

Übergang von Mineralölkohlenwasserstoffen aus Recyclingkarton in Schaleneier

Eierkartons, sowohl in Klappform für den Einzelhandel als auch in der grösseren, stapelbaren Palettenform für den Einsatz bei den Produzenten und in der Gastronomie, bestehen häufig aus Recyclingfasern. Dabei stellte sich die Frage, ob problematische Übergänge von Mineralöl in Schaleneier auftreten könnten.

Um eine möglichst generell aussagekräftige Antwort zu erarbeiten, wurde in Zusammenarbeit mit der Firma EiCO frigemo ag (Bern) ein ungünstiger Fall konstruiert.



Versuchsordnung

Für den Versuch wurden unverkäufliche Eier mit dünnen und fehlerhaften Schalen eingesetzt (geliefert von der Firma EiCO frigemo ag), also mit Schalen geringer Barrierenwirkung. Aus mehreren Chargen von Eiern wurde jene mit dem geringsten Mineralölgehalt ausgewählt.

Als ungünstigste Lagerbedingungen wurden 31 Tage bei Raumtemperatur für Frischeier oder 3 Monate unter Kühlung auf 4-5 °C angenommen.

Um einen ungünstigen Fall zu simulieren und unter Berücksichtigung, dass die Migration über die Gasphase erfolgt (Verdampfung aus dem Karton und Rekondensation auf der Eierschale), sollten die Eierkartons eine hohe Belastung mit Mineralöl im Bereich der flüchtigen Kohlenwasserstoffe (bis zu 24 Kohlenstoffatome, C₂₄ [1]) aus den recycelten Fasern enthalten.

- Für die Lagerung bei Raumtemperatur wurde ein Karton im Klappformat mit 260 mg/kg gesättigten Mineralölkohlenwasserstoffen (MOSH) bis n-C₂₄ eingesetzt. Dieser Gehalt liegt etwas unter dem Mittelwert von 340 mg/kg, der 2009/2010 im für Faltschachteln verwendeten Recyclingkarton gemessenen worden war [2], was für die Beurteilung der Resultate berücksichtigt wurde.
- Da die gemessenen Gehalte in allen lieferbaren Kartons in Palettenform wesentlich tiefer waren, wurde ein Karton mit 140 mg/kg MOSH bis n-C₂₄ mit 400 mg/kg MOSH (Gravex 913, Shell) zusätzlich kontaminiert, womit 540 mg/kg migrierfähige MOSH erreicht wurden – was in der Realität kaum überschritten wird.

Für die Lagerung bei RT wurde die Klappschachtel geschlossen und mit Aluminiumfolie eingehüllt, um die Situation gestapelter Schachteln zu simulieren, in der eine Abgabe flüchtiger Kohlenwasserstoffe an die Umgebungsluft weitgehend verhindert ist. Der Karton in Palettenform wurde auf zwei Stücke mit je 4 Eierplätzen zurechtgeschnitten; das zweite Stück wurde zur Abdeckung der Eier verwendet. Diese Anordnung wurde wiederum in Aluminiumfolie eingehüllt.

Nach der vorgesehenen Exposition wurden für jede Anordnung je zwei Eier auf MOSH analysiert. Der Ei-Inhalt wurde homogenisiert. Davon wurden 5 g in 25 ml Ethanol suspendiert. Nach 1 h wurde der Ethanol mit dem Wasser abdekantiert und der Rückstand über Nacht mit Hexan extrahiert. Die beiden Extrakte (Ethanol/Wasser und Hexan) wurden vereint und mit Wasser in eine Ethanol/Wasser- und eine Hexanphase gespalten. Die Hexanphase wurde mittels on-line gekoppelter Flüssigchromatographie (HPLC) – Gaschromatographie (GC) – Flammionisationsdetektion (FID) analysiert, wie in der Literatur beschrieben [2,3].

Die Analytik wurde auf die gesättigten Mineralölkohlenwasserstoffe (MOSH) beschränkt. Die MOSH werden im Recyclingkarton von 15-18 % aromatischen Mineralölkohlenwasserstoffen (MOAH) begleitet.

Zur Absicherung der Extraktionsmethode und Kontrolle der Konzentrationsberechnung wurden nicht exponierte Eier mit 1 mg/kg Gravex 913 (davon 0,72 mg/kg MOSH) versetzt und normal analysiert.

Die für die Untersuchung eingesetzten Eier enthielten bereits 2,2 mg/kg MOSH, wovon ca. 1,5 mg/kg in einem Molekularmassenbereich über C_{24} , also ausserhalb der für die Migration relevanten Massen. Diese Belastung liegt im Bereich der häufig beobachteten Werte und dürfte über das Futter eingetragen worden sein (Umweltkontamination). Sie bestimmte die Nachweisgrenze für die Messung der Migration.

Befund

In keinem Ei wurden migrierte MOSH nachgewiesen, mit einer Nachweisgrenze von ca. 0,3 mg/kg.

Beurteilung

Für die Interpretation des Resultats sind die gewählten Bedingungen zu berücksichtigen:

1. Die Lagerdauer/Temperatur entspricht gemäss EiCO frigemo ag dem Maximum im Markt.
2. Die Eier hatten schlechtere Schalen als im Markt akzeptiert sind.
3. Der Gehalt an MOSH unter $n-C_{24}$ entsprach im Palettenkarton dem erwarteten schlechtesten Fall. Jener im Karton im Klappformat (260 mg/kg) lag jedoch tiefer: Der MOSH-Gehalt könnte im Extremfall annähernd doppelt so hoch sein. Es ist anzunehmen, dass die Migration proportional zum MOSH-Gehalt im Karton ist, also bei der gegebenen Nachweisgrenze auch annähernd 0,6 mg/kg hätte erreichen können.
4. Verdampfung von Kohlenwasserstoffen in die Umgebungsluft war ausgeschlossen.

Dies lässt die allgemeine Aussage zu, dass die MOSH-Migration aus Recyclingkarton in Schaleneier mit hoher Wahrscheinlichkeit unter 0,6 mg/kg bleibt.

Bis heute ist für Mineralölkohlenwasserstoffe weltweit kein Grenzwert erlassen worden. Allerdings muss die allgemeine Anforderung an die gesundheitliche Unbedenklichkeit von Migraten erfüllt werden. Dazu gibt es Anhaltspunkte aus folgenden Quellen:

- 0,6 mg/kg entsprechen dem niedrigsten Wert, der für einen gesetzlichen Grenzwert in der deutschen Mineralölverordnung diskutiert worden ist. Er basierte auf einer WHO/JECFA-Einschätzung welche 2012 zurückgezogen worden ist [4,5].
- Das deutsche Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) definierte Maximalwerte für gesundheitlich unbedenkliche MOSH im Lebensmittel: 12 mg/kg für MOSH im Molekularmassenbereich bis C_{16} [6] sowie 4 mg/kg für die MOSH $C_{17}-C_{20}$ [7]. Sie basieren auf der Annahme, dass diese MOSH im menschlichen Gewebe nur wenig akkumuliert werden. Daraus folgt, dass ein Grenzwert für MOSH über C_{20} wesentlich tiefer liegen müsste.
- Die EFSA hat sich 2012 auf keine Maximalwerte für MOSH festgelegt, aber die heutige Belastung als „of potential concern“ eingeschätzt [8].

Daraus ergibt sich, dass bei heutiger toxikologischer Einschätzung die Mineralölmigration aus Recyclingkarton in Schaleneier unbedenklich ist.

(Stand Januar 2015)

Literatur

- 1 Saturated and aromatic mineral oil hydrocarbons from paperboard food packaging: estimation of long-term migration from contents in the paperboard and data on boxes from the market. R. Lorenzini, K. Fiselier, M. Biedermann, M. Barbanera, I. Braschi and K. Grob. Food Additives Contaminants A 27 (2010) 1765-1774.
- 2 On-line coupled high performance liquid chromatography – gas chromatography (HPLC-GC) for the analysis of mineral oil. Part 2: migrated from paperboard into dry foods: interpretation of chromatograms. A review. M. Biedermann, K. Grob. J. Chromatogr. A 1255 (2012) 76-99.
- 3 On-line coupled high performance liquid chromatography – gas chromatography (HPLC-GC) for the analysis of mineral oil; Part 1: method of analysis in foods, environmental samples and other matrices. A review. M. Biedermann, K. Grob. J. Chromatogr. A 1255 (2012) 56-75.
- 4 JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives; 2002) 59th report, 11–20; WHO Technical Report Series 913. http://whqlibdoc.who.int/trs/WHO_TRS_913.pdf
- 5 JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives; 2012). 66th meeting, Summary report issued on 29 June 2012 <http://www.who.int/foodsafety/chem/jecfa/summaries/Summary76.pdf>
- 6 BfR (German Federal Institute for Risk Assessment; 2011). 7. Sitzung der BfR-Kommission für Bedarfsgegenstände. Protokoll der Sitzung vom 14. April 2011, p. 9. http://www.bfr.bund.de/cm/343/7_sitzung_der_bfr_kommission_fuer_bedarfsgegenstaende.pdf
- 7 BfR (German Federal Institute for Risk Assessment; 2012). 10. Sitzung der BfR-Kommission für Bedarfsgegenstände. Protokoll vom 29. November 2012, p. 6, <http://www.bfr.bund.de/cm/343/10-sitzung-der-bfr-kommission-fuer-bedarfsgegenstaende.pdf>
- 8 European Food Safety Authority (EFSA; 2012) Scientific opinion on mineral oil hydrocarbons in food. EFSA Journal 2012;10(6):2704; <http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/2704.htm>