

Einleitung

Optische Aufheller (OA) sind fluoreszierende Verbindungen, die häufig in Papier und Pappe eingesetzt werden, um einen Gelbstich auszugleichen. Typische Verbindungen sind Sulfonsäurestilbenderivate. OA können mit dem Strich aufgetragen oder in die Papiermasse eingebracht werden. Sie werden nur unzureichend während des Recyclingprozesses abgetrennt, sodass sie im neu hergestellten Recyclingkarton verbleiben und so auf Lebensmittel übergehen können [1]. Das BfR schlägt in der Empfehlung XXXVI [2] einen maximalen Gehalt von 0,3 % im Papier vor, jedoch darf kein Übergang von OA auf Lebensmittelsimulanzien nach der DIN EN 648 [3] nachweisbar sein. Vernachlässigt wird dabei eine mögliche Zunahme des Migrationswertes durch die Einwirkung höherer Temperaturen, wie sie beispielsweise beim Warmhalten von Lebensmitteln in der Verpackung in Fast-Food-Restaurants üblich ist. Die Migrationssimulation wurde mit einem Plattenheizgerät durchgeführt, um verschiedene Einflussfaktoren auf die Migration zu bestimmen.

Zusammenfassung

In der Simulation nach DIN EN 648 nimmt die Migration der OA mit steigender Temperatur exponentiell zu. Bei einer Erhöhung von Raumtemperatur auf 90 °C nimmt die Migration in die Simulanz Wasser um den Faktor 70 (bzw. Faktor 85 in Speichelsimulanz) zu. Bei Raumtemperatur migrieren weniger als 0,2 % des Gesamtgehaltes an OA, während bei 90 °C bis zu 14 % übergehen. Dabei verhalten sich die OA in Abhängigkeit ihres Sulfonierungsgrades (HSS > TSS > DSS) und der verwendeten Lebensmittelsimulanz (Wasser > Speichel >> Essigsäure > Öl) unterschiedlich. Weitere Einflussfaktoren wie der Gehalt an NaCl in den wässrigen Simulanzien oder die Wahl des Glasfaserpapiers zeigen signifikante Unterschiede im Migrationsverhalten der OA, während der Anpressdruck keinen Einfluss besitzt. Der Vergleich zur Migration in Lebensmittel aus dem Fast-Food-Bereich zeigt eine deutliche Überschätzung durch die Verwendung der Simulanzien aus der DIN EN 648 unter Warmhaltebedingungen (70 °C, 10 min).

Migrationsuntersuchungen

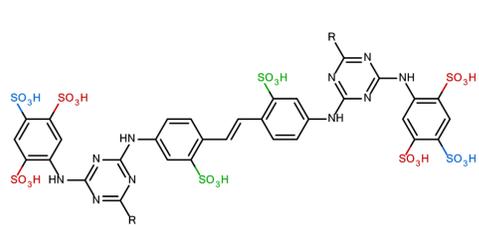
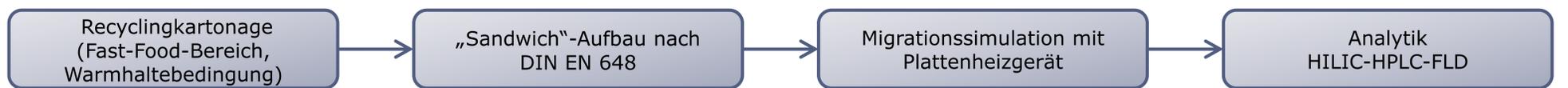


Abb. 1: Strukturen von Disulfonsäurestilbenderivaten (DSS, schwarz + grün -SO₃H), Tetrasulfonsäurestilbenderivaten (TSS, schwarz + grün + blau -SO₃H) und Hexasulfonsäurestilbenderivaten (HSS, schwarz + grün + blau + rot -SO₃H).

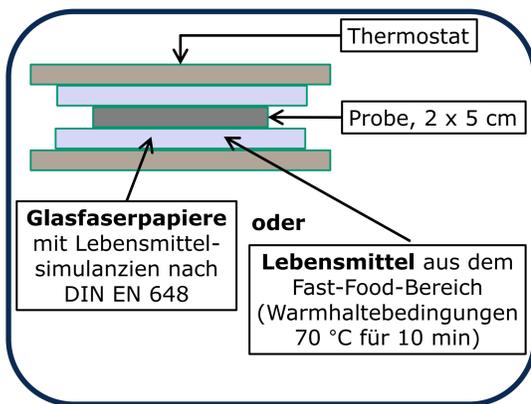


Abb. 2: Aufbau von Prüfstapeln („Sandwich“); variable Parameter: Glasfaserpapier, Zusammensetzung der Simulanzien

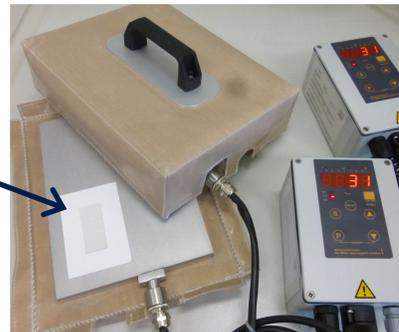


Abb. 3: angefertigtes Plattenheizgerät; variable Parameter: Temperatur, Zeit, Anpressdruck

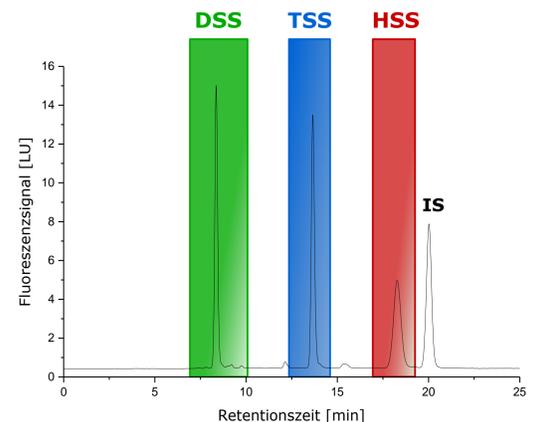


Abb. 4: Summenmethode zur Bestimmung der Sulfonsäurestilbenderivate nach ihrem Sulfonierungsgrad, Peaks außerhalb der Elutionsbereiche werden als Rest (berechnet als TSS) bestimmt

Ergebnisse

Temperaturabhängigkeit der Migration

- exponentielle Zunahme der Migration mit steigender Temperatur bis zum **Faktor 70** in Wasser (RT → 90 °C) und bis **Faktor 85** in Speichelsimulanz (RT → 90 °C)
- Migration in die Simulanzien: Wasser > Speichel >> 3 %ige Essigsäure > Öl
- Überschreitung des nach der DIN EN 648 umgerechneten Grenzwertes ab 50 °C; Warmhaltebedingungen im Fast-Food-Bereich: 70 °C für 10 min

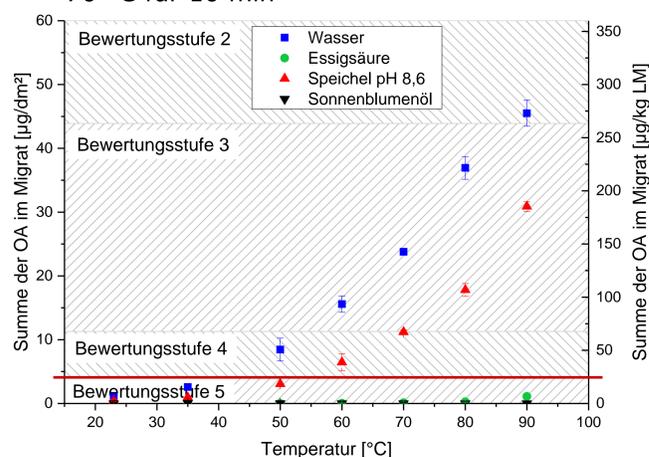


Abb. 5: Temperaturabhängigkeit der Migration in verschiedene Lebensmittelsimulanzien (Kontaktzeit 10 min, LMK-Seite); Bewertungsstufen der DIN EN 648 aufgeführt, rot: umgerechneter Grenzwert 4,2 µg/dm²

Migrationsverhalten

- starke Unterschiede im Migrationsverhalten der verschiedenen Sulfonsäurestilbenderivate HSS > Rest > TSS > DSS
- Summe Optischer Aufheller im Migrat im Verhältnis zum Gesamtgehalt (Extrakt):
RT, Wasser → 0,2 %
70 °C, Wasser → 5,2 %
90 °C, Wasser → 14,3 %

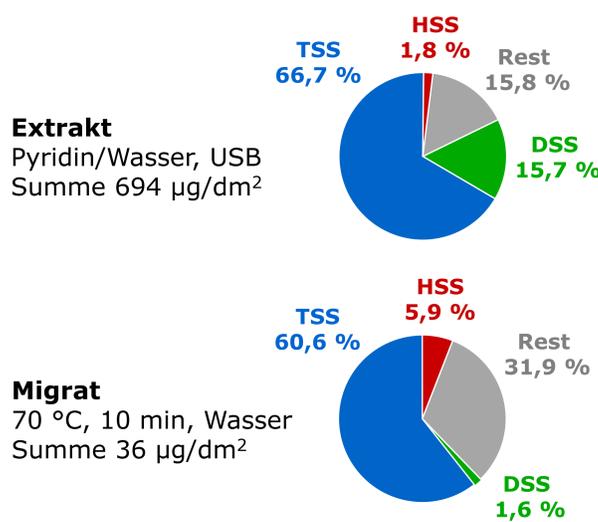


Abb. 6: Anteile an Optischen Aufhellern im Probenextrakt (oben) und im Migrat (unten; Summe aus Lebensmittelkontaktseite und zu bedrückender Außenseite; Kontaktbedingungen: 10 min, 70 °C, Wasser)

Weitere Einflussfaktoren

- Erhöhung Salzgehalt (NaCl) in den wässrigen Simulanzien → Verringerung der Migration ✓
- Anpressdruck =
- Wahl des Glasfaserpapiers ✓
- Zeit → asymptotische Annäherung an einen Gleichgewichtswert ✓

Migration in Lebensmittel

- Migration in wässrige Lebensmittelbestandteile eines Hamburgers (70 °C, 10 min)
Gurke → 0,3 µg/dm²
Salat → < NWG (0,2 µg/dm²)
Mayonnaise → < NWG (1,0 µg/dm²)
- deutliche Überschätzung durch die Verwendung der Lebensmittelsimulanz Wasser (Summe: 36 µg/dm²)

Literatur:

- [1] Harling et al., 2012, „Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel“, Abruf über das Bundesamt für Landwirtschaft und Ernährung (BLE), <http://download.ble.de/09HS012.pdf>, zuletzt: 30.06.2015
- [2] Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), Empfehlung XXXVI, 2014
- [3] DIN EN 648:2006, Papier und Pappe vorgesehen für den Kontakt mit Lebensmitteln – Bestimmung der Farbechtheit von optisch aufgehelltem Papier und Pappe, 2006

