b>	<b>35</b>
<b>9</b>	<b>GEGENÜBERSTELLUNG DER GEPLANTEN ZU DEN ERREICHTEN ZIELEN</b>	<b>36</b>
<b>10</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>39</b>
<b>11</b>	<b>ANLAGEN</b>	<b>40</b>

## **1 Ziele und Aufgabenstellung des Projektes**

Die ITX-Krise hat seit September 2005 die Problematik der Migration von Druckfarbenbestandteilen aus Verpackungsmaterialien in Lebensmittel in den Fokus von Politik und Öffentlichkeit gerückt. Der im UV-Druck verwendete Photoinitiator ITX ist nur einer von vielen, bei der Bedruckung von Lebensmittelverpackungen eingesetzten Stoffen, die auf Lebensmittel übergehen können. Über die Anzahl und das Ausmaß migrierender Bestandteile von Druckfarben gibt es allerdings wenig konkrete und v.a. keine umfassenden Informationen. Derartige Informationen sind allerdings nötig, um einen evtl. Handlungsbedarf im Risikomanagement (Vollzugsmaßnahmen und/oder spezifische rechtliche Bestimmungen für Druckfarben) ableiten zu können.

Art. 3 Abs. 1 der Verordnung (EG) Nr. 1935/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 27. Oktober 2004 über Materialien und Gegenstände, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen, fordert, dass Verpackungsmaterialien für Lebensmittel nach guter Herstellungspraxis so hergestellt werden müssen, dass sie unter normalen oder vorhersehbaren Verwendungsbedingungen keine Bestandteile auf Lebensmittel in Mengen abgeben, die geeignet sind, die menschliche Gesundheit zu gefährden oder eine unvermeidbare Veränderung der Zusammensetzung der Lebensmittel herbeizuführen.

Um zu prüfen, ob dieser allgemeine rechtliche Grundsatz in Bezug auf Druckfarben eingehalten wird, galt es, eine Status-quo-Analyse (Bestandaufnahme) über Art und Menge des Übergangs von Druckfarbenbestandteilen aus Verpackungsmaterialien auf Lebensmittel durchzuführen. Des Weiteren sollte festgestellt werden, ob bestimmte Druckverfahren bzw. Druckfarben oder bestimmte Lebensmittel(-gruppen) hinsichtlich migrierender Stoffe besonders problematisch sind.

## **2 Planung und Ablauf des Projektes**

### **2.1 Allgemeines**

Zur Ermittlung des Migrationspotentials musste ein analytisches Screening von unterschiedlichen Lebensmittelverpackungen durchgeführt werden. Die Auswahl der Proben sollte insbesondere Verpackungen für Lebensmittel einbeziehen, die in größeren Mengen verzehrt werden, sowie Verpackungen, aus denen hohe Übergänge von Druckfarbenbestandteilen zu erwarten sind (z.B. solche ohne eingebaute Barriere). Dabei sollte die Probennahme sowohl Marktproben verpackter Lebensmittel als auch die Entnahme von Verpackungsmaterialien beim Hersteller (möglichst mit Angaben zur Spezifikation der eingesetzten Druckfarben) berücksichtigen. In Tabelle 1 sind die Lebensmittelgruppen/-kategorien bzw. Verpackungsarten gelistet, die im Rahmen des Projektes untersucht werden sollten.

Die Identifizierung von druckfarbenspezifischen Substanzen sollte auf der Grundlage der Extraktion der Verpackungsmaterialien mit geeigneten Lösungsmitteln erfolgen. Die Substanzen mussten dabei in geeigneter Weise von Matrixbestandteilen isoliert werden. Alle Substanzen, die unter Annahme des voll-

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie  
„Ausmaß der Migration von Druckfarbenbestandteilen aus Verpackungsmaterialien in Lebensmittel“

ständigen Übergangs zu mehr als 10 µg/kg auf die verpackten Lebensmittel übergehen können, mussten chemisch identifiziert werden.

Tabelle 1

Lebensmittelgruppe	Verpackungsart
Feine Backwaren	Papier- und Kunststoffverpackungen
Fertiggerichte für die Mikrowelle	Kunststoffschale (PET oder PP) mit Kunststoffolie verschlossen
Fertiggerichte, gefroren (z.B. Pizza, Fischprodukte)	Kartonverpackung, ggf. mit Innenbeutel
Fertigteige	Kunststofffolien
Fleisch- und Wursterzeugnisse	Kunststofftiefziehfolie
Frühstückscerealien, Müsli-/Schoko-/Energieriegel	Kunststofffolien, Kunststoffverbundverpackungen, Papier- und Kartonverpackungen, ggf. mit Innenbeutel
Kaffee und Kaffeezubereitungen (Instantpulver)	Kunststoffverbund- und Kartonverpackungen, ggf. mit Innenbeutel
Mehl, Getreideprodukte und Backmischungen	Papier- und Kartonverpackungen, ggf. mit Innenbeutel
Milchprodukte/-erzeugnisse (z.B. Joghurt, Sahne, Käse)	Kartonverbundverpackungen, Kunststoffbecher mit Verschlussfolie aus Kunststoff bzw. Aluminium oder Kunststofftiefziehfolie
Pulver für Süßspeisen (z.B. Pudding) und Getränpulver	Papierverpackungen, ggf. beschichtet
Säfte, alkoholfreie Erfrischungsgetränke	Karton-/Kunststoffverbundverpackungen
Säuglingsnahrung	Papier-/Kunststoff- und Kartonverpackungen, ggf. mit Innenbeutel
Schokolade und Konfekt	Kunststofffolien oder Kartonverpackungen
Snacks (Kartoffel- und Getreideprodukte)	Kunststofffolien
Speiseeis	Kunststoffolie, Kunststoffbecher, z.T. Verbundverpackungen
Süßwaren (Fruchtgummi, Weichkaramellen etc.)	Kunststofffolien

Die Migration sollte unter Verwendung von experimentellen Prüfansätzen (Migrationsprüfung, Quantifizierung in verpackten Lebensmitteln) ermittelt werden. Dabei sollten die durch Migration, Permeation, den Übergang über die Gasphase und die durch Set-off verursachten Stoffübergänge erfasst werden. Die Möglichkeit des Übergangs von Stoffen aus der Bedruckung von Sekundärverpackungen musste ebenfalls berücksichtigt werden.

Die erforderliche instrumentelle Analytik schloss GC-FID, HPLC-GC-FID, GC-MS, GC-MS/MS, LC-MS, LC-MS/MS sowie GC-MS-Tof und LC-MS-Tof ein.

Der Abschlussbericht beinhaltet außerdem eine Zusammenstellung der MS-Daten der identifizierten druckfarbenspezifischen Substanzen.

Die Gesamtprobenzahl war abhängig von den einzelnen Untersuchungen der Verpackungen und der ermittelten Substanzen mit relevantem Migrationspotential. Sollten in den Probenpackungen keine

druckfarbenspezifischen Substanzen mit relevantem Migrationpotential gefunden werden, hätten weitere Untersuchungen am Lebensmittel (verpacktes Lebensmittel vom Markt) bzw. im Migrationstest (nicht befülltes Packmittel) unterbleiben können. Bei der Ermittlung der zu erhebenden Probenzahl lies sich die Bietergemeinschaft von einer grob abgeschätzten Zahl von durchschnittlich 2-3 migrierfähigen Komponenten pro Probe leiten. Insofern hätten in dem Projekt bei dem zur Verfügung stehenden Budget 50 - 60 Proben untersucht werden können.

## 2.2 Ablauf des Projektes

Das Forschungsprojekt gliederte sich in mehrere Teile. An erster Stelle stand die Auswahl relevanter Lebensmittelfirmen und deren Verpackungszulieferer unter dem Gesichtspunkt der Marktrepräsentanz (ca. 20 Proben). Darauf aufbauend erfolgte die Bestandsaufnahme der eingesetzten Druckfarben und die analytische Ermittlung von potenziell migrierfähigen Komponenten in den Farben selbst. Durch die Entnahme der Druckfarbe direkt in den Druckereien war sichergestellt, dass Produkte mit hoher Marktrelevanz erfasst wurden. Der 3. Schritt bestand in der analytischen Bestimmung der im Verpackungsmaterial enthaltenen migrierfähigen Komponenten. Anschließend wurde eine worst-case-Kalkulation durchgeführt und diejenigen Stoffe in den jeweiligen Verpackungen identifiziert, die unter Annahme eines vollständigen Übergangs Konzentrationen von mehr als 10 µg/kg im Lebensmittel erreichen können. Als letzter Schritt fand die Analytik der Migratkomponenten im jeweiligen Lebensmittel selbst bzw. in offiziellen Lebensmittelsimulanzen statt.

Unabhängig davon erfolgte die Beprobung von verpackten Lebensmitteln aus dem Einzelhandel (ca. 30 Proben) und die Identifizierung der potentiell migrierfähigen Komponenten im Verpackungsmaterial sowie deren Quantifizierung im Lebensmittel (sofern möglich am Ende des Mindesthaltbarkeitsdatums). Zusätzlich wurde der Schichtaufbau der Verpackung und die Art der Druckfarbenbasis (z.B. Nitrocellulose oder Acrylate) ermittelt.

Aufbauend auf den ermittelten analytischen Daten erfolgte eine Risikoabschätzung unter Berücksichtigung der in der Literatur zur Verfügung stehenden toxikologischen Daten.

Für die Durchführung des Forschungsprojektes ergab sich nachfolgend dargestellter Zeitplan:

Zeitraum	Meilensteine
Monat 1-3	Auswahl von ca. 20 Firmen, die Lebensmittel der verschiedensten Kategorien abpacken und Beprobung der jeweiligen Verpackung sowie der frisch abgepackten Lebensmittel. Diese werden bis Ende des MHD bestimmungsgemäß gelagert. Erhebung von 30 Proben mit großer Repräsentanz für den deutschen Markt aus dem Einzelhandel. Auch diese werden bis Ende des MHD bestimmungsgemäß gelagert.
Monat 4-6	Bezug der jeweiligen Druckfarben und Lacke (ggf. Rezepturen). Analytische Untersuchung der Druckfarben und Lacke. Ermittlung des Schichtaufbaus der Verpackungen und der Druckfarbenbasis bei den Verpackungsproben aus dem Einzelhandel. Analytisches Screening der Verpackungsproben aus dem Einzelhandel auf Druckfarbenkomponenten.

Zeitraum	Meilensteine
Monat 7-13	Quantifizierung der potentiell migrierfähigen Bestandteile im Verpackungsmaterial.
Monat 14-17	Migrationsmodellierung in die einzelnen Lebensmittelkategorien, Analytik der Migratkomponenten im jeweiligen Lebensmittel bzw. Lebensmittelsimulanz.
Monat 18	Risikoabschätzung und Abschlussbericht

### 3 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an dem angeknüpft wurde

In Anbetracht der ca. 6.000 Stoffe, welche die Druckfarbenindustrie (EuPIA) als verwendete Ausgangsstoffe an das Schweizer BAG gemeldet hat, bestehen große Wissenslücken hinsichtlich der Art und Menge der auf Lebensmittel übergehenden Stoffe. Die verfügbaren wissenschaftlichen Publikationen behandeln schwerpunktmäßig Photoinitiatoren [1-2, 4-14, 17-19, 23-25]. Einige wenige Daten liegen darüber hinaus zum Übergang von Weichmachern [15], einem Fettsäureester [16] und flüchtigen Abbau- bzw. Reaktionsprodukten [3] vor. Von der Industrie (Printing Inks Joint Industry Task Force) sind zwar Untersuchungen durchgeführt worden; deren Ergebnisse wurden jedoch nur in allgemeiner Form, d.h. ohne konkrete qualitative und quantitative Angaben zum Stoffspektrum, mitgeteilt.

Im Januarheft 2010 der Zeitschrift „Food Additives and Contaminants“ wurde eine Studie aus Tschechien (Dupakova et al: Occurrence of extractable ink residuals in packaging materials used in the Czech Republic, Institute of Chemical Technology, Prague) veröffentlicht [20], die sich mit Rückständen von Druckfarbenbestandteilen in Lebensmittelverpackungen vom tschechischen Markt befasste. Hierbei wurden nach Lösemittelextraktion 50 Komponenten identifiziert, die nicht kovalent im Packmittel gebunden sind und deshalb auf Lebensmittel übergehen können. Da jedoch keine Migrationssimulation erfolgte, bleibt offen, inwieweit die nachgewiesenen Substanzen tatsächlich in relevanten Mengen zu migrieren vermögen. Grundlage der Substanzidentifizierung war ein GC-MS-Screening, verbunden mit Zuordnungen der Spektren anhand kommerzieller Datenbanken. Nachfolgend wurden z.T. Referenzsubstanzen bezogen oder anderweitig quantitative Aussagen zum Gehalt der Verbindung im Packmaterial getroffen. Verbindungen, die nicht GC-gängig sind sowie Verbindungen, die in den kommerziellen Datenbanken nicht erfasst sind, werden mit dieser Herangehensweise nicht erkannt.

Im Juliheft 2010 der Zeitschrift „Food Additives and Contaminants“ wurde eine Studie zum Übergang von UV-Druckfarbenerhaltstoffen auf Lebensmittel (Jung et al: Mass transfer ways of ultraviolet printing ink ingredients into foodstuffs) veröffentlicht [22]. Die Autoren untersuchten die verschiedenen Übergangswege der Photoinitiatoren Isopropylthioxanthon (ITX) und 2-Methyl-4'-(methylthio)-2-morpholinopropiophenon (MTMP) sowie des Aminsnergisten Ethyl-4-(dimethylamino)-benzoat (EDAB) von bedruckten Yoghurtbechern in Lebensmittel. Hierbei wurde sowohl die Permeation der Stoffe durch das Material des Yoghurtbechers hindurch als auch der Set-off und der Gasphasentransfer im Becherstapel nach der Bedruckung untersucht. Für die Stoffe ITX und EDAB wurde gezeigt, dass diese ausschließlich via Set-off auf Lebensmittel übergehen, für MTMP konnte kein Übergang nachgewiesen werden. Die Autoren schließen, dass es durchaus Photoinitiatoren gibt, die nicht auf Lebensmittel übergehen. Für ITX wurde

die Bestrahlungsintensität (Lampenalter) und die Lagerdauer im Stapel als wesentliche Stellschrauben zur Minimierung des Stoffübergangs abgeleitet.

Insgesamt wurde festgestellt, dass unter den Experimentalbedingungen 2-3 % der verfügbaren Menge von ITX und EDAB ins Yoghurt übergegangen sind.

Die Ergebnisse dieser Studie können im Projekt als Anhaltswerte verwendet werden, inwieweit eine Aussage zur Korrelation von absolut in der Verpackung gemessenen Stoffkonzentrationen mit einem Übergang ins reale (als Probe erhobene und bis zum Ende des MHD gelagerte) Yoghurt gemacht werden kann.

Fiselier et al. [21] fanden in Lebensmitteln in bedruckten Kartonverpackungen die Substanz Di-(2-Ethylhexyl)-Maleat (DEHM). DEHM ist eine Verunreinigung (die nicht umgesetzte Ausgangssubstanz) von Dioctylnatriumsulfosuccinat, das in Abdecklacken für bedruckte Kartonverpackungen eingesetzt wird. Die in den Lebensmitteln gefundenen Konzentrationen von über 1 mg/kg zeigten, dass auch Verunreinigungen von verwendeten Substanzen zu hohen Migrationen führen können.

## **4 Material und Methoden**

### **4.1 Probennahme**

Im Rahmen des Projektes wurden 32 Proben aus dem Einzelhandel und 25 Herstellerproben entnommen. Die Proben wurden aus den verschiedensten Lebensmittelgruppen ausgewählt.

Die insgesamt 57 Proben beinhalten einen breiten Querschnitt über die im Markt befindlichen bedruckten Verpackungsmaterialien/-arten: Papier, Karton (mit und ohne Innenbeutel), Kunststoff (Folien/Becher), Aluminium (Platinen) und Verbunde (Karton- bzw. Kunststoff-).

In Tabelle 2 sind die entnommenen Proben gegliedert nach den verschiedenen Lebensmittelgruppen sowie nach Hersteller- bzw. Einzelhandelsproben dargestellt.

Die Auswahl der Lebensmittel richtete sich zum einen nach der Verzehrsmenge. Dabei wurden Grundnahrungsmittel wie Getreideprodukte, Backwaren, Milchprodukte, sowie Fleisch- und Wurstzeugnisse in einer höheren Zahl beprobt als z. B. Fertigteige und Pulver für Süßspeisen. Zum anderen war die Art der Verpackung und deren Bedruckung zu berücksichtigen. Hierbei wurden Systeme wie Glasflaschen, Metalldosen und flexible Verpackungen mit Aluminiumbarrieren nicht berücksichtigt, da diese nach wissenschaftlicher Kenntnis eine absolute Barriere gegen die Migration von Druckfarbenerhaltstoffen darstellen.

Alle Proben wurden einzeln in Aluminiumfolie verpackt, um Querkontaminationen bei der Probennahme und im Labor zu vermeiden.

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie  
„Ausmaß der Migration von Druckfarbenbestandteilen aus Verpackungsmaterialien in Lebensmittel“

Tabelle 2

Lebensmittelgruppe	Probenzahl	Einzelhandelsprobe	Herstellerprobe
Feine Backwaren	6	3	3
Fertiggerichte für die Mikrowelle	1	0	1
Fertiggerichte, gefroren (z.B. Pizza, Fischprodukte)	3	0	3
Fertigteige	1	1	0
Fleisch- und Wurstzeugnisse	4	4	0
Frühstückscerealien, Müsli-/Schoko-/Energieriegel	4	3	1
Kaffee und Kaffeezubereitungen (Instantpulver)	3	1	2
Mehl, Getreideprodukte und Backmischungen	8	7	1
Milchprodukte/-erzeugnisse (z.B. Joghurt, Sahne, Käse)	8	5	3
Pulver für Süßspeisen (z.B. Pudding) und Getränkepulver	1	0	1
Säfte, alkoholfreie Erfrischungsgetränke	1	0	1
Schokolade und Konfekt	6	2	4
Snacks (Kartoffel- und Getreideprodukte)	3	3	0
Speiseeis	2	2	0
Streichfette	2	0	2
Süßwaren (Fruchtgummi, Weichkaramellen etc.)	2	0	2
Sonstiges	2	1	1
<b>Summe</b>	<b>57</b>	<b>32</b>	<b>25</b>

#### 4.1.1 Einzelhandelsproben

32 verpackte Lebensmittel wurden aus dem Einzelhandel entnommen. Jeweils ein Teil der Probe wurde zur Untersuchung der Verpackung verwendet, der andere in Aluminiumfolie verpackt und entsprechend den vorgeschriebenen Lagerbedingungen - sofern innerhalb des Projektzeitraums möglich - bis zum Ende des Mindesthaltbarkeits- bzw. Verbrauchsdatums gelagert. Am Ende des Mindesthaltbarkeits- bzw. Verbrauchsdatums wurde das Lebensmittel von der Verpackung getrennt, ggf. homogenisiert und sofern notwendig bis zur Analyse bei - 18 °C gelagert.

#### 4.1.2 Herstellerproben

Zum Projektbeginn wurden anhand eigener Kenntnisse und umfangreicher Recherchen die für das Forschungsvorhaben relevanten Firmen ausgewählt. Es sind im jeweiligen Segment sowohl große, namhafte Betriebe mit meist mehreren Produktionsstandorten in Deutschland und/oder Europa bzw. weltweit agierende Unternehmen und Marktführer als auch mittelständische, zumeist regional agierende Hersteller vertreten. Nischenanbieter wurden nicht berücksichtigt. Die Liste der beprobten Betriebe ist als Anlage 1 zu diesem Bericht beigefügt.



25 Proben wurden bei 14 verschiedenen Herstellern direkt aus dem laufenden Produktionsbetrieb entnommen. Bei den Lebensmittelabpackern (6) wurde sowohl die Verpackung als auch das verpackte Lebensmittel entnommen. Bei den Verpackungsherstellern (10) wurde jeweils die Verpackung und die für deren Herstellung verwendeten Druckfarben (z.T. auch die Lacke) erhoben. Nur in einigen Fällen konnte durch eine auf der Verpackung vorhandene Adressangabe oder Codierung des Packmittelherstellers das entsprechende verpackte Lebensmittel im Einzelhandel identifiziert und als Probe nacherhoben werden. Mit den verpackten Lebensmitteln wurde verfahren wie unter 4.1.1 beschrieben.

Bei der Entnahme der Herstellerproben wurde durch Einsicht der „Supporting documents“ vor Ort bzw. durch Anforderung dieser bei den Lieferanten das Druckverfahren, die Auftragsmenge der Druckfarbe, der Schichtaufbau der Verpackung und die Druckfarbenrezeptur (ggf. auch die Lackrezeptur) soweit möglich ermittelt.

## 4.2 Probenaufarbeitung

### 4.2.1 Verpackungen

Bei den verpackten Lebensmittelproben (überwiegend Einzelhandelsproben) wurde die Verpackung vom Lebensmittel getrennt und ggf. die Lebensmittelkontaktseite zur Entfernung von Lebensmittelresten mit Wasser grob gereinigt. Zur Identifizierung von Druckfarbenbestandteilen in den Verpackungen (Screening) wurde zunächst ca. 0,5 dm<sup>2</sup> Probenmaterial zur Analyse eingesetzt. Zur Bestimmung des Gehaltes eines Druckfarbenbestandteils in der Verpackung wurde jeweils eine ganze Verpackung (mind. jedoch 0,5 dm<sup>2</sup>) zur Probenaufarbeitung verwendet. Bei Kleinverpackungen wurden i.d.R. eine Mischprobe aus mehrere Verpackungen verwendet. Teilweise werden für eine Verpackung verschiedene Druckfarbenarten eingesetzt. Folglich können nur Teilbereiche der Verpackung bestimmte Druckfarbenbestandteile enthalten, was die Extraktion der kompletten Verpackung nötig macht. Vor der Extraktion wurde die Verpackung bzw. Verpackungsteile in ca. 0,5 x 0,5 cm große Stücke zerkleinert.

Folgende Aufbereitungsverfahren haben sich bewährt:

- Die zerkleinerte Verpackung wurde mit einem definierten Volumen Acetonitril 24 Stunden bei 70 °C im Schüttelwasserbad extrahiert (das Lösungsmittelvolumen variierte je nach Verpackungsgröße bzw. Probenmenge). Der Extrakt wurde abdekantiert und ggf. nach Filtration über einen Spritzenfilter für die Messung am LC-Tof-MS verwendet. Proben für die Messung am GC-Tof-MS wurden mit einem definierten Volumen Hexan 24 Stunden bei Raumtemperatur schüttelnd extrahiert (das Lösungsmittelvolumen variierte je nach Verpackungsgröße bzw. Probenmenge), der Extrakt wurde abdekantiert, über einen Spritzenfilter filtriert und vor der Messung mit deuteriertem Diisobutylphthalat (d<sub>4</sub>-DIBP) als internem Standard versetzt (10 µl d<sub>4</sub>-DIBP mit c = 0,5 mg/ml auf 1 ml Extrakt).
- Die zerkleinerte Verpackung wurde mit Acetonitril bzw. Hexafluoroisopropanol im Ultraschallbad extrahiert. Der Extraktionsüberstand wurde direkt zur GC-MS bzw. LC-MS/MS eingesetzt.

- Zur Bestimmung von MOSH/MOAH wurde 1 g zerkleinerter Karton bzw. 0,3 g zerkleinerter Kunststoffbeutel/-folie mit 10 ml Ethanol/Hexan (1:1 v/v) und 20 bzw. 10 µl internem Standard-Mix (Biphenyl mit c = 0,1 mg/ml, n-Tetradecan mit c = 0,3 mg/ml und 5- $\alpha$ -Cholestan mit c = 0,5 mg/ml) versetzt und anschließend 2 bzw. 24 Stunden bei Raumtemperatur extrahiert. 5 ml des Extraktes wurden mit 10 ml Wasser versetzt (Entfernung des Ethanols) und anschließend zentrifugiert. Die überstehende Hexanphase wurde mittels HPLC-GC-FID analysiert. Dieses Extraktionsverfahren ist darauf angelegt, die hochmolekularen Kohlenwasserstoffe aus Hotmelts und Wachsen zu diskriminieren. Sie werden von der GC nicht eluiert und belasten die Vorsäule.
- Zur Bestimmung der estergebundenen Acrylate wurde eine Probe zerkleinert und 1h im Ultraschallbad mit Dichlormethan (PP Becher) oder Isopropanol (Polystyrolbecher) extrahiert. Der Extrakt wurde eingeeengt, anschließend alkalisch hydrolysiert und die freigesetzte Acrylsäure mittels RP-HPLC-UVD analysiert.

#### 4.2.2 Lebensmittel

Die Lebensmittel wurden i.d.R. vor der Extraktion homogenisiert (Mühle, Mixer etc.). Um Matrixeffekte bei der Messung auszuschließen, erfolgte die Quantifizierungen der Druckfarbenbestandteile im Lebensmittel i.d.R. mittels Standard-Additionsverfahren (interne Matrixkalibration).

Für trockene bzw. fettarme Lebensmittel haben sich folgende Aufarbeitungsverfahren bewährt:

- 10,0 g +/- 0,1 g homogenisierte Probe wurden mit 20,0 ml Acetonitril 24 Stunden bei 70 °C im Schüttelwasserbad extrahiert. Der Extrakt wurde abdekantiert und ggf. nach Zentrifugation bzw. Filtration über einen Spritzenfilter direkt zur LC-MS/MS bzw. LC-Tof-MS-Messung eingesetzt.
- 5,00 g homogenisierte Probe wurden mit 10 ml Acetonitril eine Minute lang kräftig geschüttelt (trockene Lebensmittel wurden vorher rehydratisiert). Nach Zugabe von Magnesiumsulfat und Natriumchlorid wurde wiederum intensiv geschüttelt und anschließend 5 Minuten bei 3000 U/min zentrifugiert. Das Zentrifugat wurde direkt zur GC-MS bzw. LC-MS/MS-Messung eingesetzt (Aufarbeitung in Anlehnung an QuEChERS-Methode).
- 10 g +/- 0,01 g homogenisierte Probe wurde nach Zugabe von 5 µg d<sub>4</sub>-DIBP und 5 µg d<sub>4</sub>-DEHP (z.B. 50 µl eines Standard-Mix mit c = 0,1 mg/ml) mit Isohexan (so dass die Probe mit ausreichend Lösungsmittel bedeckt war) 1 Stunde bei Raumtemperatur schüttelnd extrahiert. Der Extrakt wurde auf 1 ml eingedampft und direkt zur GC-Tof-MS-Messung eingesetzt.

Für fetthaltige bzw. extraktreiche (z.B. Kaffee) Lebensmittel haben sich folgende Aufarbeitungsverfahren bewährt:

- 5,0 bzw. 2,0 g +/- 0,1 g homogenisierte Probe wurden mit 10 ml Acetonitril eine Minute lang kräftig geschüttelt. Anschließend wurde 4 g Magnesiumsulfat, 1 g Natriumchlorid, 1 g Trinatriumcitrat Dihydrat und 0,5 g Dinatriumhydrogencitrat Sesquihydrat zugegeben, sofort 1 Minute lang kräftig geschüttelt und anschließend 5 Minuten bei 3000 U/min zentrifugiert. Evt. vorhandenes Fett wurde 2 Stunden bei -18 °C ausgefroren und über einen Wattefilter abgetrennt. Der Extrakt wurde entweder direkt zur LC-MS/MS eingesetzt oder ggf. noch durch Zugabe von PSA (25 mg pro ml

Extrakt) und Magnesiumsulfat (150 mg pro ml Extrakt) bzw. Calciumchlorid (50 mg pro ml Extrakt) aufgereinigt (dispersive SPE) und anschließend 5 Minuten bei 3000 U/min zentrifugiert (Aufarbeitung in Anlehnung an QuEChERS-Methode).

- 5,00 g homogenisierte Probe wurde in 5 ml 0,1 M Citrat-Puffer gelöst (pH-Wert = 6) und mit 30 ml Acetonitril extrahiert. Der Extrakt wurde über eine Extrelutsäule (Elutionsmittel: tert.-Butylmethylether/Ethylacetat) aufgereinigt. Das Eluat anschließend zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 1 ml Acetonitril aufgenommen und direkt zur GC-MS bzw. LC-MS/MS-Messung eingesetzt.
- 10 g +/- 0,01 g homogenisierte Probe wurde nach Zugabe von 50 µg d<sub>4</sub>-DIBP und 50 µg d<sub>4</sub>-DEHP mit 10,0 ml Acetonitril eine Stunde bei Raumtemperatur schüttelnd extrahiert. Der Extrakt wurde nach Ausfrieren des Fettes (2 Stunden bei -18 °C, über Wattefilter abgetrennt) mittels GC-Tof-MS gemessen.

Zur Bestimmung von MOSH/MOAH wurde 20 g homogenisiertes Lebensmittel nach Zugabe von 30 ml dest. Hexan und 20 µl internem Standard-Mix über Nacht bei 25 °C extrahiert. Der Extrakt wurde direkt zur HPLC-GC-FID-Messung eingesetzt.

#### 4.2.3 Simulanzen

Bei Verpackungsproben, bei denen das verpackte Lebensmittel nicht erhoben werden konnte, bzw. Trinkbechern wurde der Übergang ins Lebensmittel mittels geeigneter Simulanzen (wie z.B. Ethanol/Wasser 50/50 v/v bzw. Tenax) simuliert. Die Kontaktbedingungen und die Art der Simulanzen wurde auf der Basis der amtlichen Untersuchungsverfahren nach § 64 LFGB, B 80.30 bzw. der Verordnung (EU) Nr. 10/2011 über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind mit Lebensmittel in Berührung zu kommen, ausgewählt.

Die Untersuchung des Tenax-Migrates erfolgte in Anlehnung an die DIN EN 14338 „Papier und Pappe vorgesehen für den Kontakt mit Lebensmitteln - Voraussetzungen für die Bestimmung des Übergangs von Papier und Pappe durch Anwendung von modifiziertem Polyphenylenoxiden als Simulanz“. Die flüssigen Lebensmittelsimulanzen wurden entweder direkt zur Messung eingesetzt oder vor der Messung durch Eindampfen aufkonzentriert bzw. über eine Festphasenextraktion aufgereinigt.

#### 4.3 Schichtaufbau

Von den vorliegenden Verpackungsproben wurden - sofern technisch möglich - Mikrotomschnitte angefertigt (Leica RM 2035 manuelles Rotationsmikrotom). Die Schnitte wurden lichtmikroskopisch untersucht (Meiji MX 4000L mit Digitalkamera dhs pixel-fox<sup>®</sup>) und die Schichtdicken mit Hilfe einer Software (Pixel-Fox<sup>®</sup> Vers. 4.01) bestimmt.

Die Identifizierung der Einzelschichten erfolgte mittels ATR-Infrarotspektroskopie (FTIR Perkin Elmer System 2000 mit ATR-Einheit Sens IR Technologies DuraSampl IR II) und einer Spektrendatenbank (Nicodom IR Polymer Advanced 5288 Spectra). Dazu wurden zunächst die Lebensmittelkontaktseite und

die dem Lebensmittel abgewandte Seite spektroskopisch untersucht. Bei Mehrschichtsystemen ( $n > 2$ ) wurden einzelne Schichten durch Lösungsmittel an- oder aufgelöst und die freigelegten Folien untersucht, bis alle mikroskopisch erkennbaren Schichten (Schichtdicken  $> 5\mu\text{m}$ ) identifiziert waren. Auf diese Weise konnte die Position der Druckschicht (auf oder innerhalb des Schichtsystems), teilweise die Art der Druckfarbe und des Decklacks (Nitrocellulose, Acrylat etc.) und auch der verwendete Klebertyp (bei Laminaten) bestimmt werden.

Durch die Kenntnis der Art der Druckfarbe kann auf die zu erwartenden migrierenden Substanzen geschlossen werden (z.B. Weichmacher in auf Nitrocellulose basierenden Druckfarben). Durch die Lage der Druckschicht im Verpackungsverbund kann die Art der Migration (Permeation, Abklatsch (Set-off)) bestimmt werden und deren Ausmaß (bei Vorhandensein von Migrationsbarrieren wie PET, PA, EVOH etc.) abgeschätzt werden.

## 4.4 Instrumentelle Analytik

Die Verpackungen wurden sowohl mittels GC-MS bzw. GC-Tof-MS als auch mittels HPLC-UVD, LC-MS/MS bzw. LC-Tof-MS untersucht. Je nach zu analysierendem Druckfarbenbestandteil erfolgte die Quantifizierung im Lebensmittel entweder mittels GC-MS, GC-Tof-MS, LC-MS/MS bzw. LC-Tof-MS. Die MOSH-/MOAH-Bestimmung in der Verpackung und im Lebensmittel wurde mittels HPLC-GC-FID durchgeführt.

### 4.4.1 GC-MS und GC-Tof-MS

Die Identifizierung der Druckfarbenbestandteile erfolgte anhand der Retentionszeiten und durch Vergleich des Probenspektrums mit dem Spektrum der Standardsubstanz.

Die GC- und MS-Bedingungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst. In Tabelle 4 sind die Quantifizierungs- und Qualifizierungsmassen der identifizierten Druckfarbenbestandteile mittels GC-MS bzw. GC-Tof-MS dargestellt. Die GC-Massenspektren der Vergleichssubstanzen zu den nachgewiesenen Druckfarbenbestandteilen in den Proben sind in Anlage 4 zum Abschlussbericht enthalten.

Tabelle 3

GC-MS
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Gerät:</b> Agilent 6890 GC (G1530N) mit Agilent 5973 MS (G2589A)</li> <li>• <b>Säule:</b> Phenomenex ZB5-ms (0,25 <math>\mu\text{m}</math> Filmdicke, 30 m x 0,25 mm)</li> <li>• <b>Injektionsvolumen:</b> 1 <math>\mu\text{l}</math></li> <li>• <b>GC-Säulentemperaturprogramm:</b> 15 <math>^{\circ}\text{C}/\text{min}</math> von 50 <math>^{\circ}\text{C}</math> (4 min) bis 200 <math>^{\circ}\text{C}</math> (4 min), 10 <math>^{\circ}\text{C}/\text{min}</math> bis 280 <math>^{\circ}\text{C}</math> (10 min), 30 <math>^{\circ}\text{C}/\text{min}</math> bis 320 <math>^{\circ}\text{C}</math> (10 min)</li> <li>• <b>Trägergas:</b> Helium</li> <li>• <b>Interface-Temperatur:</b> 280 <math>^{\circ}\text{C}</math></li> <li>• <b>Quellentemperatur:</b> 230 <math>^{\circ}\text{C}</math></li> </ul>

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie  
„Ausmaß der Migration von Druckfarbenbestandteilen aus Verpackungsmaterialien in Lebensmittel“

GC-Tof-MS
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Gerät:</b> Agilent 6890 GC mit Leco TOF-MS Pegasus III</li> <li>• <b>Säule:</b> SGE BPX5 (0,25 µm Filmdicke, 30 m x 0,25 mm)</li> <li>• <b>Injektionsvolumen:</b> 2 µl</li> <li>• <b>GC-Säulentemperaturprogramm:</b> 15 °C/min von 50 °C (4 min) bis 200 °C (4 min), 10 °C/min bis 280 °C (10 min), 30 °C/min bis 320 °C (10 min)</li> <li>• <b>Trägergas:</b> Wasserstoff</li> <li>• <b>Flussrate:</b> 2,1 ml/min</li> <li>• <b>Interface-Temperatur:</b> 280°C</li> <li>• <b>Quellentemperatur:</b> 220°C</li> <li>• <b>Scan-Bereich:</b> 50 - 500 m/z</li> </ul>

Tabelle 4

Substanz	CAS-Nummer	Quantifier	Qualifier 1	Qualifier 2
1-Chloro-4-propoxy-9H-thioxanthen-9-on (CPTX)	142770-42-1	304	262	264
1-Hydroxycyclohexylphenylketon	947-19-3	99	81	105
1-Phenyl-2-butanon	1007-32-5	148	91	57
1,2-Cyclohexandicarbonsäurediisononylester (DINCH)	166412-78-8	299	155	-
1,6-Hexandioldiacrylat	13048-33-4	55	67	82
2-(Dimethylamino) ethylbenzoat	2208-05-1	105	77	58
2-Ethylhexyl-4-(dimethylamino) benzoat	21245-02-3	277	165	148
2-Hydroxy-2-methylpropiofenon	7473-98-5	105	106	77
2-Hydroxy-4-(octyloxy) benzophenon	1843-05-6	326	213	214
2-Methyl-4'-(methylthio)-2-morpholinopropiofenon	71868-10-5	128	-	-
2-Isopropyl-9H-thioxanthen-9-on (ITX)	5495-84-1	239	254	-
2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon	24650-42-8	151	105	152
2,4-Diethyl-9H-thioxanthen-9-on (DETX)	82799-44-8	253	268	-
2,6-Di-tert.butyl-p-cresol (BHT)	128-37-0	205*	-	-
2,4,6-Trimethylbenzoesäure	480-63-7	164	146	119
4-Benzoyl-4'-methylidiphenylsulfid	83846-85-9	304	227	184
4-Benzoylbiphenyl (4-Phenylbenzophenon)	2128-93-0	258	181	152
4-Hydroxybenzophenon	1137-42-4	198	121	-
4-Methylbenzophenon	134-84-9	196	119	105
4-(4-Morpholinyl) benzaldehyd (Abbauprodukt zu Irgacure 379)	1204-86-0	191	133	132
Acetyltributylcitrat (ATBC)	70-90-7	259 (185*)	185	129
Benzophenon	119-61-9	182	105	77
Di-(2-ethylhexyl) adipat (DEHA)	110-23-1	259 (129*)	241	129
Di-(2-ethylhexyl) fumarat (DEHF)	141-02-6	211	12	70

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie  
„Ausmaß der Migration von Druckfarbenbestandteilen aus Verpackungsmaterialien in Lebensmittel“

Substanz	CAS-Nummer	Quantifier	Qualifier 1	Qualifier 2
Di-(2-ethylhexyl) maleat (DEHM)	142-16-5	229	117	100
Di-(2-ethylhexyl) sebacat (DOS)	122-62-3	297	185	112
Dibutylsebacat (DBS)	109-43-3	241	185	242
Erucamid	112-84-5	337 (59*)	320	72
Ethyl-(2,4,6-trimethylbenzoyl) phenylphosphinat	84434-11-7	147	-	-
Ethyl-4-dimethylaminobenzoat	10287-53-3	193	148	164
Isopropyllaurat	10233-13-3	200	183	201
Mesitylen-2-carbaldehyd	487-68-3	147	148	119
Methyl-2-benzoylbenzoat	606-28-0	240	163	209
3-Methyl-1,5-pentandiyl-acrylat	64194-22-5	55	67	82
N-Ethyl-p-toluensulfonamid	80-39-7	199	184	155
Oleamid	301-02-0	281 (59*)	72	-
Phenylglyoxylsäureethylester	1603-79-8	105	150	77
Phosphoric acid diphenyl-2-ethylhexylester	1241-94-7	251	362	363
Triacetin	102-76-1	145 (103*)	103	-

\* Quantifizierungsmasse am GC-Tof-MS

#### 4.4.2 LC-MS/MS und LC-Tof-MS

Die Identifizierung der Druckfarbenbestandteile erfolgte anhand der Retentionszeiten und durch Vergleich des Verhältnisses der Massenübergänge (pro Substanz mindestens 2 Massenübergänge detektiert) bzw. der genauen Masse mit den Standardsubstanzen. Die LC- und MS(/MS)-Bedingungen sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5

LC-MS/MS
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Gerät:</b> Agilent 1290 Infinity UHPLC mit 6460 QQQ bzw. Waters W2695 Alliance HPLC mit Micromass Quattro LC</li> <li>• <b>Säulen:</b> Waters Acquity UPLC BEH C18 1,7 µm 2,1x100mm bzw. Waters Atlantis dC18 3,0 µm 2,1x150mm</li> <li>• <b>Injektionsvolumen:</b> 5 bzw. 15 µl</li> <li>• <b>Mobile Phasen:</b> A: 5mM wässrige Ammoniumformiatlsg. + 0,1 % Ameisensäure bzw. 0,1 % Ameisensäure in H<sub>2</sub>O; B: 5mM methanolische Ammoniumformiatlsg. + 0,1 % Ameisensäure bzw. 0,1 % Ameisensäure in ACN</li> <li>• <b>Flüsse:</b> 0,3 bzw. 0,2 ml/min</li> <li>• <b>Säulentemperaturen:</b> 40 bzw. 30 °C</li> <li>• <b>Gradient (UHPLC):</b> 30 % B → 100 % B in 4 min</li> <li>• <b>Ionisation:</b> ESI positiv</li> <li>• <b>Scan-Typ:</b> MRM (Multiple Reaction Monitoring)</li> <li>• <b>Quellentemperaturen:</b> 250 bzw. 120 °C</li> <li>• <b>Kollisionsenergie/Fragmentorspannung:</b> optimiert für die jeweilige Substanz</li> </ul>

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie  
„Ausmaß der Migration von Druckfarbenbestandteilen aus Verpackungsmaterialien in Lebensmittel“

LC-ToF-MS
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Gerät:</b> Waters Acquity UPLC mit Bruker Q-ToF-MS</li> <li>• <b>Säule:</b> Phenomenex Luna 3 <math>\mu</math> C18(2) 100 A 2,0x150 mm</li> <li>• <b>Injektionsvolumen:</b> 5 <math>\mu</math>l</li> <li>• <b>Mobile Phase:</b> A: 5mM wässrige Ammoniumformiatlsg. + 0,1 % Ameisensäure bzw. H<sub>2</sub>O/ACN (95/5 v/v); B: 5mM methanolische Ammoniumformiatlsg. + 0,1 % Ameisensäure bzw. ACN</li> <li>• <b>Fluss:</b> 0,3 ml/min</li> <li>• <b>Säulentemperatur:</b> 25 °C</li> <li>• <b>Gradient:</b> 20 % B <math>\rightarrow</math> 100 % B in 12 min bzw. 0 % B <math>\rightarrow</math> 100 % B in 10 min</li> <li>• <b>Ionisation:</b> ESI positiv bzw. negativ</li> <li>• <b>Scan-Bereich:</b> 50 - 1000 m/z</li> <li>• <b>Kalibration:</b> mit Natriumformiat/-acetatlösung.; extern vor jeder Probenserie und zusätzlich intern am Anfang jedes Probenlaufes</li> </ul>

In Tabelle 6 bzw. Tabelle 7 sind die Massenübergänge bzw. exakten Massen der identifizierten Druckfarbenbestandteile mittels LC-MS/MS bzw. LC-ToF-MS dargestellt. Sofern nicht anders angegeben wurden die Substanzen im positiven Modus ionisiert.

Tabelle 6

Substanz	CAS-Nummer	Molare Masse	Massenübergänge
1-Chloro-4-propoxy-9H-thioxanthen-9-on (CPTX)	142770-42-1	304,8	305 $\rightarrow$ 228, 302 $\rightarrow$ 263
1-Hydroxycyclohexylphenylketon	947-19-3	204,27	205 $\rightarrow$ 105, 205 $\rightarrow$ 187, 205 $\rightarrow$ 51
1,6-Hexandioldiacrylat (HDDA)	13048-33-4	226,27	227 $\rightarrow$ 83, 227 $\rightarrow$ 155
2-Benzyl-2-(dimethylamino)-4-morpholino-butyrophenon	119313-12-1	366,5	367 $\rightarrow$ 176, 367 $\rightarrow$ 190
2-(Dimethylamino) ethylbenzoat	2208-05-1	193,26	194 $\rightarrow$ 72, 194 $\rightarrow$ 105
2-Ethylhexyl-4-(dimethylamino) benzoat	21245-02-3	277,41	278 $\rightarrow$ 151, 278 $\rightarrow$ 166
2-Hydroxy-2-methylpropiofenon	7473-98-5	164,2	165 $\rightarrow$ 91, 165 $\rightarrow$ 119
2-Hydroxy-4-(octyloxy) benzophenon	1843-05-6	326,43	327 $\rightarrow$ 137, 327 $\rightarrow$ 215
2-Isopropyl-9H-thioxanthen-9-on (ITX)	5495-84-1	254,4	255 $\rightarrow$ 184, 255 $\rightarrow$ 213
2-Methyl-4'-(methylthio)-2-morpholinopropiofenon	71868-10-5	279,4	280 $\rightarrow$ 88, 280 $\rightarrow$ 117
2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon	24650-42-8	256,3	225 $\rightarrow$ 105, 225 $\rightarrow$ 165, 225 $\rightarrow$ 197, 225 $\rightarrow$ 77
2,4-Diethyl-9H-thioxanthen-9-on (DETX)	82799-44-8	268,38	269 $\rightarrow$ 213, 269 $\rightarrow$ 241
2,4,6-Trimethylbenzoesäure	480-63-7	164,2	165 $\rightarrow$ 121, 165 $\rightarrow$ 105
4-Benzoyl-4'-methylidiphenylsulfid	83846-85-9	304,41	305 $\rightarrow$ 105, 305 $\rightarrow$ 227
4-Benzoylbiphenyl (4-Phenylbenzophenon)	2128-93-0	258,32	259 $\rightarrow$ 77, 259 $\rightarrow$ 105

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie  
„Ausmaß der Migration von Druckfarbenbestandteilen aus Verpackungsmaterialien in Lebensmittel“

Substanz	CAS- Nummer	Molare Masse	Massenübergänge
4-Hydroxybenzophenon	1137-42-4	198,22	199 → 105, 199 → 121
4-Methylbenzophenon	134-84-9	196,25	197 → 77, 197 → 91
4,4'-Bis(diethylamino) benzophenon	90-93-7	324,46	325 → 176, 325 → 133
4,4'-Bis(dimethylamino) benzophenon	90-94-8	268,36	269 → 148, 269 → 77
4-(4-Morpholinyl) benzaldehyd (Abbauprodukt zu Irgacure 379)	1204-86-0	191,23	192 → 120, 192 → 164
4-(4-Morpholinyl) benzoessäure (Abbauprodukt zu Irgacure 379)	7470-38-4	207,23	208 → 164, 208 → 120
alkoxylated pentaerythritol tetraacrylate	51728-26-8	-	609 → 537, 653 → 581
Benzophenon	119-61-9	182,22	183 → 77, 183 → 105
Di-(2-ethylhexyl) sebacat (DOS)	122-62-3	426,67	427 → 185, 427 → 315
Diester of carboxymethoxybenzophenone and polytetramethyleneglycol 250	515136-48-8	-	733 → 311, 661 → 311
Diester of carboxymethoxythioxanthone and polytetramethyleneglycol 250	813452-37-8	-	938 → 287, 793 → 287
Diphenyl-(2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphinoxid	75980-60-8	348,38	349 → 119, 349 → 147
Esacure 1001 M	272460-97-6	514	515 → 133, 515 → 139
ethoxyliertes Trimethylpropantriacylat	28961-43-5	-	495 → 99, 495 → 423
Ethyl-(2,4,6-trimethylbenzoyl) phenylphosphinat	84434-11-7	316,33	317 → 119, 317 → 147
Ethyl-4-dimethylaminobenzoat	10287-53-3	193,25	194 → 134, 194 → 151
Irgacure 127 (2-Hydroxy-1-(4-(4-(2-hydroxy-2-methylpropionyl)-benzyl)-phenyl)-2-methyl-1-propanon)	474510-57-1	340,41	341 → 295, 341 → 249, 341 → 91
Irgacure 379 (2-(4-Methylbenzyl)-2-(di-methylamino)-1-(4-morpholinophenyl)-1-butanon)	119344-86-4	380,52	381 → 190, 381 → 308, 381 → 105
Mesitylen-2-carbaldehyd	487-68-3	148,2	149 → 121, 149 → 105
Methyl-2-benzoylbenzoat	606-28-0	240,25	209 → 152, 241 → 209, 241 → 152
N-Ethyl-o-toluensulfonamid	1077-56-1	199,27	200 → 91, 200 → 155
N-Ethyl-p-toluensulfonamid	80-39-7	199,27	200 → 91, 200 → 155
N-Methyldiethanolamin (MDEA, PI-Synergist)	105-59-9	119,16	120 → 102, 120 → 58
Oleamid	301-02-0	281,48	282 → 97, 282 → 265
Pentaerythritol tetraoctanoat	3008-50-2	640,93	658 → 497, 658 → 57
Phenyl-bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphinoxid	162881-26-7	418,46	441 → 147, 482 → 441, 436 → 147, 436 → 119
Phosphoric acid diphenyl-2-ethylhexylester	1241-94-7	362,4	363 → 153, 363 → 251
propoxyliertes Glyceryltriacylat	52408-84-1	428,47	509 → 437, 509 → 365



Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie  
„Ausmaß der Migration von Druckfarbenbestandteilen aus Verpackungsmaterialien in Lebensmittel“

Tabelle 7

Substanz	CAS-Nummer	Molare Masse	Exakte Masse	Molekül
1,6-Hexandioldiacrylat (HDDA)	13048-33-4	226,27	227,12779	[M+H] <sup>+</sup>
2-[2-(2-Butoxyethoxy) ethoxy] ethanol	143-22-6	206,28	207,15909	[M+H] <sup>+</sup>
2-(4-Methylbenzyl)-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-1-butanon	119344-86-4	380,52	381,25366	[M+H] <sup>+</sup>
2-Benzyl-2-dimethylamino-4-morpholino butyrophenon	119313-12-1	366,5	367,23801	[M+H] <sup>+</sup>
2-Ethylhexylpalmitat	29806-73-3	368,64	369,37271	[M+H] <sup>+</sup>
2-Hydroxy-1-(4-(4-(2-hydroxy-2-methylpropionyl)benzyl)phenyl)-2-methyl-1-propanon	474510-57-1	340,41	341,17474	[M+H] <sup>+</sup>
3-Methyl-1,5-pentandioldiacrylat	64194-22-5	226,27	227,12779	[M+H] <sup>+</sup>
Acetyltributylcitrat (ATBC)	77-90-7	402,48	403,23265	[M+H] <sup>+</sup>
Di-(2-ethylhexyl) adipat (DEHA)	103-23-1	370,64	371,31559	[M+H] <sup>+</sup>
Di-(2-ethylhexyl) maleat (DEHM)	142-16-5	340,5	341,26864	[M+H] <sup>+</sup>
Di-(2-ethylhexyl) sebacat (DOS)	122-62-3	426,67	427,37819	[M+H] <sup>+</sup>
Diocylsulfosuccinat, Na-Salz	577-11-7	444,56	421,22545	[M-H] <sup>-</sup>
Diphenyl-(2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphinoxid	75980-60-8	348,38	349,13519	[M+H] <sup>+</sup>
Erucamid	112-84-5	337,58	338,34174	[M+H] <sup>+</sup>
Isopropyllaurat	10233-13-3	242,4	243,23186	[M+H] <sup>+</sup>
Methylinoleat	112-63-0	294,47	295,26316	[M+H] <sup>+</sup>
Methyloleat	13038-45-4	296,49	297,27881	[M+H] <sup>+</sup>
Methylstearat	112-61-8	298,51	299,29446	[M+H] <sup>+</sup>
N-Ethyl-o-toluensulfonamid	1077-56-1	199,27	200,07398	[M+H] <sup>+</sup>
N-Ethyl-p-toluensulfonamid	80-39-7	199,27	200,07398	[M+H] <sup>+</sup>
Octadecyl-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyl) propionat	2082-79-3	530,86	531,47717 548,50372	[M+H] <sup>+</sup> [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
Octoat, Co-Salz	136-52-7	345,34	143,10666	[M-H] <sup>-</sup>
Oleamid	301-02-0	281,48	282,27914	[M+H] <sup>+</sup>
Pentaerythritoltetraoctanoat	3008-50-2	640,93	658,52525	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
Phenyl-bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphinoxid	162881-26-7	418,46	419,17706	[M+H] <sup>+</sup>
Stearinsäureamid	124-26-5	283,49	284,29479	[M+H] <sup>+</sup>

#### 4.4.3 HPLC-GC-FID (für MOSH-/MOAH-Bestimmung)

Die HPLC-GC-Bedingungen sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8

LC-GC-FID
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Gerät:</b> Thermo Electron Trace GC Ultra mit Phoenix 40 Pumpe</li> <li>• <b>HPLC-Säule:</b> Silica gel 2 x 250 mm (Normalphase)</li> <li>• <b>Injektionsvolumen:</b> 5-90 µl</li> <li>• <b>Mobile Phase (HPLC):</b> A: Hexan; B: Dichlormethan</li> <li>• <b>Fluss:</b> 0,3 ml/min</li> <li>• <b>Gradient:</b> 0 % B → 30 % B in 2 min</li> <li>• <b>GC-Säule:</b> unbeschichtete Vorsäule (10 m x 0,53 mm rohes Fused silica) mit PS-255 beschichtete Trennsäule (0,13 µm Filmdicke, 10 m x 0,25 mm)</li> <li>• <b>GC-Säulentemperaturprogramm:</b> 20 °C/min von 55 bis 350 °C (Start: 5,5 min bzw. 7,5 nach der Injektion für MOSH bzw. MOAH)</li> <li>• <b>Trägergas:</b> Wasserstoff</li> </ul>

## 5 Ergebnisse

### 5.1 Probennahme

Die Vorgehensweise für Herstellerproben unterschied sich grundlegend von jener für Proben aus dem Einzelhandel. Hier stand zunächst eine Inspektion der Betriebe und Einsichtnahme in die vorhandenen QM-Unterlagen im Vordergrund. Da hierbei das CVUA Stuttgart und die LUA Dresden als behördliche Institutionen im Rahmen der amtlichen Lebensmittelüberwachung auftreten konnten, hatten sie auch das Recht auf Einsichtnahme in die gemäß VO (EG) Nr. 2023/2006 von den Betrieben verpflichtend zu erstellenden Unterlagen zur Guten Herstellerpraxis sowie in die Unterlagen, welche die Konformität nach § 10 Bedarfsgegenständeverordnung nachweisen. Ferner mussten die Betriebe im Rahmen der Rückverfolgbarkeits-Forderung von Artikel 17 der VO (EG) Nr. 1935/2004 den behördlichen Institutionen die Namen ihrer Lieferanten offen legen.

Die weitere Vorgehensweise ergab sich in Abhängigkeit der Stellung des besuchten Betriebs in der Lieferkette.

- Basierend auf den bei den Inspektionen von Verpackungsherstellern erhobenen Daten wurden die in ausgewählten Verpackungen verwendeten Druckfarben ermittelt, teilweise als Probe erhoben und versucht, die im Betrieb vorhandenen Daten zu den applizierten Auftragsmengen zu erhalten. Weiterhin wurden die eingesetzten Druckverfahren, Druckmaschinen und der Schichtaufbau der Verpackungen ermittelt. Wenn bereits auf Stufe der Vorlieferanten die Bedruckung stattfand, wurde durch Abfrage auf diesen Vorstufen versucht, Einsicht in die Druckfarbenrezepturen zu erlangen.

- Anhand der von den Herstellern erhaltenen Daten zu den Vorlieferanten wurden
  - a) im Falle von Betriebskontrollen bei Lebensmittelabpackern zunächst die Hersteller der Verpackungsmaterialien angeschrieben und um Spezifikationen zu den eingesetzten Druckfarben gebeten. Ferner wurde um Nennung der Druckfarbenlieferanten gebeten, woraufhin diese wiederum mit der Bitte um Offenlegung der einzelnen Druckfarbenrezepturen angeschrieben wurden.
  - b) Im Falle von Betriebskontrollen bei Verpackungsherstellern wurde versucht, die dort vorhandenen Druckfarbenspezifikationen zu erheben. Ferner wurden die Namen der Druckfarbenlieferanten erhoben, woraufhin diese wiederum mit der Bitte um Offenlegung der einzelnen Druckfarbenrezepturen angeschrieben wurden.
- Die Druckfarbainhaltsstoffe wurden anhand der vorgelegten Rezepturen auf ihr Migrationspotential hin bewertet.

Die Rückverfolgung der Verpackungsmaterialien und Ermittlung der Druckfarbenrezepturen gestaltete sich bei weitem aufwändiger als erwartet.

Um einen direkten Bezug der erhobenen Lebensmittelproben mit dem Packmittel herzustellen, war zunächst die jeweilige Liefercharge des Packmittels und dessen Lieferant zu ermitteln. Dies gelang in den Lebensmittelabpackerbetrieben aufgrund der rechtlich vorgeschriebenen Rückverfolgbarkeit relativ gut. Dabei ist die Tatsache zu berücksichtigen, dass sich ein Lebensmittelhersteller in der Regel nicht nur auf einen Lieferanten verlässt, sondern für das gleiche Produkt mehrere Verpackungslieferanten hat. Anhand einer Beprobung im Einzelhandel ließe sich demnach nicht auf den Packmittelhersteller oder gar auf den Druckfarbenlieferant schließen, zumal an der Verpackung in den meisten Fällen keine Adresse oder sonstige Codierung angebracht ist (was ja auch rechtlich nicht vorgeschrieben ist), die Rückschlüsse auf den Packmittellieferant zulässt.

Bei der Rückverfolgung vom Packmittellieferant zum Druckfarbenhersteller ergibt sich dasselbe Bild. Nur in wenigen Firmen wurde die Situation vorgefunden, dass es nur einen Lieferanten für Druckfarben gab. Meist werden ebenfalls aus strategischen und v.a. Kostengründen die Lieferanten je nach Marktgeschehen und Auftragslage gewechselt.

Ein weiteres Problem bei der Rückverfolgung vom Packmittelhersteller zum Druckfarbenlieferant besteht darin, dass die Packmittelhersteller Druckfarben nicht „lieferantenrein“ einkaufen. Dies bedeutet, dass z.B. für eine bunt bedruckte Verpackung die gelbe Farbe von Lieferant A, die blaue Farbe von Lieferant B und eine braune Sonderfarbe von Lieferant C eingekauft wurde. Hinzu kommt noch, dass in vielen Fällen (beim Faltschachteldruck prinzipiell immer) auf die Farbschicht noch eine Lackschicht zur Stabilisierung der Farbhaftung aufgetragen wird. Die Lacke können ebenfalls migrierfähige Komponenten enthalten und ggf. von dafür spezialisierten Herstellern stammen, die nicht zwangsläufig mit den Druckfarbenherstellern identisch sind. Durch diese breite Auffächerung der Lieferanten ergab sich ein deutlich erhöhter Kommunikationsaufwand und entsprechend zeitaufwendig bzw. unvollständig gestaltete sich die endgültige Einsichtnahme in die jeweiligen Druckfarbenrezepturen.

Bei der Bedruckung von Lebensmittelverpackungen ist eine chargengenaue Rückverfolgbarkeit der verwendeten Druckfarben rechtlich nicht vorgeschrieben. Im Falle von Rezepturänderungen kann es folglich dazu kommen, dass bei der Probenahme beim Verpackungshersteller bzw. Lebensmittelabpacker nicht eindeutig zugeordnet werden kann, ob noch die alten oder bereits die neuen Druckfarben verwendet wurden.

Bei Probenahmen in Herstellerbetrieben von Lebensmitteln wurden neben dem verpackten Lebensmittel (direkt aus der Verpackungslinie) auch die zur Verpackung verwendeten Packmittel erhoben. Druckfarben und Lacke konnten in diesen Betrieben erwartungsgemäß nicht erhoben werden. Deshalb wurde im Rahmen der Rückverfolgbarkeit in der Wertschöpfungskette der jeweilige Verpackungshersteller angeschrieben und um Übersendung der internen GMP-Dokumente gebeten. Größtenteils wurden ausschließlich Erklärungen der Lieferanten vorgelegt, teilweise aber auch komplette Migrationsanalysen von den kompletten Verpackungssystemen übermittelt. Nachdem die jeweiligen Farbenlieferanten bekannt waren, wurden diese ebenfalls angeschrieben und um Übermittlung der Rezeptur der für den jeweiligen Verpackungsdruck verwendeten Druckfarben gebeten.

Als schwierig und äußerst zeitintensiv erwies sich in einigen Fällen die Findung des jeweiligen Herstellers der Farbe (z.B. wenn vom Verpackungsmittelhersteller bereits bedruckte Vorprodukte zugekauft werden und / oder der Drucker im Ausland ansässig ist) sowie des zuständigen Ansprechpartners im Konzern. Wie es sich beim weiteren Verlauf der Anforderung von Unterlagen herausgestellt hat, stammten die meisten Druckfarbenhersteller letztendlich aus Deutschland und hatten dort auch Produktionswerke. Oft waren die Firmen aber auch in einen multinationalen Konzern eingebunden und hatten zwar Produktionswerke in Deutschland, die innerhalb des Projekts erhobene Druckfarbe wurde aber in Produktionsstätten im EU-Ausland (z. B. Spanien, Vereinigtes Königreich) hergestellt.

Deshalb war es schließlich nicht verwunderlich, dass es mehrfach vorkam, dass zwar die auf den Farbgebinden als Hersteller genannten Firmen angeschrieben wurden, aber die Schreiben keine Resonanz zeigten. Erst nach mehrfachen Kontaktaufnahmen (schriftlich, E-Mail, Telefonate) gelangte man zum zuständigen Sachbearbeiter, QM-Manager oder Verkaufsleiter innerhalb des Konzerns. Diese Ansprechpartner erwiesen sich aber allesamt als sehr kooperativ und nachdem der Erstkontakt hergestellt war, wurden sehr rasch die angeforderten Unterlagen bereitgestellt.

Die meisten der von den Herstellern angeforderten Rezepturen der Farbsysteme wurden den Projektnehmern vorgelegt. Die Kooperationsbereitschaft der Druckfarbenfirmen war insgesamt als hoch zu bewerten. Teilweise wurden sogar Besprechungen/Besichtigungen im jeweiligen Druckfarbenwerk angeboten und durchgeführt.

Als problematisch erwies sich aber die Ermittlung von Angaben zu Druckfarbenrezepturen und Druckprozessen, die in anderen europäischen Staaten durchgeführt wurden. Derartige Anfragen bedurften insgesamt erheblich längeren Rücklaufzeiten bzw. wurden gar nicht beantwortet. In einem Fall wurde keine Rezeptur übermittelt mit der Begründung, die Produktion der Farbserie sei eingestellt. Die zugehörige Farbe wurde gleichwohl aus der Druckerei des Anwenderbetriebes als Probe entnommen.

Besonders im Fall von Druckereien von Faltschachtelkartons war auffällig, dass diese sowohl Lebensmittelverpackungen als auch andere Verpackungen (z.B. für Kosmetika, Tiernahrung, Haushaltsgegen-

stände (Fön, Elektronikartikel, Rasierer usw.), Verkaufs-Trays, Six-packs etc.) oft sogar hintereinander auf der gleichen Druckmaschine bedrucken. Meist wird bei den Druckfarben dann zwischen „food“ (evtl. migrationsarm, aber teurer) und „non-food“-Qualitäten (billiger, aber mit migrierfähigen Komponenten) gewechselt, wobei i.d.R. eine gründliche Reinigung der Maschinen stattfindet. Eine Verschleppung von migrierfähigen Komponenten kann aber hierbei niemals vollständig ausgeschlossen werden. Dies wäre nur dann möglich, wenn vollkommen getrennte Produktionslinien gefahren werden und Lebensmittelverpackungen ausschließlich auf separaten Maschinen mit migrationsarmen Farben gedruckt würden. Eine weitere Möglichkeit zur Vermeidung von Mischbetrieb wäre die komplette Umstellung aller Druckfarben (auch für non-food Anwendungen) auf migrationsarme Systeme. Beide Möglichkeiten wurden aber zum Zeitpunkt der Probenerhebung im Frühjahr 2010 in der Branche aus wirtschaftlichen Gründen nicht praktiziert.

Bei den Probenahmen in den Herstellerbetrieben war bei den Marktführern und anderen namhaften Markenartiklern im Lebensmittelbereich i.d.R. eine große Sensibilität zum Thema Migration zu verzeichnen. Dies steht häufig im Gegensatz zu den oft klein- und mittelständisch strukturierten Herstellern von Lebensmittelverpackungen, bei denen eher wirtschaftliche Interessen im Vordergrund stehen und Migrationsrisiken wenig Beachtung fanden. Dies zeigten auch die im Rahmen des Projektes durchgeführten Betriebsbegehungen bei Betrieben, die von der 4-Methylbenzophenon-Problematik betroffen waren. Teilweise in Kenntnis der Migrationsproblematik der „klassischen“ mineralöhlhaltigen Bogenoffset Farben wurde trotzdem keine Umstellung auf mineralölfreie „low-migration“-Farben, die inzwischen von vielen Druckfarbenherstellern angeboten werden, durchgeführt. Als Argument wurde in allen Fällen die Kostenfrage aufgeführt, da low-migration-Farben einen höheren Preis hätten, der ihnen von den Abnehmer (also den Lebensmittelabpackern) nicht bezahlt würde. Beispielhaft in einem Betrieb durchgespielte Kalkulationen haben ergeben, dass sich der Preis der Verpackung um max. 1-2 Cent erhöht, bei einem Lebensmittel, das einen Verkaufspreis von 2- 3 € hat also max. eine Verteuerung von 1 % verursacht.

Ein namhafter, weltweit agierender Konzern hat für seine Zulieferer eine Vorgabe zur Verwendung von Druckfarben, bestehend aus bindenden Positivlisten für einzelne Druckfarbenbestandteile bzw. aus Ausschlusskriterien für andere Bestandteile, erarbeitet. Damit wird anteilig das Prinzip der Schweizer Druckfarbenregelung übernommen, jedoch ist die Stoffauswahl weitaus begrenzter und es erfolgt keine Angabe von Migrationsgrenzwerten sowie kein Bezug zu toxikologischen Daten. Diese Positivliste ist als Reaktion auf die nach wie vor unzureichende Transparenz innerhalb der Wertschöpfungskette zu sehen und soll u.a. Migrationsuntersuchungen in einem definierbaren Rahmen ermöglichen.

Obwohl sich dieser und weitere große Markenhersteller und Marktführer im Lebensmittelbereich grundsätzlich offensiv bemühen, die Migrationsproblematik in den Griff zu bekommen, wurden dennoch bei einigen Proben dieser Hersteller nicht rechtskonforme Stoffübergänge von Druckfarben festgestellt. Weitaus größer ist das Risiko derartiger Stoffübergänge jedoch im Bereich der kleinen und mittelständischen sowie auch ausländischer Lebensmittelhersteller bzw. -abpacker.

Bei den Probenahmen bei den Herstellern von Verpackungen fiel außerdem auf, dass diese von den Druckfarbenfirmen keine oder nur wenig präzise Angaben über potentiell migrierende Stoffe erhalten. Meist wurde darauf hingewiesen, dass sich die Farbe nicht für die Bedruckung von Flächen eignet, die direkt mit dem Lebensmittel in Berührung kommen oder es wurden Aussagen über SML-Stoffe, die in

der Kunststoffrichtlinie genannt sind, gemacht. Oft wurde hervorgehoben, dass die Farbe nur für Sekundärverpackungen geeignet ist. Der Packmittelhersteller wägt sich dann in Sicherheit, wenn er von seinem Kunden darauf aufmerksam gemacht wird, dass z. B. das zu verpackende Müsli in einem Beutel aus Polyethylen verpackt und die von ihm gelieferte Faltschachtel nur als Sekundärverpackung verwendet wird. Das Phänomen des Gasphasentransfers und die fehlende Barrierewirkung von Polyethylen war dabei in der Branche offensichtlich noch nicht im Bewusstsein verankert.

In einem Fall hatte ein Druckfarbenlieferant einen guten und eindringlichen Anwendungshinweis in sein Applikationsblatt aufgenommen. Er warnte vor der Anwendung seiner mineralöhlhaltigen Farbe bei Primärverpackungen und empfahl sie nur für Sekundärverpackungen mit PET- oder aluminiumbeschichtetem Innenbeutel. Gleichwohl wurde die Farbe zur Herstellung einer Verpackung mit Papierinnenbeutel eines Marktführers verwendet, der zudem noch mit dem Verpackungshersteller eine Spezifikation vereinbart hatte, die eine Anwendung mineralöhlhaltiger Farben ausschloss.

## 5.2 Druckfarben und Lacke

Insgesamt 10 bei den Verpackungsherstellern verwendeten Druckfarbenserien (mit verschiedenen Farbtönen, z.T. auch mit Lacken) wurden als Probe erhoben. Hierbei handelte es sich um die verschiedensten Druckfarbenarten, wie z.B. Flexodruckfarben, UV-Offsetdruckfarben, mineralöhlhaltige Druckfarben, fett- bzw. fettsäureesterbasierte Offsetdruckfarben und wasserbasierte Druckfarben. Dies zeigt, dass auf dem deutschen Markt zum Bedrucken von Lebensmittelverpackungen Druckfarben mit äußerst unterschiedlichem Migrationspotential und -risiko eingesetzt werden. Während konventionelle UV-Offsetdruckfarben und mineralöhlhaltige Druckfarben aufgrund der migrierfähigen, toxikologisch häufig nicht bzw. nur unzureichend bewerteten Photoinitiatoren und Mineralöle ein hohes Risiko darstellen, sind wasserbasierte, fett-/fettsäureesterbasierte Druckfarben und UV-Farben der neuen Generation (sog. migrationsarme Farben) aufgrund ihrer Bestandteile als i.d.R. eher unbedenklich einzustufen. Diese kommen entweder auch als natürliche Inhaltsstoffe in Lebensmittel vor oder sind häufig gemäß VO (EG) Nr. 10/2011 in Lebensmittelbedarfsgegenständen ohne Beschränkung bzw. mit verhältnismäßig hohem spezifischen Migrationslimit zugelassen. Zudem gehen multifunktionelle Fettsäureester, wie z.B. Pentaerythritoltetraoctanoat, aufgrund ihrer Molekülgröße und -struktur nicht oder nur in geringen Mengen in das Lebensmittel über.

Die Druckfarben bzw. Lacke wurden zur Ermittlung der migrierfähigen Stoffe bzw. Stoffgruppen und zum Abgleich mit den offengelegten Rezepturen mittels GC-ToF-MS und LC-ToF-MS analysiert. Diskrepanzen zwischen den Screeningergebnissen und den offengelegten Rezepturen konnten nicht festgestellt werden. In der nachfolgenden Tabelle 9 sind die migrierfähigen Stoffe bzw. Stoffgruppen angegeben.

Als wesentliches und die Druckfarbenbranche enorm beeinflussendes Ereignis ist das Ende der Übergangsfrist zum „Abschnitt: 6 Verpackungstinten“ der Verordnung des Eidgenössischen Departments des Inneren Nr. 817.023.21 am 1. April 2010 zu nennen. Die Verordnung war bereits Anfang des Jahres 2008 erlassen worden und hatte der Druckfarbenindustrie einen zweijährigen Übergangszeitraum eingeräumt, um ihre Rezepturen der neuen Schweizer Rechtslage anzupassen. Die Druckfarbenbranche muss sich nun erstmals in Europa einer spezifischen rechtlichen Regelung unterwerfen, die aber inner-

halb der Mitgliedsstaaten der EU nicht bindend ist, da die Schweiz Drittland ist. Andererseits setzt diese Verordnung Maßstäbe für die meist multinational agierende Druckfarbenindustrie, die es sich nicht leisten kann (oder will), für die diversen Absatzmärkte verschiedene Rezepturen zu entwickeln, um den Rechtsanforderungen zu genügen. Dies hatte natürlich auch Auswirkungen auf das Projekt, da bei den Probenahmen in den Betrieben zum damaligen Zeitpunkt Druckfarben angetroffen wurden, die teilweise kurze Zeit später durch andere Rezepturen ersetzt wurden. Die Proben, die innerhalb dieses Projekts gezogen wurden, können deshalb nur als repräsentativ für den Zeitpunkt der Probenahme angesehen werden. Inwieweit sich die Marktsituation seither verändert hat, lässt sich nur teilweise und nur für die Betriebe, von denen Aussagen zur weiteren Entwicklung getroffen wurden, sagen.

Tabelle 9

Stoffgruppe	Stoffe
Photoinitiatoren und Acrylate	Diphenyl-(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid, 2-Benzyl-2-dimethylamino-4-morpholino butyrophenon, 2-(4-Methylbenzyl)-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-1-butanon, 2-Hydroxy-1-(4-(4-(2-hydroxy-2-methylpropionyl)benzyl)phenyl)-2-methyl-1-propanon, Phenyl-bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid, 1-(4-[(4-Benzoylphenyl)thio]phenyl)-2-methyl-2-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-1-propan-1-on, 1,6-Hexandioldiacrylat, 3-Methyl-1,5-pentandioldiacrylat, Dipentaerythritolpentaacrylat
Weichmacher	Di-(2-ethylhexyl)adipat (DEHA), Acetyltributylcitrat (ATBC), Dioctylsebacat (DOS), N-Ethyl-o/p-toluensulfonamid (NETSA), ESBO
Fettsäureester	Methyloleat, Methylinoleat, Methylstearat, 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Ethylhexylstearat, Pentaerythritoltetraoctanoat, Isopropyllaurat
Fettsäureamide	Oleamid, Erucaamid, Stearinsäureamid
Mineralöle	Aliphatische u. aromatische Kohlenwasserstoffe mit einem Molekularmassenbereich von C13-C25
Konservierungsstoffe	2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol, Methylisothiazolinon (MIT), Methylchlorisothiazolinon (CIT), Benzisothiazolinon (BIT)
Antioxidationsmittel	2,6-Di-tert.butyl-p-cresol (BHT), tert.-Butylhydrochinon, Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl)-4-hydroxypropionat
Co-/Mn-Salze	Mangan-bis-(2-ethylhexanoat), Cobalt-bis-(2-ethylhexanoat)
Sonstige	2-[2-(2-Butoxyethoxy)ethoxy]ethanol, Methoxypropoxyethanol, Dioctylnatriumsulfosuccinat, Di-(2-ethylhexyl)maleat (DEHM)

Auch die Nachwirkungen der Funde von 4-Methylbenzophenon in Müsli und die Diskussion um Mineralölübergänge aus Verpackungen in Lebensmittel haben die Branche stark beeinflusst. Im Bereich Faltschachtelverpackungen waren daher deutliche und sehr dynamische Umstellungsbemühungen der Industrie zu verzeichnen. Hierbei werden zunehmend sogenannte „low-migration“-Farben im Offsetbereich eingesetzt, die die mineralölhaltigen Farben ersetzen. Gleichwohl wurden in einigen Betrieben zum Zeitpunkt der Probenahme noch mineralölhaltige Farben verwendet. Wiederholt wurden Konstellationen vorgefunden, dass Betriebe migrationsarme Farben, geruchsarme Farben und konventionelle Farben

nebeneinander einsetzen, wobei sich die Farbauswahl nicht risiko- bzw. migrationsorientiert darstellt, sondern basierend auf ökonomischen Aspekten mit dem Kunden vereinbart wird.

Im Bereich UV-Druckfarben waren ebenfalls dynamische Veränderungen im Markt erkennbar. Es war auffällig, dass gleiche, aber im Abstand von einigen Wochen beprobte, UV-bedruckte Produkte wiederholt eine veränderte Zusammensetzung der verwendeten Farben aufwiesen. Offensichtlich herrschte in diesem Marktsegment zum Zeitpunkt der Probenerhebung eine bemerkenswert hohe Dynamik.

Allgemein wurde außerdem festgestellt, dass sich Formulierungen von Druckfarben häufig innerhalb kurzer Zeiträume verändern, ohne dass der Kunde dies in allen Fällen bemerkt. Es ist ein Trend zur Verwendung mehrerer verschiedener Substanzen anstelle einer einzigen mit gleicher technologischer Wirkung zu erkennen (wie z.B. Photoinitiatoren), um derart Limitierungen von Einzelsubstanzen besser einhalten zu können. Des Weiteren werden auch Druckfarben von verschiedenen Herstellern für eine Verpackung verwendet, so dass verschiedene Substanzen mit gleicher technologischer Wirkung auf einer Verpackung nachweisbar sind.

### 5.3 Untersuchungen der Verpackungen und Lebensmittel

Die erhobenen Verpackungen, insbesondere von Einzelhandelsproben, wurden zunächst charakterisiert und zur Ermittlung druckfarbenspezifischer Substanzen mittels Screeningverfahren analysiert. Die Identifizierung des Schichtaufbaus der Verpackung (FTIR-Spektroskopie, nasschemische Analysen), insbesondere der Lage der Druckschicht, und die Identifizierung der Art der Farbbasis (z.B. Nitrocellulose- oder Acrylatbasis) ermöglichte erste Hinweise auf die Art der migrierfähigen Komponenten (z.B. Weichmacher oder Photoinitiatoren und andere niedermolekulare Verbindungen), deren Ausmaß (bei Vorhandensein von Migrationsbarrieren wie PET, PA, EVOH etc.) und die Art der Migration (Permeation, Abklatsch (Set-off)). Der Schichtaufbau der einzelnen Verpackungen ist in Anlage 2 und 3 zum Abschlussbericht, die Art der Farbbasis in Anlage 3 Spalte 8 zum Abschlussbericht zu finden. Bei einigen Kartonverpackungen konnte aufgrund der Stärke des Kartons kein sauberer Mikrotomschnitt erzielt werden.

Im Rahmen des analytischen Screenings sowie der Auswertung der Druckfarbenrezepturen und der Auftragsmengen konnten niedermolekulare Stoffe (< 1000 Da), wie z.B. Photoinitiatoren, Mineralöle, Weichmacher, Acrylate und Fettsäureamide/-ester als potentielle Migranten identifiziert werden. Die in der Verpackung nachgewiesenen und quantifizierten Stoffe sind in Anlage 3 Spalte 9 zum Abschlussbericht bei den jeweiligen Proben aufgeführt. Bei Anwendung eines worst-case-Szenarios wurde errechnet, dass es bei vielen Proben zu Stoffübergängen in die verpackten Lebensmittel oberhalb 10 µg/kg kommen kann. Die quantifizierten Stoffe im Lebensmittel sind Anlage 3 Spalte 10 zum Abschlussbericht zu entnehmen.

Die Ergebnisse des Schichtaufbaus und der Screeninganalysen zeigen warengruppenspezifische Unterschiede hinsichtlich der Bedruckung.



### 5.3.1 Kunststoff-/Kunststoffverbundfolien

Kunststoffverpackungen von Süßwaren, Snacks u.ä. Produkten sind überwiegend unter Verwendung von Flexo- oder Tiefdruck hergestellt, migrierfähige Verbindungen der Druckschicht sind i.d.R. Weichmacher.

Im Zuge einer amtlichen Beanstandung im Sommer 2009 wegen eines zu diesem Zeitpunkt toxikologisch nicht abgesicherten Übergangs von NETSA (N-Ethyl-p-toluen-sulfonamid) wurde seitens der Druckfarbenindustrie und insbesondere seitens der betroffenen Firma sowie des Verbandes mehrfach nachdrücklich versichert, dass NETSA auf dem deutschen Markt nicht verwendet wird und im in Rede stehenden Fall versehentlich und einmalig verwendet worden sei. Diese Versicherung erfolgte in Fachgesprächen mit dem Verband, gegenüber den zuständigen Lebensmittelüberwachungsbehörden im Beanstandungsfall, gegenüber der TU Dresden im Rahmen von Forschungsk Kooperationen sowie auch gegenüber der deutschen Lebensmittel-Wirtschaft (u.a. Gesprächskreis beim BLL, 11.11.2009).

Erst im April 2010 wurde NETSA aufgrund neu vorgelegter Daten durch das BfR bewertet und ab diesem Zeitpunkt ist eine Migration oberhalb 10 ppb bis max. 5000 ppb seitens der Risikobewertung akzeptiert.

Basierend auf den aktuell vorliegenden Rezepturen sowie den im Projekt erhobenen Proben muss festgestellt werden, dass die o.g. Versicherung der Industrie in keiner Weise glaubhaft war. NETSA wurde weit verbreitet eingesetzt, auch in Kenntnis mangelnder Daten zur Toxizität und eines hohen Migrationspotentials sowie ausgesprochener Beanstandungen durch die Lebensmittelüberwachung. Da das Thema breit diskutiert wurde, muss von einer Kenntnis der Problematik aller Beteiligten ausgegangen werden. Insofern war der Wille zur Vermeidung der Migration unbewerteter Substanzen seitens der Industrie nicht immer als glaubhaft zu bezeichnen. Teilweise herrschte aber auch schlicht mangelnde Fachkenntnis und Problembewusstsein vor. Ein Druckfarbenhersteller wurde mit den Funden von NETSA in einer Druckfarbe für Kunststofffolien, die für Süßwaren eingesetzt werden, konfrontiert. Seine Einlassung bestand darin, dass NETSA in der Rezeptur nicht enthalten ist und daher auch nicht verwendet werden würde. In der auf Nachfrage übermittelten Rezeptur war ein „Sulfonamidweichmacher“ enthalten. Der schlichte Vergleich der CAS-Nummern führte zum Ergebnis, dass es sich bei diesem Weichmacher um NETSA handelte.

Bei einer Kunststoffolie für Schokolade konnten neben den im Tiefdruck häufig eingesetzten Weichmachern Di-(2-ethylhexyl)adipat (DEHA) und Acetyltributylcitrat (ATBC) auch n-Alkane (C16-C24) nachgewiesen werden. Letztere stammten nicht aus der Druckfarbe selbst, sondern aus dem verwendeten Lack, der zur Stabilisierung der Druckschicht (Abrieb) aufgebracht wurde und Kohlenwasserstoffe als Lösemittel enthielt. Aufgrund fehlender Barrierschicht und Rollenlagerung der Kunststoffolie vor dem Abpacken konnten diese zu einem nicht unerheblichen Anteil (> 9 mg/kg) in der Schokolade nachgewiesen werden (Übergang durch set-off). Der Lebensmittelabpacker konnte eine Unbedenklichkeitsbescheinigung für die bedruckte Kunststoffolie vorlegen, in der der Folienhersteller und Druckfarbenhersteller versichern, dass die eingesetzten Rohstoffe sorgfältig ausgewählt wurden und somit für Lebensmittelverpackungen bzw. zur Bedruckung solcher geeignet sind. Auch dies ist ein Beispiel für mangelndes Problembewusstsein und ungenügende Transparenz in der Wertschöpfungskette, wobei dem Le-

Lebensmittelabpacker letztendlich die Verantwortung zugeschoben wird, ohne dass dieser die Rechtskonformität der Packmittel auch effektiv überprüfen könnte. Eine Probe Reiswaffel in einer Kunststoffolie, die mit UV-Farben bedruckt wurde, fiel aufgrund ihrer hohen Gehalte an mehreren Photoinitiatoren auf. Der Übergang erfolgte allein durch Set-off, da aufgrund der alubedampften Innenfolie eine Migration ausgeschlossen werden kann.

### 5.3.2 Kunststoffbecher und Wursthüllen

Bei Kunststoffbechern für z.B. Milchprodukte, Frischkäse und z.T. auch bei Kunststoffwursthüllen wird häufig UV-Druck eingesetzt. Entsprechend sind Acrylate und Photoinitiatoren in der bedruckten Verpackung nachweisbar.

Von 3 untersuchten Wurstproben in Kunstdärmen wiesen alle 3 Lebensmittel eine erhebliche Kontamination mit Photoinitiatoren auf. Dies mag ursächlich auf das heiß eingefüllte Wurstbrät zurückzuführen sein, welches die Migration offensichtlich stark befördert. Bei den Kunstdärmen handelt es sich jeweils um sehr komplex aufgebaute und aus 5 Schichten zusammengesetzte Materialien (Verbunde aus PA und PE). Da Set-off von den Herstellern aufgrund der Produktionsweise ausgeschlossen wird, ist hier von einer ggf. temperaturabhängigen (Heißabfüllung) Permeation auszugehen und folglich PA (wie PE) für solche Anwendungsfälle keine geeignete Barriere. Aufgrund der Tatsache, dass sämtliche geprüften Proben auffällig waren, mag hier ggf. eine besondere Problemlage vorliegen. Es empfiehlt sich daher die Untersuchung weiterer Produkte aus dieser Warengruppe.

Im Zusammenhang mit den in den Wurstproben festgestellten Ergebnissen wurden darüber hinaus wiederholt Prüfberichte von anerkannten Handelslaboratorien vorgelegt, die eine besorgniserregende Tendenz der bewussten Unterschätzung der Migrationsvorgänge erkennen ließen (z.T. ausschließliche Prüfung mit dem Simulanz Wasser, Anwendung nicht gesicherter Korrekturfaktoren usw.).

Der Photoinitiator ITX war durch die Krise in 2005 in den öffentlichen Fokus geraten und wurde seinerzeit kurzfristig durch DETX ersetzt. Nachdem die amtliche Lebensmittelüberwachung die toxikologisch völlig unbewertete Substanz DETX anschließend in relevanten Konzentrationen in Lebensmitteln nachgewiesen hatte, wurde diese nach Auskunft der Industrie ebenfalls nicht mehr verwendet und sollte durch nicht migrierende polymere Photoinitiatoren ersetzt werden. Dass diese freiwillige Verwendungsbeschränkung nicht immer beachtet wurde, zeigen die Ergebnisse dieses Projekts (s. Anlage 3).

Offensichtlich wurde im UV-Druck bisher keine Umstellung auf die überwiegende oder ausschließliche Verwendung von polymeren Photoinitiatoren vorgenommen. Die auf dem Markt vorhandenen und im Rahmen des Projektes erhobenen „low-migration“ UV-Druckfarbenformulierungen setzen primär auf nicht flüchtige Photoinitiatoren (kein Gasphasentransfer, aber auch dem verbreiteten 10 ppb-Screening mit GC/MS nicht zugänglich; Set-off findet nach wie vor statt). Somit ist es auch nicht verwunderlich, dass im Rahmen des Projektes auf zahlreichen Lebensmittelverpackungen und teilweise auch in den entsprechenden Lebensmitteln niedermolekulare Photoinitiatoren nachgewiesen wurden.

Die Untersuchungen der Kunststoffbecher haben weiterhin gezeigt, dass auch aus ausgehärteten Acrylat-Schichten noch niedermolekulare Acrylsäureester wie 1,6-Hexandioldiacrylat (HDDA) extrahierbar sind. Ausgewählte Becher mit UV-Aufdruck wurden extrahiert und der Gesamtgehalt

esteregebundener Acrylsäure bestimmt. Als spezifischer Acrylsäureester war HDDA auch auf der unbedruckten Innenseite von UV-bedruckten Bechern nachweisbar (Set-off). Zudem konnte ein Übergang von HDDA in das Simulanzlösemittel (50 % Ethanol) nachgewiesen werden.

Im Rahmen des Projektes wurde festgestellt, dass farbig bedruckte Trinkbecher überwiegend unter Anwendung von UV-Druck hergestellt werden. Die dabei verwendeten Rezepturen entsprechen häufig denen der Jahre 2005 und 2006. Low-migration-Farben werden für diese Produktgruppe kaum eingesetzt. Migrationsstudien ergaben ein relevantes Migrationspotenzial auch gegenüber Getränken geringer Lipophilie. Aufgrund des Mundschleimhautkontaktes ist auch die Bedruckung des Trinkrandbereiches als problematisch anzusehen. Ein potenzieller Übergang von Druckfarbenbestandteilen im Trinkrandbereich auf die Mundschleimhaut konnte in einem exemplarischen Versuch nachgewiesen werden.

### 5.3.3 Kartonverpackungen

Im Kartondruck dominieren Bogenoffsetfarben. Die migrierfähigen Komponenten stammen dabei aus den zur Lösung der Harze eingesetzten schwerflüchtigen Lösungsmitteln. Obwohl zum Zeitpunkt der Beprobung fett- und fettsäureesterbasierte Druckfarben verfügbar waren und auch in diversen Betrieben zum Einsatz kamen, wurden aber auch mineralöhlhaltige Farben entweder bewusst eingesetzt (wie z.B. für Verpackungen von Schokolinsen und Tiefkühlpizza) oder es konnte zu einer Kreuzkontamination beim Wechsel von Farben kommen. In einem Fall war einem Abpacker von Korn- bzw. Malzkaffee die Verwendung mineralöhlhaltiger Druckfarben aufgrund unvollständiger Informationsweitergabe innerhalb der Lieferkette nicht bekannt. In einem anderen Fall wurden hauptsächlich mineralölfreie Farben zur Bedruckung der Kartonverpackung eingesetzt, jedoch enthielt eine Sonderfarbe (goldene Farbe), die nur für die Bedruckung eines kleinen Teils der Verpackung verwendet wurde, 12,5 % Erdöldestillate.

In den betreffenden Lebensmitteln, insbesondere in der Tiefkühlpizza (trotz tiefer Lagertemperaturen) konnten Mineralölgehalte deutlich über 0,6 mg/kg Lebensmittel bestimmt werden.

Einige Kartonhersteller hatten zum Zeitpunkt der Probennahme bereits auf toxikologisch weniger bedenkliche fett- bzw. fettsäureesterbasierte Druckfarben umgestellt. Als Triglyceride werden meist Pflanzenöle, wie z.B. Raps-, Soja- und Kokosnussöl eingesetzt. Als Fettsäureester wird häufig Pentaerythritoltetraoctanoat, aber auch Methyloleat, Methyllinoleat, Methylstearat und Ethylhexylpalmitat verwendet. Die genannten Fettsäureester sind von der EFSA als toxikologisch unbedenklich bewertet worden und als Additive in Kunststoffen gemäß VO (EG) Nr. 10/2011 ohne SML bzw. Beschränkungen zugelassen. Im Tenaxmigrat konnte ein deutlicher Übergang von Methyloleat, Methyllinoleat und Methylstearat bestimmt werden. Pentaerythritoltetraoctanoat konnte - vermutlich aufgrund der Molekülgröße und -struktur - sowohl im Tenaxmigrat als auch im Lebensmittel nur in geringen Spuren bzw. gar nicht nachgewiesen werden.

Gemäß Informationen bei den Probenahmen in den Herstellerbetrieben wird Karton in Deutschland nur noch selten mittels UV bedruckt. In anderen EU-Mitgliedstaaten und Drittländern wie z.B. dem Vereinigten Königreich, Frankreich und den Benelux-Staaten scheint der UV-Druck jedoch noch einen größeren Marktanteil zu haben. Einige im Rahmen des Projektes untersuchte kartonverpackte Lebensmittel von ausländischen Lebensmittelproduzenten, in denen verschiedene Photoinitiatoren in der Verpackung und

im Lebensmittel nachgewiesen werden konnten, bestätigen diese Aussagen. Insofern sollten in Zukunft - insbesondere im Rahmen der amtlichen Lebensmittelüberwachung - importierte Lebensmittel verstärkt untersucht werden.

Um einen Übergang an Druckfarbenbestandteilen und anderen Kontaminanten zu verhindern, werden zum Teil auch gezielt Innenbeutel mit funktioneller Barriere eingesetzt.

#### 5.3.4 Etiketten

Ein weiteres Migrationsproblem wurde bei der Verwendung von farbig bedruckten Etiketten erkannt. Die Herstellung und Bedruckung der Etiketten erfolgt dabei meist nicht von den Packmittelherstellern sondern von darauf spezialisierten Firmen. Das Aufkleben der Etiketten findet in der Regel nach dem Verpacken der Lebensmittel beim Lebensmittelhersteller oder bei Preisetiketten teilweise auch erst im Einzelhandel statt. Diese Farbetiketten werden oft mittels UV-Druck hergestellt, aber i.d.R. nicht als Teil des Lebensmittelkontaktmaterials wahrgenommen. Entsprechend unterliegen sie nicht der internen Dokumentation zum Konformitätsnachweis oder dem QM-System. Obwohl die Fläche der Etiketten im Vergleich zur Gesamtfläche der Verpackung relativ klein ist, bergen diese ein erhebliches Kontaminationspotential. Bei zwei untersuchten Proben wurden deutliche Grenzwertüberschreitungen von Photoinitiatoren (bis zu 1,5 mg/kg) im Lebensmittel allein aufgrund eines auf die Packung aufgeklebten Papieretiketts festgestellt. Insofern ist davon auszugehen, dass noch nicht alle Kontaminationspfade von Druckfarbenbestandteilen ausreichend bekannt sind und von den Lebensmittelunternehmern und Packmittelherstellern entsprechend berücksichtigt werden.

### 5.4 Risikoabschätzung

#### 5.4.1 Fettsäureester/-amide

Übergänge von Fettsäureestern, wie z.B. Pentaerythritoltetraoctanoat, Methyloleat, Methyllinoleat, Methylstearat und Ethylhexylpalmitat, sind als unkritisch zu bewerten: die genannten Fettsäureester sind als Additive in Kunststoffen gemäß VO (EG) Nr. 10/2011 ohne SML bzw. Beschränkungen zugelassen. Übergänge von Fettsäureamiden (z.B. Oleamid und Erucamid), die ebenfalls nach VO (EG) Nr. 10/2011 als Additive in Lebensmittelbedarfsgegenstände aus Kunststoffe ohne SML bzw. Beschränkung zugelassen sind, sind in gleicher Weise zu beurteilen. Ebenfalls als toxikologisch unbedenklich sind die gefundenen Triacetin-Gehalte im Lebensmittel anzusehen, da dieses als Weichmacher in Kaugummi zugelassen ist.

Isopropylaurat ist im Anhang 6 Teil B (Liste der zulässigen Stoffe für die Herstellung von Verpackungstinten - nicht evaluierte Stoffe) der Verordnung des EDI über Bedarfsgegenstände gelistet. Nicht evaluierte Stoffe dürfen in Druckfarben nur verwendet werden, wenn ein Übergang ins Lebensmittel nicht nachweisbar ist (< 0,01 mg/kg). Isopropylaurat konnte in 3 Proben mit einem Gehalt deutlich über 0,01 mg/kg Lebensmittel nachgewiesen werden. Lebensmittel mit Gehalten an nicht evaluierten Stoffen über

0,01 mg/kg sind - solange nicht ausreichende Daten für eine toxikologische Bewertung zur Verfügung stehen - als nicht sicher zu beurteilen.

#### 5.4.2 Weichmacher

Die nachgewiesenen Weichmacher Di-(2-ethylhexyl)adipat (DEHA) und Acetyltributylcitrat (ATBC) sind gemäß Anhang 6 Teil A (Liste der zulässigen Stoffe für die Herstellung von Verpackungstinten - evaluierte Stoffe) der Verordnung des EDI über Bedarfsgegenstände mit einem SML von 18 mg/kg bzw. ohne SML für Druckfarben zugelassen. DEHA und ATBC dürfen des Weiteren gemäß VO (EG) Nr. 10/2011 als Additive in Lebensmittelbedarfsgegenständen aus Kunststoff verwendet werden. Für DEHA ist ein SML von 18 mg/kg festgelegt. Die DEHA-Gehalte lagen in den untersuchten Lebensmitteln deutlich unter 18 mg/kg bzw. unterhalb der Nachweisgrenze.

In einer Verpackungsprobe konnte ein Gesamtgehalt an Dibutylsebacat von 305 µg bestimmt werden. Dibutylsebacat (DBS) ist gemäß VO (EG) Nr. 10/2011 für Lebensmittelbedarfsgegenstände aus Kunststoff mit einem Gruppen-SML von 60 mg/kg zugelassen. Bei der vorliegenden Probe läge selbst bei einem 100%-igen Übergang (worst case) der Gehalt im Lebensmittel deutlich unterhalb diesem SML.

Für N-Ethyl-p/o-toluensulfonamid (NETSA) konnte zum Teil ein Übergang auf das Lebensmittel von > 10 µg/kg nachgewiesen werden (Zwieback 1628 µg/kg, Dinkelchen 276 µg/kg, Puffreis 86 µg/kg, Molkeriegel 317 µg/kg, Weingummi 1522 µg/kg). Die Gehalte lagen aber deutlich unter 5 mg/kg. Im April 2010 ist NETSA aufgrund neu vorgelegter Daten durch das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) bewertet worden und eine Migration bis max. 5 mg/kg wurde seitens der Risikobewertung akzeptiert.

Di-(2-ethylhexyl)sebacat (DOS) ist im Anhang 6 Teil B (Liste der zulässigen Stoffe für die Herstellung von Verpackungstinten - nicht evaluierte Stoffe) der Verordnung des EDI über Bedarfsgegenstände gelistet. Eigene Recherchen unter Einbeziehung des BfR ergaben darüber hinaus keine ausreichenden toxikologischen Daten, um Migrationen im Bereich der gefundenen Gehalte (> 50 µg/kg - 1,3 mg/kg) abzusichern. Nicht evaluierte Stoffe dürfen in Druckfarben nur verwendet werden, wenn ein Übergang ins Lebensmittel nicht nachweisbar ist (< 0,01 mg/kg). DOS konnte in 3 Proben mit einem Gehalt deutlich über 0,01 mg/kg Lebensmittel nachgewiesen werden. Lebensmittel mit Gehalten an nicht evaluierten Stoffen über 0,01 mg/kg sind - solange nicht ausreichende Daten für eine toxikologische Bewertung zur Verfügung stehen - als nicht sicher zu beurteilen.

Phosphoric acid diphenyl-2-ethylhexylester (CAS 1241-94-7, Diphenyl-2-ethylhexylphosphat) konnte in 4 Lebensmittelproben nachgewiesen werden. Die Gehalte lagen zwischen 0,02 und 5,6 mg/kg. Phosphoric acid diphenyl-2-ethylhexylester ist als Additiv für Lebensmittelbedarfsgegenstände aus Kunststoff mit einem SML von 2,4 mg/kg zugelassen (s. VO (EG) Nr. 10/2011). Bei einer Probe war dieser SML um das ca. Doppelte überschritten.

#### 5.4.3 MOSH/MOAH

Die in den Lebensmitteln gemessenen MOSH-Gehalte (Molekularmassenbereich C13-C25) lagen zwischen 3,6 und 21,0 mg/kg, die MOAH-Gehalte (gleicher Siedebereich) zwischen 0,9 und 2,0 mg/kg.

Kürzerkettige gesättigte Kohlenwasserstoffe (MOSH) werden vom Körper leicht aufgenommen und in einigen Organen akkumuliert. Aus tierexperimentellen Studien ist bekannt, dass derartige Mineralölgemische zu Ablagerungen und Schäden in der Leber, den Herzklappen und den Lymphknoten führen können. Zu der die MOAH-Fraktion ausmachenden komplexen Mischung aus überwiegend alkylierten mono- und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe können auch krebserzeugende Substanzen gehören. Die in Druckfarben gefundenen MOAH sind teilhydriert, d.h. enthalten aromatische und gesättigte Ringe nebeneinander. Für diese Gemische liegen keine toxikologischen Studien vor. Deshalb ist es dem BfR derzeit nicht möglich, eine Risikoabschätzung vorzunehmen. Grundsätzlich sind solche Kontaminationen von Lebensmitteln unerwünscht. Alternative, mineralölfreie Druckfarben sind auf dem Markt erhältlich.

Die Festlegung von Höchstmengen für den Übergang von aromatischen und gesättigten Kohlenwasserstoffen (mit einer Kohlenwasserstoffzahl zwischen 10 und 25) aus Lebensmittelbedarfsgegenständen, die unter Verwendung von Altpapierstoff hergestellt sind, ist momentan auf nationaler Ebene in Diskussion (< 0,15 mg/kg für aromatische Kohlenwasserstoffe, 0,6 mg/kg für gesättigte Kohlenwasserstoffe). Die in den Proben gemessenen Gehalte liegen deutlich über diesen zur Diskussion stehenden Höchstmengen.

#### 5.4.4 Photoinitiatoren

Insgesamt 12 von 32 mit UV-Farben bedruckten Proben (38 %) waren hinsichtlich ihres Gehaltes an Photoinitiatoren im Lebensmittel bzw. Simulanz auffällig. Gemäß Anhang 6 Teil A (Liste der zulässigen Stoffe für die Herstellung von Verpackungstinten - evaluierte Stoffe) der Verordnung des EDI über Bedarfsgegenstände sind für einige, in den Lebensmitteln nachgewiesene Photoinitiatoren SMLs bzw. Gruppen-SMLs festgelegt:

- Summe von Benzophenon, 2-, 3- und 4-Methylbenzophenon 0,6 mg/kg
- 2-/4-Isopropylthioxanthon 0,05 mg/kg
- 2-Hydroxy-1-(4-(4-(2-hydroxy-2-methylpropionyl)benzyl)phenyl)-2-methyl-1-propanon 0,05 mg/kg
- Ethyl-4-(dimethylamino)benzoat 0,05 mg/kg

In 9 Proben konnten Überschreitungen der SMLs für die genannten Photoinitiatoren im Lebensmittel bzw. Simulanz festgestellt werden. Des weiteren waren in 7 Proben ein oder mehrere nach Verordnung des EDI über Bedarfsgegenstände nicht evaluierte Photoinitiatoren (z.T. deutlich) über 0,01 mg/kg im Lebensmittel bzw. Simulanz nachweisbar. Bei den 7 nicht evaluierten Stoffen handelte es sich um 4-Phenylbenzophenon, 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, 2-Methyl-4'-(methylthio)-2-morpholinopropiophenon, 2,4-Diethyl-9H-thioxanthen-9-on, 1-Chloro-4-propoxy-9H-thioxanthen-9-on und 2-Hydroxy-2-methylpropiophenon. Lebensmittel mit Gehalten an nicht evaluierten Stoffen über 0,01 mg/kg bzw. mit Gehalten deutlich über den spezifischen Migrationslimits sind - solange nicht ausreichende Daten für eine toxikologische Bewertung zur Verfügung stehen - als nicht sicher zu beurteilen. Bei den restlichen 20 Proben war ein Übergang von Photoinitiatoren ins Lebensmittel bzw. Simulanz nicht nachweisbar bzw. lagen die gemessenen Gehalte unter den SMLs oder unter 0,01 mg/kg.

1,6-Hexandioldiacrylat (HDDA) wurde im Lebensmittel bzw. Simulanz in Gehalten von 2,7 - 37,1 µg/kg nachgewiesen. HDDA gehört gemäß Anhang 6 Teil B der Verordnung des EDI über Bedarfsgegenstände zu den nicht evaluierten Stoffen. HDDA ist nach VO (EG) Nr. 1272/2008 als augen-/hautreizend und sensibilisierend bei Hautkontakt eingestuft. Andere toxikologische Eigenschaften sind nicht bekannt.

Obwohl die Schweizer Verordnung zu Druckfarben eine bedeutende Gesetzgebung für die Branche darstellt, führte sie bisher nicht dazu, dass die am deutschen Markt gehandelten Produkte diesen Vorgaben entsprechen. Die in der Verordnung genannten Grenzwerte werden seitens der Industrie regelmäßig durch alternativ vorgelegte toxikologische Daten oder angenommene günstige Expositionszenarien in Frage gestellt. Insofern besteht eine große Unsicherheit hinsichtlich der Beurteilung stattfindender Stoffübergänge bzw. ein dringender Bedarf nach einer allgemein anerkannten behördlichen Risikobewertung.

## **6 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse**

Lebensmittelverpackungen werden zu Informations- und Werbezwecken bedruckt. Untersuchungen im Rahmen des Projektes haben gezeigt, dass die verwendeten Druckfarben und Lacke häufig grundsätzlich migrierfähige, chemische Stoffe enthalten, die von der Verpackung auf das Lebensmittel übergehen können. Im Ergebnis des Projektes und auf Basis der Rezepturprüfungen wie auch der analytischen Untersuchungen ist festzuhalten, dass es prinzipiell möglich ist, sichere Lebensmittelverpackungen ohne toxikologische Risiken infolge der Bedruckung anzubieten. Allerdings muss auch konstatiert werden, dass verschiedenartige Lebensmittel des deutschen Marktes wiederholt und offensichtlich zumeist vermeidbar mit Druckfarben-/Lackbestandteilen in Mengen belastet waren, die toxikologisch nicht abgesichert sind.

Die Druckfarbenindustrie verneinte die Notwendigkeit von Konformitätsarbeit für ihre Produkte oft mit dem Argument, dass die Bedruckung auf der dem Lebensmittel abgewandten Seite der Verpackung erfolge und suggerierte damit, dass deshalb kein Lebensmittelkontakt stattfindet. Die vorgelegten Resultate zeigen, dass diese Argumentation im Allgemeinen nicht stichhaltig ist: Viele Verpackungsmaterialien stellen keine ausreichenden Barrieren dar, und neben der klassischen, diffusionskontrollierten Migration spielen Set-off und Gasphasentransfer eine wesentliche Rolle.

Erstmalig im Rahmen des Projektes als relevant aufgefallene Kontaminationsquellen (z.B. Etiketten) belegen, dass noch nicht alle Übergangspfade bis ins Detail bekannt und verstanden sind. Darüber hinaus ist festzuhalten, dass im Rahmen des Projektes im Wesentlichen auf Verpackungsmaterialien mit längerfristigem Lebensmittelkontakt fokussiert wurde. Übergänge von Druckfarbenbestandteilen aus anderen Lebensmittelkontaktmaterialien (Einweggeschirr, Trinkflaschen, Kurzzeitverpackungen wie z.B. Bäckertüten) stellen auch aufgrund von Daten aus der amtlichen Lebensmittelüberwachung in Baden-Württemberg und Sachsen ein weiteres relevantes Kontaminationsrisiko dar.

Im Sinne des Verbraucherschutzes wäre daher eine Liste von Stoffen, die in Druckfarben und Lacken bei der Herstellung von Lebensmittelbedarfsgegenständen verwendet werden dürfen, mit spezifischen Grenzwerten für den Übergang auf Lebensmittel (Positivliste) wünschenswert. In die Positivliste sollten nur solche Stoffe aufgenommen werden, die ausreichend toxikologisch bewertet sind, so dass auf dieser Basis sichere spezifische Grenzwerte abgeleitet werden können. Toxikologisch nicht (ausreichend) be-

wertete Stoffe sollten nur verwendet werden dürfen, wenn die Stoffe aus den Druckfarben bzw. Lacken unter keinen bestimmungsgemäßen oder vorhersehbaren Umständen auf Lebensmittel übergehen, d.h. im Lebensmittel nicht nachweisbar sind ( $< 0,01$  mg/kg). Toxikologisch äußerst bedenkliche Stoffe, wie z.B. krebserregende, erbgutverändernde oder fortpflanzungsgefährdenden Stoffe, sollten bei der Herstellung von Lebensmittelverpackungen generell nicht zugelassen werden.

Für die amtliche Überwachung wäre es hilfreich, die verwendeten, toxikologisch nicht evaluierten bzw. mit Begrenzung versehenen Stoffe in Druckfarben und Lacken zu kennen, um gezielt auf diese untersuchen und somit die Einhaltung der o.g. Regelungen überprüfen zu können. Dies ließe sich z.B. durch eine Anzeigepflicht solcher Stoffe bei einer zentralen Stelle und Informationsweitergabe an die amtliche Überwachung oder durch eine Pflicht zur Nennung derartiger Stoffe im Rahmen einer Konformitätserklärung (vgl. SML-Stoffe im Kunststoffbereich) realisieren.

Untersuchungsergebnisse des Projektes haben zudem gezeigt, dass nicht nur Bestandteile von Druckfarben von der Verpackung in das Lebensmittel übergehen können, sondern auch Stoffe von Decklacken (wie z.B. DEHM), die zur Stabilisierung oder Haftung der Farbschicht bzw. aus optischen Gründen eingesetzt werden. Zumindest beim Kartondruck werden die Decklacke in größeren Mengen aufgebracht als die eigentliche Druckfarbe. Ähnliches konnte bei Etiketten beobachtet werden, die mit UV-Farben bzw. -Decklacken bedruckt waren. Folglich sollte eine bedruckungsspezifische Regelung auch derartige Veredelungsmittel einschließen bzw. Bedruckung im weiten Sinne abdecken.

Bei den Probennahmen fiel auf, dass wichtige Informationen bezüglich migrierfähiger und toxikologisch bedenklicher Stoffe in Druckfarben innerhalb der Lieferkette nicht in ausreichendem Maße, nicht in geeigneter Weise oder gar nicht weitergegeben werden. Die Information über nicht abgeschlossene Konformitätsarbeit ist eine Grundvoraussetzung für die Herstellung sicherer Verpackungen. Auch aus diesem Grund sollten derartige Angaben in Konformitätserklärungen (z.B. für bedruckte Kunststoffverpackungen) enthalten sein bzw. Konformitätserklärungen mit solchen Angaben bei anderen Lebensmittelkontaktmaterialien gefordert werden.

Das durchgeführte Projekt wurde im Sommer 2009 als Entscheidungshilfeprojekt für die Ermittlung eines evt. Handlungsbedarfs hinsichtlich spezifischer rechtlicher Bestimmungen für Druckfarben ausgeschrieben. Die im Rahmen des Projektes gewonnenen und oben aufgeführten Ergebnisse, die zum Teil schon im August 2010 mit dem Zwischenbericht vorgelegt wurden, sind bereits vom Gesetzgeber für die Begründung der Notwendigkeit einer spezifischen rechtlichen Regelung für Druckfarben herangezogen worden (vgl. Entwurf zur einundzwanzigsten Verordnung zur Änderung der Bedarfsgegenständeverordnung vom 14. Dezember 2010).

Eine große Herausforderung stellen in Zukunft auch der Nachweis und (im Falle eines Übergangs auf das Lebensmittel) die toxikologische Bewertung von Verunreinigungen in Druckfarben dar (sog. NIAS, „not intentionally added substances“). Verunreinigungen von Druckfarben und Lacken (wie z.B. Di-(2-ethylhexyl)maleat aus Dioctylnatriumsulfosuccinat) konnten in Verpackungsproben des Projektes nachgewiesen werden.



## 7 Zusammenfassung

Nachfolgend werden die in dem Projekt gewonnenen wesentlichen Erkenntnisse kurz zusammengefasst:

### Unterschiedliche Druckverfahren

Die Ergebnisse des Schichtaufbaus und der Screeninganalysen zeigen warengruppenspezifische Unterschiede hinsichtlich der Bedruckung.

- Kunststoffverpackungen von Süßwaren, Snacks u.ä. Produkten sind überwiegend unter Verwendung von Flexo- oder Tiefdruck hergestellt, migrierfähige Verbindungen der Druckschicht sind i.d.R. Weichmacher. Bemerkenswert ist hierbei, dass - verglichen mit dem Kunststoffbereich- teilweise andere und nicht offiziell zugelassene Weichmacher eingesetzt werden (z.B. Bis(2-ethylhexyl)sebacat, NETSA). Die Weichmachergehalte im Lebensmittel lagen z.T. im mg/kg-Bereich.
- Für Kunststoffbecher, z.B. für Milchprodukte, Frischkäse und z.T. auch bei Kunststoff-Wursthüllen wird häufig UV-Druck eingesetzt. Entsprechend sind Acrylate und Photoinitiatoren in der bedruckten Verpackung und im Lebensmittel bzw. Simulanz nachweisbar.
- Im Kartondruck dominieren Bogenoffsetfarben. Die migrierfähigen Komponenten stammen aus den schwerflüchtigen Lösungsmitteln. Obwohl die Industrie seit geraumer Zeit mineralölfreie „low-migration“ Farben anbietet, wurden nach wie vor von den Druckereien entweder mineralöhlhaltige Farben bewusst (entgegen der Empfehlung des Druckfarbenherstellers bzw. auf Kundenanweisung) eingesetzt oder über Kreuzkontamination beim Wechsel von Farben eingetragen.
- Ein bislang noch zu wenig beachtetes Problem stellt die meist farbige Bedruckung von Etiketten dar. Da sich diese Branche der Migrationsproblematik noch zu wenig bewusst zu sein scheint, werden verbreitet Druckverfahren eingesetzt, die niedermolekulare, größtenteils nicht toxikologisch bewertete Hilfsstoffe beinhalten (im UV-Druck: Photoinitiatoren). Das Migrationspotential ist hierbei abhängig vom zu beklebenden Material. Problematisch sind insbesondere Verpackungen aus Polyolefinen, da diese keine oder nur geringe Barrierewirkung haben.

### Problematische Druckfarben

- Im Bogenoffsetdruck existieren zwar migrationsarme und mineralölfreie Druckfarben, sind jedoch teurer als die klassischen und über lange Zeit bewährten mineralöhlhaltigen Farben und setzen sich daher noch ungenügend durch. Häufig werden die Anwendungsbeschränkungen der Druckfarbenhersteller für mineralöhlhaltige Farben (wie z.B. die Notwendigkeit einer funktionellen Barriere) in der Praxis nicht beachtet.
- UV-Druckfarben mit einem niedrigen Migrationsrisiko, basierend auf nichtflüchtigen Photoinitiatoren, werden angeboten und auch verwendet. Wie die Ergebnisse zeigen, werden aber immer noch in großem Umfang monomere Photoinitiatoren eingesetzt, welche auf die Lebensmittel in toxikologisch nicht abgesicherten Mengen übergehen können. Des Weiteren sind migrierfähige Abbauprodukte von Photoinitiatoren und monomere, nicht umgesetzte bifunktionelle Acrylate zu beachten.

- Im Rahmen des Projektes wurden 65 potentiell migrierfähige Stoffe identifiziert, die aus Druckfarben bzw. Lacken stammen. 41 der 65 Stoffe konnten im Lebensmittel bzw. Simulanz nachgewiesen werden. Von den 41 im Lebensmittel nachgewiesenen Stoffe sind 21 Stoffe zugelassen, jedoch z.T. mit einem SML-Wert belegt (bzw. Zusatzstoffe für Lebensmittel). Für 20 Stoffe existiert keine offizielle toxikologische Bewertung
- Die nachgewiesenen, z.T. sehr hohen Übergänge von Mineralölbestandteilen aus den Druckfarben auf die Lebensmittel sind problematisch, ebenso die nachgewiesenen Gehalte deutlich über 0,01 mg/kg von nicht evaluierten Photoinitiatoren.
- Migrationsarme und toxikologisch weniger bedenkliche Druckfarben werden sowohl im Bereich des UV-Drucks (z.T. mit polymeren bzw. nichtflüchtigen, sterisch gehinderten Photoinitiatoren) aber auch im Bogenoffsetdruck für Kartonverpackungen (mit Fettsäureestern und/oder Pflanzenölen) von der Druckfarbenindustrie angeboten und auch eingesetzt (siehe z.B. Fischstäbchen- und Lachsfilet-Proben in Anlage 3).

### **Produkte mit erhöhtem Migrationsrisiko**

- Einzelne Lebensmittel-Gruppen erscheinen, basierend auf den vorliegenden Daten einer sehr begrenzten Probenzahl, besonders problematisch. Beispielhaft seien hier Brühwürste im Kunstdarm genannt. Bei dieser Produktgruppe wurde in allen Fällen eine relevante Migration ins Lebensmittel beobachtet. Weiterhin können in kleine Portionen abgepackte Lebensmittel mit großer spezifischer Oberfläche leicht auch relativ hohe Grenzwerte deutlich überschreiten (z.B. pulverförmige Kaffeezubereitungen).
- Bedruckte Gegenstände zum Verzehr von Lebensmitteln sollten in die Betrachtungen zur Migration von Druckfarbenbestandteilen einbezogen werden, da hier im Einzelfall ebenfalls eine erhebliche Exposition der Verbraucher gegeben sein kann. Zudem werden derartige Produkte offensichtlich nach inzwischen überholten Standards gefertigt (z.B. Verwendung von ITX, DETX).
- PET-Schichten in Kunststofffolien/-verbunden sind nach gegenwärtigem Kenntnisstand eine Barriere für migrierfähige Druckfarbenbestandteile. Im Falle eines Konterdrucks auf eine PET-Schicht (Druckfarbe wird auf die zum Lebensmittel gewandte Seite der PET-Schicht aufgebracht) können Druckfarbenbestandteile jedoch durch die Polyolefin-Schichten hindurch ins Lebensmittel migrieren.

### **Konformitätsnachweis**

- Die Druckfarbenhersteller kennen nach eigener Aussage häufig selbst nicht die vollständige Zusammensetzung der Farben. Dies ist jedoch für eine umfassende Analyse des Migrationspotentials und -risikos notwendig, auch für die Überwachungsbehörde.
- Mangelnde Transparenz innerhalb der Lieferkette erschwert die Herstellung von konformen, sicheren Lebensmittelverpackungen. Ein vollumfänglicher Konformitätsnachweis kann folglich industrieseitig i.d.R. nicht geführt werden.

## 8 Summary

The results of the project can be summarized by the following points:

### Printing techniques

The layer succession and the compositional analysis showed important variation in the printing techniques related to different packaging types.

- Plastic packaging for sweets, snacks and similar products largely involves flexographic and gravure printing. The most important migrants from these inks are plasticizers, including substances which are not authorized by the plastic regulation (e.g. bis(2-ethylhexyl)sebacate, NETSA). The plasticizer contents in the food were in some cases in the ppm (parts per million) range.
- Plastic containers, e.g. for milk products and cream cheese, as well as synthetic skins for sausages are frequently printed by the UV-technique, acrylates and photoinitiators being detected in the corresponding materials as well as in migration simulants.
- Off-set printing predominates for paper and board. The main migrants are the mostly high boiling solvents (cold-set). Even though „low-migration“ inks free of mineral oil are available for some time, some printers still consciously use mineral-oil-based inks or there is cross contamination from changing from one type of ink to the other.
- The mostly colored printing of labels might be an underestimated problem. As the related industry seems not to be sufficiently aware of migration problems, often low molecular mass and non-evaluated substances are used (UV-printing: photoinitiators). The level of migration depends on the material that will be labeled. Polyolefin packaging materials are particularly problematic, because they have no or only limited barrier effect.

### Problematic substances in inks

- Off-set inks free of mineral oil exist for some time, but they are more expensive than those conventionally used and they are not sufficiently established yet. Restrictions on use for printing inks containing mineral oils (such as the necessity of a functional barrier) were frequently not noticed.
- UV-inks characterized by low migration, based on non-volatile photoinitiators, are available. They are used by some printers, but the survey revealed that still often inks containing monomeric photoinitiators are used which migrate in amounts the safety of which has not been approved. Furthermore, migrating degradation products of photoinitiators and monomeric, unreacted, bifunctional acrylates are to be taken into consideration.
- 65 potentially migrating substances were detected in inks and varnishes, 41 of which were also detected in food or simulants. For 21 of the 41 substances the use is authorized, partly with an SML (some as food additives). For the other 20 substances there is no approved evaluation.
- The sometimes very high migration of mineral oils is problematic, just as the non-evaluated photoinitiators sometimes substantially exceeding 0.01 mg/kg.

- Low-migration and toxicologically less critical printing inks are available and are also used for UV printing (partly with polymeric or non-volatile, sterically hindered photoinitiators) as well as for sheet-fed offset printing of carton packaging (with fatty acid esters and/or vegetable oils, see e.g. fish sticks and salmon filet samples in annex 3).

### Products with an elevated risk of high migration

- Some types of foods are particularly problematic, such as the boiled sausages in synthetic skins. For these product groups, significant migration into the food could be observed in all cases. Further, foods with a high surface area packed in small portions (such as powdered coffee) may easily exceed even rather high limits.
- Printed articles for food consumption should be paid attention to, since they may cause substantial exposure of some consumers. It appeared that they are often produced with obsolete inks, such as those containing ITX or DETX.
- According to present knowledge, PET layers of plastic foils/laminates are a barrier for migrating printing ink components. In case of a reverse-printing of PET layers (printing ink is applied on the side facing towards the food) printing ink components could, however, migrate through the polyolefin layers into the food, but to a greater extent.

### Verification of conformity

- According to their own statements, the printing inks manufacturers often do not know the complete composition of the inks. However, this information is necessary for a comprehensive analysis of the migration potential and risk, also for the supervisory authorities.
- Lack of transparency within the supply chain complicates the production of compliant and safe food packaging materials. Therefore, a complete verification of conformity normally cannot be provided by the industry.

## 9 Gegenüberstellung der geplanten zu den erreichten Zielen

Im Folgenden werden die einzelnen, geplanten Ziele - gegliedert gemäß dem Meilensteinplan - dargelegt und die jeweilige erreichten Ziele gegenübergestellt:

Geplante Ziele	Erreichte Ziele
Auswahl von ca. 20 Firmen durch CVUA Stuttgart und LUA Sachsen, die Lebensmittel verschiedenster Kategorien abpacken und Beprobung der jeweiligen Verpackung und der frisch abgepackten Lebensmittel. Diese werden bis Ende des MHD bestimmungsgemäß gelagert.	14 Firmen wurden unter marktrepräsentativen Gesichtspunkten ausgewählt: <ul style="list-style-type: none"> <li>• große Betriebe mit meist mehren Standorten in Deutschland und/oder Europa,</li> <li>• Marktführer oder erheblicher Marktanteil im jeweiligen Segment.</li> <li>• regional bedeutsame mittelständige Betriebe</li> </ul>

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie  
 „Ausmaß der Migration von Druckfarbenbestandteilen aus Verpackungsmaterialien in Lebensmittel“

Geplante Ziele	Erreichte Ziele
	<p>In diesen Betrieben wurden meist mehrere Proben von verschiedenen Lebensmitteln bzw. Lebensmittelverpackungen erhoben. Insgesamt wurden 25 Proben von Herstellern entnommen. Diese wurden (sofern im Rahmen der Projektlaufzeit möglich) bis zum Ende des Mindesthaltbarkeits- oder Verbrauchsdatum unter den vom Hersteller spezifizierten Bedingungen gelagert. Die Liste der beprobten Betriebe ist in Anlage 1 zum Abschlussbericht enthalten.</p>
<p>Erhebung von ca. 30 Proben mit großer Repräsentanz für den deutschen Markt aus dem Einzelhandel. Auch diese werden bis Ende des MHD bestimmungsgemäß gelagert.</p>	<p>Es wurden 32 Proben von verpackten Lebensmitteln in ausgewählten Filialen von Einzelhandelsketten, die als repräsentativ für den deutschen Einzelhandel gelten können, erhoben. Diese wurden (sofern im Rahmen der Projektlaufzeit möglich) bis zum Ende des Mindesthaltbarkeits- oder Verbrauchsdatum unter den vom Hersteller spezifizierten Bedingungen gelagert.</p>
<p>Bezug der jeweiligen Druckfarben und Lacke (ggf. Rezepturen).</p>	<p>In Betrieben, die Verpackungen herstellen und bedrucken, wurden 10 Proben von Druckfarben erhoben.</p> <p>Es konnten die verschiedensten Druckfarbentypen als Probe entnommen werden: UV-Offsetdruckfarben, Flexodruckfarben, mineralölhaltige, fett- bzw. fettsäureesterbasierte Offsetdruckfarben.</p> <p>Die jeweiligen Druckfarbenhersteller wurden mit der Bitte um Offenlegung der entsprechenden Rezepturen angeschrieben.</p> <p>Der Großteil der angeschriebenen Firmen hat meist nach vorheriger Unterzeichnung einer Vertraulichkeitserklärung die Rezepturdaten übermittelt.</p> <p>Bei 5 von 25 Herstellerproben wurden die Rezepturdaten nicht bzw. nur unvollständig übermittelt. Die Rezepturen von den 10 erhobenen Druckfarbenproben sind bekannt.</p>
<p>Analytische Untersuchung der Druckfarben und Lacke.</p>	<p>Die Druckfarben- und Lackschichten der beprobten Verpackungen von Lebensmitteln wurden im Rahmen des analytischen Screenings zuerst auf Konsistenz mit den erhaltenen Rezepturen abgeglichen. Hierbei konnten keine Diskrepanzen zwischen den Screeningergebnissen und offengelegten Rezepturen festgestellt werden.</p>
<p>Ermittlung des Schichtaufbaus der Verpackungen und der Druckfarbenbasis bei den Verpackungsproben aus dem Einzelhandel.</p>	<p>Die Bestimmung des Schichtaufbaus und der Druckfarbenbasis wurde für alle Proben (soweit dies technisch machbar war) durchgeführt bzw. ermittelt. Der Schichtaufbau ist in der Anlage 2, die Druckfarbenbasis in Anlage 3 Spalte 8 zum Abschlussbericht dargestellt.</p>

Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie  
„Ausmaß der Migration von Druckfarbenbestandteilen aus Verpackungsmaterialien in Lebensmittel“

Geplante Ziele	Erreichte Ziele
Analytisches Screening der Verpackungsproben aus dem Einzelhandel auf Druckfarbenkomponenten sowie Quantifizierung der potentiell migrierfähigen Bestandteile in der Verpackung der Hersteller- und Einzelhandelsproben.	<p>Alle Verpackungsproben aus dem Einzelhandel wurden auf Druckfarbenkomponenten gescreent. Anhand der Screeningergebnisse und Druckfarbenrezepturen wurden Referenzstandards, die im Labor noch nicht verfügbar waren, zur Quantifizierung beschafft.</p> <p>Insgesamt wurden 401 Quantifizierungen migrierfähiger Substanzen in der Verpackung bei 57 Proben vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Anlage 3 Spalte 9 zum Abschlussbericht dokumentiert.</p>
Migrationsmodellierung in die einzelnen Lebensmittelkategorien, Analytik der Migratkomponenten im jeweiligen Lebensmittel bzw. Lebensmittelsimulanz	<p>Anhand des ermittelten Absolutgehaltes der Druckfarbenkomponente in der Verpackung wurde unter Annahme eines 100%-igen Übergangs der maximale Gehalt im Lebensmittel abgeschätzt. Bei Druckfarbenkomponenten, die bei einem 100%-igen Übergang ins Lebensmittel einen Gehalt unter 10 µg/kg ergeben würden, wurde auf eine Quantifizierung im Lebensmittel verzichtet.</p> <p>Insgesamt wurden 278 Quantifizierungen im Lebensmittel bzw. Lebensmittelsimulanz vorgenommen.</p>
Risikoabschätzung	Die Risikoabschätzung ist unter Punkt 5.4 des Abschlussberichtes zu finden.

Im Projektplan war zusätzlich auch die Probenerhebung von Säuglingsnahrung vorgesehen. Bei Säuglingsnahrung wurden jedoch trotz intensiver Marktbeobachtung keine Produkte gefunden, bei denen eine Migration von Druckfarbenbestandteilen als realistisches Szenario zu erwarten wäre. I.d.R. handelt es sich dabei um Glasverpackungen oder um Kartonverpackungen mit einem Innenbeutel, der Aluminium als Sperrschicht enthält. Entsprechend wurde auf die Erhebung dieser Proben verzichtet und auf andere Lebensmittel mit höherem Migrationsrisiko ausgewichen.

Die beprobten Lebensmittel bzw. Lebensmittelverpackungen sind in Anlage 2 zum Zwischenbericht dokumentiert. Aus Anlage 3 Spalte 3 zum Abschlussbericht ist die Probenart (Hersteller- oder Einzelhandelsprobe) ersichtlich.

## 10 Literaturverzeichnis

- [1] Ministry of Agriculture, Fisheries and Food (MAFF): MAFF UK - Curing agents in carton board food packaging. July 1995. Food Surveillance Information Sheet Number 72. Available from: <http://archive.food.gov.uk/maff/archive/food/infosheet/1995/no72/72cure.htm>.(1995)
- [2] Castle, L. et al.: Migration studies from paper and board food packaging materials. Part 2. Survey for residues of dialkylamino benzophenone UV-cure inks. *Food Add. Contam.* 14, 45 (1997)
- [3] Hartman T.G, Das V.T.. Profiling of volatile and semivolatile out-gas products from radiation (UV/EB)-cured packaging using automated short path thermal desorption gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis. *RadTech Report* 13(5), 35-40 (1999)
- [4] Food Standards Agency: Food Surveillance Information Sheet 6/2000, Benzophenone from cartonboard (2000)
- [5] Food Standards Agency: A systematic investigation into potential chemical migration from inks and associated coatings used on the food contact surface of packages. Report FD 01/45, August 2002
- [6] Papilloud, S., Baudraz, D.: Analysis of food packaging UV inks for chemicals with potential to migrate into food simulants. *Food Add. Contam.* 19, 168 (2002)
- [7] Anderson W.A.C, Castle L.. Benzophenone in cartonboard packaging materials and the factors that influence its migration into food. *Food Add. Contam.* 20(6), 607-618 (2003)
- [8] Food Standards Agency: Food Surveillance Information Sheet 18/2006, Survey of benzophenone and 4-hydroxybenzophenone migration from food packaging into foodstuffs (2006)
- [9] Rothenbacher, T., Baumann, M., Fügel, D.: 2-ITX in food and food packaging materials on the German market. *Food Add. Contam.* 24, 439 (2007)
- [10] Pastorelli S, Sanches-Silva A, Cruz J.M, Simoneau C, Losada P.P.: Study of the migration of benzophenone from printed paperboard packages to cakes through different plastic films. *European Food Research and Technology* 227, 1585-1590 (2008)
- [11] Sagratini G, Caprioli G, Cristalli G, Giardiná D, Ricciutelli M, Volpini R, Zuo Y, Vittori S.: Determination of ink photoinitiators in packaged beverages by gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1194, 213-220 (2008)
- [12] Sanches-Silva A, Pastorelli S, Cruz J.M, Simoneau C, Paseiro-Losada P.: Development of a multithreshold method for the determination of photoinitiators in beverage packaging. *Journal of Food Science C* 73(2), C92-C99 (2008)
- [13] Sanches-Silva A, Pastorelli S, Cruz J.M, Simoneau C, Castanheira I, Paseiro-Losada P.: Development of an analytical method for the determination of photoinitiators used for food packaging materials with potential to migrate into milk. *Journal of Dairy Science* 91, 900-909 (2008)
- [14] EFSA. 2009. EFSA statement on the presence of 4-methylbenzophenone found in breakfast cereals. *The EFSA Journal* RN-243,1-19. (2009)
- [15] Kempf, M., Ramm, S., Feuerbach, T., Schreier, P.: Occurrence of 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate (Texanol<sup>®</sup>) in foods packed in polystyrene and polypropylene cups. *Food Add. Contam.* 26, 563 (2009)
- [16] Richter, T., Gude, T., Simat, T.: Migration of novel offset printing inks from cardboard packaging into food. *Food Add. Contam.* 26, 1574 (2009)

- [17] Rodríguez-Bernaldo de Quirós, a., Paseiro-Cerrato, R., Pastorelli, S., Koivikko, R., Simoneau, C., Paseiro-Losada, P.: Migration of photoinitiators by gas phase into dry foods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57, 10211 (2009)
- [18] Sanches-Silva, A., Andre, C., Castanheira, I., Cruz, J.M., Pastorelli, S., Simoneau, C., Paseiro-Losada, P.: Study of the migration of photoinitiators used in printed food-packaging materials into food simulants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57, 9516 (2009)
- [19] Shen, D.-X., Lian, H.-Z., Ding, T., Xu, J.-Z., Shen, C.-Y.: Determination of low-level ink photoinitiator residues in packaged milk by solid-phase extraction and LC-ESI/MS/MS using triple-quadrupole mass analyzer. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 395, 2359 (2009)
- [20] Dupáková, Z., Dobiás, J., Votavová, L., Klaudivová, K., Voldrich, M.: Occurrence of extractable ink residuals in packaging materials used in the Czech Republic. *Food Add. Contam.* 27, 97 (2010)
- [21] Fiselier, K., Rutschmann, E., McCombie, G., Grob, K.: Migration of di(2-ethylhexyl) maleate from cardboard boxes into foods. *Eur Food Res Technol* 230, 619-626 (2010)
- [22] Jung, T., Simat, T.J., Altkofer, W.: Mass transfer ways of ultraviolet printing ink ingredients into foodstuffs. *Food Add. Contam.* 27, 1040 (2010)
- [23] Koivikko, R., Pastorelli, S., Rodríguez-Bernaldo de Quirós, A., Paseiro-Cerrato, R., Paseiro-Losada, P., Simoneau, C.: Rapid multi-analyte quantification of benzophenone, 4-methylbenzophenone and related derivatives from paperboard food packaging. *Food Add. Contam.* 27, 1478 (2010)
- [24] Van Hoeck, E., De Schaetzen, T., Pacquet, C., Bolle, F., Boxus, L., Van Loco, J.: Analysis of benzophenone and 4-methylbenzophenone in breakfast cereals using ultrasonic extraction in combination with gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS). *Analytica Chimica Acta* 663, 55 (2010)
- [25] Gallart-Ayala, H., Núñez, O., Moyano, E., Galceran, M.T.: Analysis of UV ink photoinitiators in packaged food by fast liquid chromatography at sub-ambient temperature coupled to tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1218, 459 (2011)

## 11 Anlagen

- Anlage 1: Liste der beprobten Hersteller
- Anlage 2: Fotos, Druckbilder und Schichtaufbau der Proben
- Anlage 3: Übersicht der Proben, einschließlich Untersuchungsergebnisse
- Anlage 4: GC-Massenspektren der Vergleichssubstanzen zu den nachgewiesenen Druckfarbenbestandteilen



Abschlussbericht zur wissenschaftlichen Studie  
„Ausmaß der Migration von Druckfarbenbestandteilen aus Verpackungsmaterialien in Lebensmittel“

Fellbach, den 22. August 2011

---

Diane Fügel, Laborleiterin / Werner Altkofer, Abteilungsleiter Bedarfsgegenstände

---

Rüdiger Helling, Fachgebietsleiter Bedarfsgegenstände

---

Prof. Dr. Thomas Simat

---

Dr. Konrad Grob, Abteilungsleiter