

Prüfbericht

Die Ergebnisse des vorliegenden Prüfberichtes sind Eigentum des Auftraggebers. Bei der auszugsweisen Vervielfältigung oder der Veröffentlichung der Ergebnisse ist die schriftliche Zustimmung des Fraunhofer-Instituts für Verfahrenstechnik und Verpackung einzuholen.

Untersuchung von PET Preforms

Auftraggeber:	LAURETANA Das leichteste Wasser Vertriebs GmbH 83382 Freilassing
Auftragsnummer:	PA-1029-23
Auftragsdatum:	24.05.2023
Probeneingang:	29.06.2023
Prüfzeitraum:	04.07.2023 – 11.09.2023
Datum des Berichts:	18.09.2023
Probenlagerung:	Restliches Prüfmaterial wird für die Dauer von sechs Monaten im Institut aufbewahrt.
Seitenanzahl:	16

Die Ergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die untersuchten Prüfmuster wie erhalten.

1 Zielsetzung

PET-Materialien sollen auf nicht absichtlich zugesetzte Stoffe (non-intentionally added substances; NIAS) hin untersucht. NIAS sind chemische Verbindungen, die in einem Verpackungsmaterial vorhanden sein können, aber nicht aus technischen Gründen während des Produktionsprozesses hinzugefügt wurden. NIAS sind entweder Verunreinigungen der bei der Herstellung verwendeten Ausgangsstoffe oder Reaktions- bzw. Zersetzungsprodukte, die im Endprodukt auftreten können.

2 Prüfmaterial

Der Auftraggeber stellte folgendes Probenmaterial zur Verfügung:

LAURETANA Preform für Flasche PET 1,5L

3 Methoden

3.1 Bestimmung flüchtiger Komponenten durch Headspace-Screening Untersuchung

Akkreditierte Fraunhofer IVV Methoden PA 1.4001:2020-11 und PA 1.4181:2021-02

1 g des Musters wurde in eine Headspace-Ampulle eingewogen und mittels Hochtemperatur-Headspace-Gaschromatographie auf seine flüchtigen Bestandteile hin untersucht. Gaschromatograph: Perkin Elmer AutoSystem XL, Säule: DB 1 - 30 m - 0.25 mm i.D. - 0.32 µm Filmdicke, Temperaturprogramm: 50 °C (4 min), Heizrate 20 °C min⁻¹, 320 °C (15 min), Vordruck: 50 kPa Helium, Split: 10 ml min⁻¹. Headspace Autosampler: Perkin Elmer HS 40 XL, Ofentemperatur: 200 °C, Nadel- und Transferline-Temperatur: 210 °C, Thermostatisierzeit: 1 h, Druckaufbauzeit: 3 min, Injektionszeit: 0.02 min, Verweilzeit: 1 min. Die Methode erfasst flüchtige Substanzen bis zu einem Molekulargewicht von ca. 300 g mol⁻¹.

Die Quantifizierung von Acetaldehyd, 2-Methyl-1,3-Dioxolan und Ethylenglycol erfolgte extern durch Aufstocken mit Standardlösungen auf Neewaregranulat. Die Quantifizierung von Benzol erfolgte mittels Multipler Headspace-Technik (MHE).

Die Identifizierung der detektierten Substanzen erfolgte anhand der Retentionszeiten.

3.2 Bestimmung mittelflüchtiger Komponenten durch Tauchextraktion und Screening-Analyse

Akkreditierte Fraunhofer IVV Methode PA 1.337:2018-02

1 g des Musters (Dreifachansatz) wurde kleingeschnitten und im Tauchverfahren mit 10 ml Dichlormethan (DCM) für 3 d bei 40 ° extrahiert. Ein Aliquot der Extrakte wurde mit den internen Standards tert-Butyl-hydroxyanisol (BHA) und Tinuvin 234 versetzt und mittels GC-FID Screening auf extrahierte Komponenten untersucht. Zur Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit wurde die Standardlösung auch zum

Rest der Extrakte gegeben und vor der Analyse durch Abblasen mit Stickstoff eingengt.

Die gaschromatographische Trennung der Extrakte erfolgte auf einer DB-1-Kapillartrennsäule (Länge 30 m, Innendurchmesser 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm) und dem folgenden Temperaturprogramm: 50 °C (2 min isotherm) bis 340 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min, danach 10 min isotherm bei 340 °C.

Mit dieser Methode werden organische Komponenten in einem Molekulargewichtsbereich von ca. 150 bis ca. 700 Dalton erfasst.

Zur Identifizierung der Hauptkomponenten wurden die Extrakte mittels Kopplung Gaschromatographie und Massenspektrometrie untersucht. Verwendetes GC/MS-System: ThermoFinnigan SSQ, Säule: DB-1-MS - 30 m - 0.25 mm i.D. - 0.25 µm Filmdicke, Temperaturprogramm: 50 °C (2 min), Heizrate 10 °C min⁻¹, 340 °C (30 min), Elektrische Ionisierung, Full scan, Massenbereich m/z 40-800. Die Identifizierung der erhaltenen Spektren wurde durch Vergleich mit der NIST-Spektrenbibliothek (NIST/EPA/NIH Mass Spectral library, Version 2.3, 2017) durchgeführt. Die Identifizierungsvorschläge wurden nicht durch Vermessen von Reinsubstanzen verifiziert.

3.3 Screening auf anorganische Komponenten im Material

Das Probenmaterial wurde mittels Mikrowellen-Druckaufschluss gemäß DIN EN 16711-1:2016-02 vollständig in Lösung gebracht und auf die folgenden anorganischen Komponenten untersucht:

Aluminium, Arsen, Barium, Calcium, Cadmium, Kobalt, Chrom, Kupfer, Europium, Eisen, Gallium, Germanium, Gadolinium, Quecksilber, Kalium, Lanthan, Lithium, Magnesium, Mangan, Natrium, Nickel, Phosphor, Blei, Antimon, Terbium, Titan und Zink.

Die Quantifizierung erfolgte mittels ICP-MS nach DIN EN ISO 17294:2017-01 Die Kalibrierung erfolgte unter Verwendung von Rhodium und Rhenium als Interne Standards. Die Messungen mittels ICP-MS erfolgten extern in einem für diese Analyse akkreditiertem Labor.

3.4 Quantifizierung von Bisphenol A

Akkreditierte Fraunhofer IVV Methode PA 1.631:2022-08:

Nach Zugabe des internen Standards (¹³C-12-Bisphenol A) wurden die Proben 3 Tage bei 40 °C mit Dichlormethan extrahiert. Anschließend wurden die Extrakte zur Trockne eingedampft und in Acetonitril/Wasser aufgenommen. Die Quantifizierung in den Extrakten erfolgte durch HPLC mit MS-Detektion. Säule: Restek Raptor (2,7 µm, 50 x 2 mm @ 40 °C). Massenspektrometer: Thermo Finnigan TSQ Quantum Ultra AM im MRM-Modus.

3.5 Quantifizierung von Weichmachern (Phthalate und Adipate)

Akkreditierte Fraunhofer IVV Methode PA 1.632:2022-08:

Das Probenmaterial wurde auf eine Korngröße von 0,75 mm gemahlen. Anschließend wurden die internen Standards (Tri-Amylphosphat, D4-DBP, D4-DEHP, D4-DiDP) zugegeben und die Probe dreimal mit Acetonitril mit einem Büchi Speed

Extraktor E-906 bei 100 °C und 100 bar für 15 min extrahiert. Die Extrakte wurden zur Trockne eingedampft und in Acetonitril/Wasser aufgenommen. Die Quantifizierung erfolgte durch HPLC-Analyse der Extrakte mit MS-Detektion. Säule: Phenomenex Luna PFP (5 µm, 150 x 3 mm @ 50 °C). Massenspektrometer: Waters Quattro Ultima Platinum im MRM-Modus.

3.6 Quantifizierung von Oligomeren (PET cyclische Di- und Trimere)

Nicht akkreditierte Fraunhofer IVV Methode:

3,0 g der Probe (in dreifacher Ausfertigung) wurden mit 20 ml Dichlormethan für 3 Tage bei 40°C extrahiert. Der Extrakt wurde mit einer PTFE-Membran (0,45 µm) filtriert und für die LC-UV-Analyse mit Acetonitril und Acetonitril:Wasser 1:1 (v/v) verdünnt.

Die Quantifizierung erfolgte durch HPLC mit UV-Detektion bei 242 nm. Als mobile Phase wurde ein Gemisch aus Acetonitril und Wasser verwendet.

Als häufigste und kleinste PET-Oligomere wurden das zyklische Dimer und das zyklische Trimer, bestehend aus den Monomeren Terephthalsäure und Ethylenglykol, durch externe Kalibrierung quantifiziert.

4 Ergebnisse

4.1 Bestimmung flüchtiger Komponenten durch Headspace-Screening Untersuchung

Das Screening auf leichtflüchtige organische Substanzen erfolgte mittels Headspace Gaschromatographie. Die Methode erfasst Substanzen bis zu einem Molekulargewicht von ca. 300 g mol⁻¹. Die Nachweisgrenzen liegen in der Regel unterhalb von ca. 0.5 ppm. Das Headspace Gaschromatogramm des untersuchten Musters ist in Abbildung 1 gezeigt.

In den untersuchten Mustern wurden die PET typischen Substanzen Acetaldehyd (Retentionszeit $R_t = 1.7$ min), 2-Methyl-1,3-dioxolan ($R_t = 2.45$ min) und Ethylenglycol ($R_t = 2.8$ min) detektiert.

Benzol und Limonen wurden nicht detektiert. Weitere Substanzen konnten anhand ihrer Retentionszeiten nicht identifiziert werden.

Die Ergebnisse der Quantifizierungen der PET typischen Substanzen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

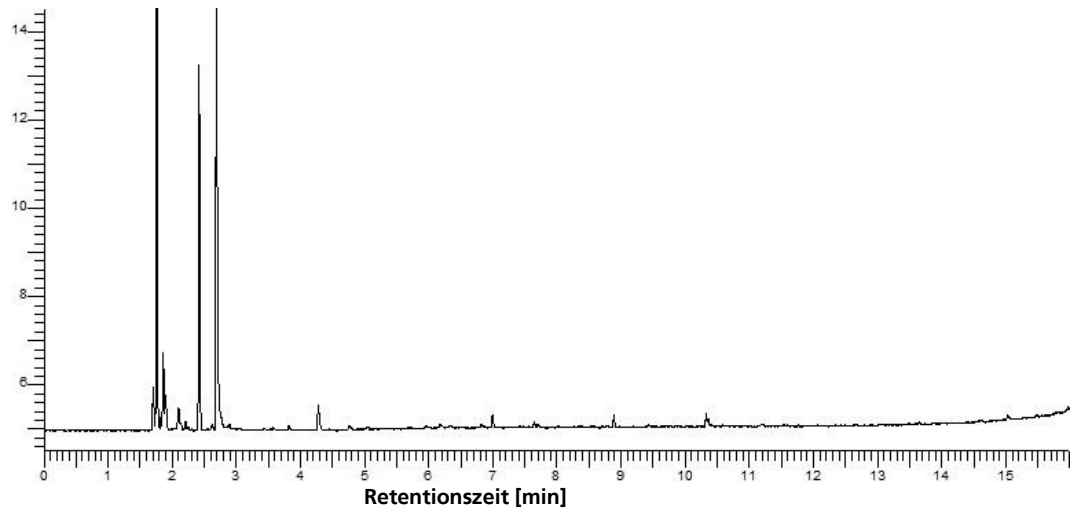


Abbildung 1: Headspace Gaschromatogramm (FID) des Musters

Tabelle 1: Konzentrationen an Acetaldehyd, 2-Methyl-1,3-Dioxolan, Ethylenglycol und Benzol in dem untersuchten Probenmuster (Mittelwert und Standardabweichung aus drei untersuchten Proben)

	Konzentration (mg/kg)	
Acetaldehyd	2-Methyl-1,3-Dioxolan	Ethylenglycol
6.4 ± 0.3	3.4 ± 0.1	5.6 ± 0.1

4.2 Analyse mittelflüchtiger Komponenten mittels Gaschromatographie

Die Gaschromatogramme der Extrakte sind in Abbildung 2 und Abbildung 3 dargestellt. Charakteristische Peaks in den Extrakten wurden als Fingerprintkomponenten definiert und so weit wie möglich mittels GC-MS Kopplung identifiziert (Tabelle 2).

Die Fingerprintkomponenten wurden über den internen Standard BHA semiquantifiziert (Tabelle 2).

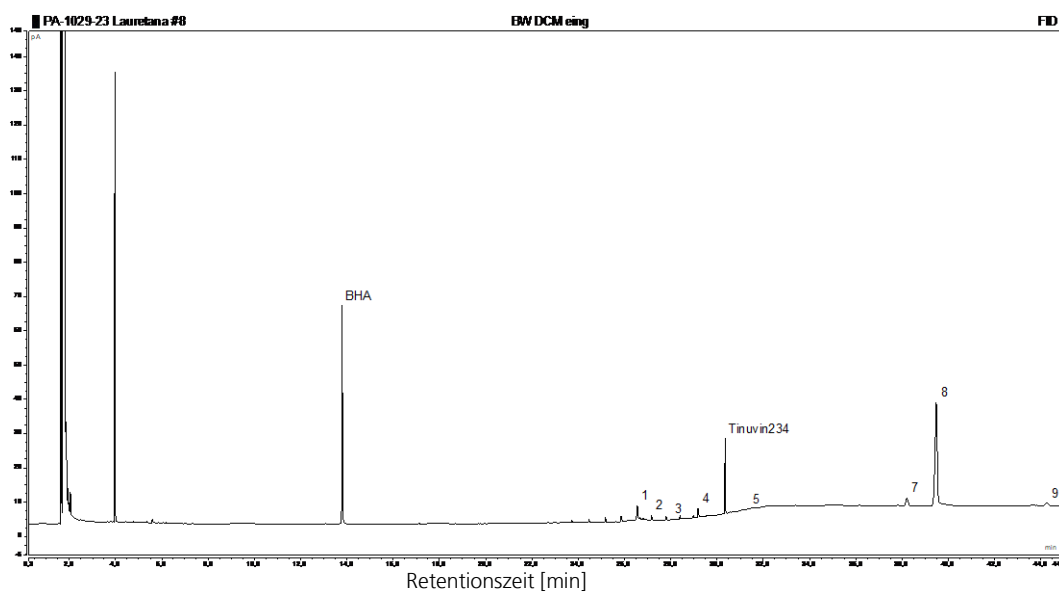


Abbildung 2: Gaschromatogramm des eingengten DCM Blindwertes

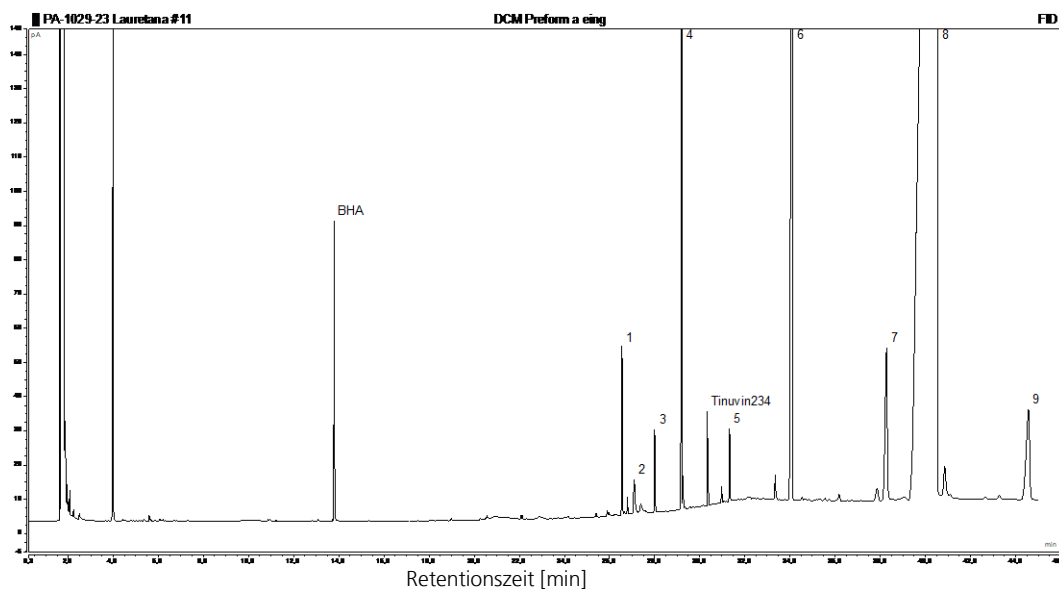


Abbildung 3: Gaschromatogramm des eingengten DCM-Extraktes des Musters

Tabelle 2: Identifizierung und Semi-Quantifizierung von Fingerprintkomponenten

Peak	Identifizierung / Charakterisierung	Konzentration [µg/g]
1	PET Dimer	59
2	nicht identifiziert, kein Massenspektrum verfügbar	16
3	PET Dimer	21
4	PET Dimer	167
5	nicht identifiziert, kein Massenspektrum verfügbar	19
6	1,4-bis-(2-ethyl-6-methylphenylamino)-9,10-anthraquinon (CAS 41611-76-1; Handelsname: z.B. Macrolex Blue 3R)	659
7	PET Trimer	173
8	PET zyklisches Trimer	7000*
9	PET Trimer	139

Nachweisgrenze (NWG): 10 µg/dm²

* Der Wert stellt, aufgrund der Peakform, nur eine ungefähre Größenordnung dar.

4.3 Bestimmung der anorganischen Komponenten im Material

Tabelle 3: Gehalt der anorganischen Verbindungen im Material in mg/kg

Element	Gehalt im Material [mg/kg]	Bestimmungsgrenze (BG) [mg/kg]
Aluminium	<BG	10
Arsen	<BG	0,2
Barium	<BG	1
Calcium	<BG	100
Cadmium	<BG	0,1
Kobalt	<BG	0,5
Chrom*	<BG	1
Kupfer	<BG	1
Europium	<BG	0,1
Eisen	<BG	50
Gallium	<BG	0,5
Germanium	<BG	0,5
Gadolinium	<BG	0,1
Quecksilber	<BG	0,1
Kalium	<BG	100
Lanthan	<BG	0,1
Lithium	<BG	0,5
Magnesium	<BG	10
Mangan	<BG	1
Natrium	<BG	50
Nickel	<BG	0,5
Phosphor	<BG	100
Blei	<BG	0,5
Antimon	225	1
Terbium	<BG	0,1
Titan	10	10
Zink	<BG	1

* Gesamtchrom

BG = 3 x Nachweisgrenze (NWG)

4.4 Bisphenol A

Die Ergebnisse der Quantifizierung von Bisphenol A in der untersuchten Probe sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Die Ergebnisse sind in mg pro kg PET angegeben.

Tabelle 4: Quantifizierung von Bisphenol A im Material

Konzentration [mg/kg]	Nachweisgrenze (NWG) [mg/kg]
< NWG	0.007

4.5 Weichmacher

Die Ergebnisse der Quantifizierung von Phthalaten und anderen Weichmachern in der untersuchten Probe sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Die Ergebnisse sind in µg pro kg PET angegeben.

Tabelle 5: Quantifizierung von Phthalaten und Adipaten im Material

Substance	Konzentration [µg/kg]	Nachweisgrenze (NWG) [µg/kg]
Dimethylphthalat	< NWG	7
Diethyladipat	< NWG	7
Diethylphthalat	< NWG	7
Dibutyladipat	< NWG	7
Dibutylphthalat	< NWG	17
Butylbenzylphthalat	< NWG	7
Acetyltributylcitrat	21.5 ± 1.0	7
Di-iso-heptylphthalat	< NWG	7
Diethylhexyladipat	< NWG	32
Diethylhexylphthalat	< NWG	34
Di-iso-nonylphthalat	< NWG	6
Cyclohexandi-iso-nonyl-carbonsäureester	< NWG	17
Di-iso-decylphthalat	< LOD	7

4.6 Oligomere

Die Ergebnisse der Semi-Quantifizierung von PET-Oligomeren sind in Tabelle 6 zusammengefasst. PET-Oligomere bestehen aus den Monomeren Terephthalsäure und Ethylenglykol.

Tabelle 6: Konzentrationen der of oligomers in the investigated samples

Oligomer	Konzentration [mg/kg]	BG [mg/kg]
cyclic PET dimer (C ₂₀ H ₁₆ O ₈)	279 ± 26	32
cyclic PET trimer (C ₃₀ H ₂₄ O ₁₂)	7249 ± 778	34

BG: Bestimmungsgrenze

5 Migrationsmodellierung

Untersuchungen haben gezeigt, dass die Migration aus dem Verpackungsmaterial in das Lebensmittel den Fick'schen Diffusionsgesetzen gehorcht und daher vorhersehbar ist und mit geeigneter Software und entsprechenden, wissenschaftlich fundierten Modellierungsparametern berechnet werden kann. Mit Hilfe der Migrations-theorie kann die Migration einer Verbindung berechnet werden, wenn die Konzentration in der Flaschenwand (C_{p0}) bekannt ist. Umgekehrt lässt sich für einen gegebenen spezifischen Migrationsgrenzwert die maximal zulässige Konzentration im Polymer C_{p0} berechnen.

Die Migration ist abhängig vom Molekulargewicht bzw. vom Molekularvolumen des Migranten.

Für die unbekanntenen Substanzen (Peak 2 und 5) wurde die Migration auf Basis des Molekülvolumens des PET Dimers berechnet.

Abbildung 1 zeigt eine Korrelation zwischen der Flaschenwandkonzentration, die einer Migration von 10 µg/kg (10 ppb) bzw. 0,15 µg/kg Lebensmittel nach einer Lagerung von 365 d bei 25 °C entspricht, und dem Molekularvolumen des Migranten (grüne Kurven)^[1]. Diese Konzentrationen wurden für einen PET-Flasche mit einem Oberflächen-Volumen-Verhältnis von 6 dm² pro 1 kg Lebensmittel (EU-Würfel) berechnet. Die für die Vorhersage der Flaschenwandkonzentrationen verwendeten Diffusionskoeffizienten wurden nach dem realistischen Ansatz nach Welle^[2] vorhergesagt. Als zusätzlicher Sicherheitsfaktor wurde eine Abweichung von 20 % auf das Molekülvolumen berücksichtigt (rote Linien). Die roten Punkte in den Diagrammen stellen die in den obigen Tabellen aufgeführten Substanzen dar, die in den angewandten Screening-Tests nachgewiesen wurden.

^[1] F. Welle, Food Law Compliance of Poly(ethylene Terephthalate) (PET) Food Packaging Materials in "Food Additives and Packaging", V. Kompolprasert, P. Turowski (Editors), Chapter 16, ACS Series 1162, Oxford University Press, ISBN 978-0-8412-3024-8, 2014, 167-195. doi: 10.1021/bk-2014-1162.ch016

^[2] Welle, F. (2013) A new method for the prediction of diffusion coefficients in polyethylenterephthalate, Journal of Applied Polymer Science - 129: 1845–1851. doi: 10.1002/app.38885

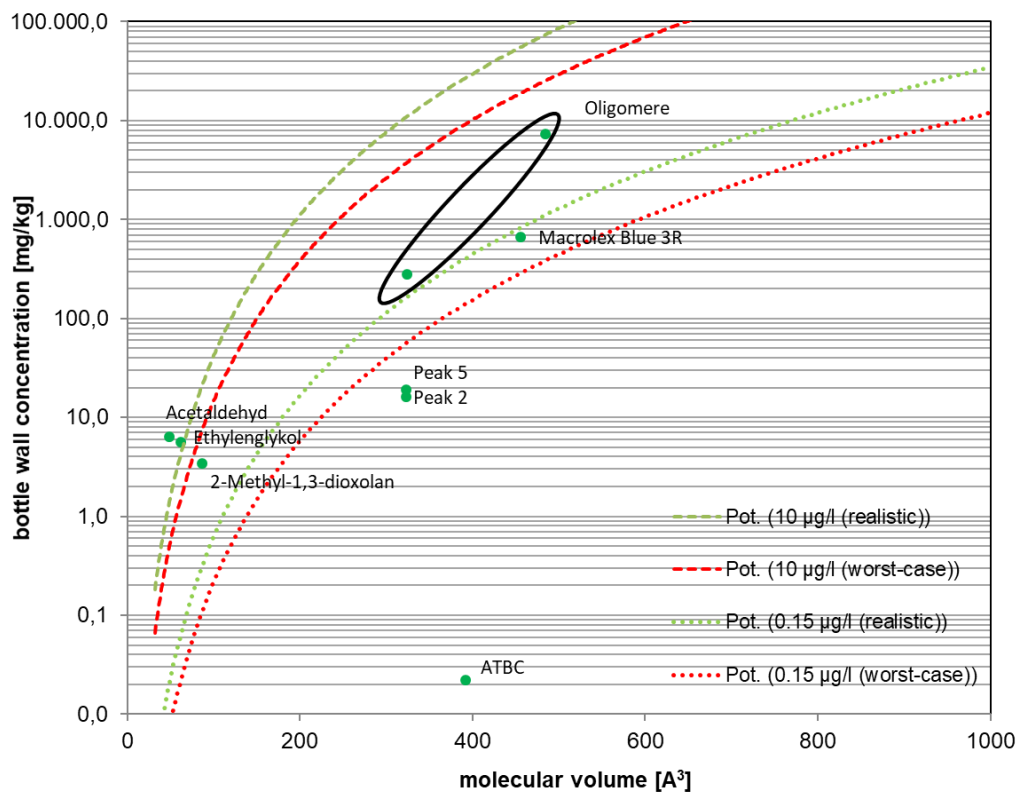


Abbildung 4: Korrelation zwischen der Flaschenwandkonzentration, die einer Migration von 10 µg/l bzw. 0,15 µg/l Lebensmittel nach 365 d Lagerung bei 25 °C entspricht, und dem Molekülvolumen des Migranten^[2]; grüne Linie: Vorhersage aus dem Molekülvolumen; rote Linie: Abweichung von -20 % vom Molekülvolumen V (worst-case); rote Punkte: experimentelle Datenpunkte des untersuchten Musters

Es zeigt sich, dass alle Messpunkte mit Ausnahme von Acetaldehyd und Ethylenglykol deutlich unter der Kurve von 10 µg/l liegen, die den Migrationsgrenzwert für nicht bewertete Stoffe darstellt (sofern sie nicht als "mutagen", "karzinogen" oder "reproduktionstoxisch" eingestuft sind). Das bedeutet, dass die Migration dieser Stoffe nach einer Lagerzeit von 365 d bei 25 °C unter 10 µg/l liegt.

Die Migration des Farbstoffes Macrolex Blue 3R liegt am Grenzwert und die der unbekanntes Substanzen (Peak 2 und 5) deutlich unterhalb von 0,15 µg/kg Lebensmittel, dem Grenzwert für genotoxische Substanzen.

Acetaldehyd und Ethylenglykol sind im Anhang der Verordnung (EU) Nr. 10/2011 mit spezifischen Migrationsgrenzwerten von 6 mg/l bzw. 30 mg/l aufgeführt. Daher können die oben genannten spezifischen Migrationsgrenzwerte für diese Stoffe anstelle von 10 µg/l angewendet werden.

6 Lebensmittelrechtliche Bewertung

6.1 Anorganische Komponenten

Gemäß der BfR-Empfehlung XVII. Polyterephthalsäurediolester (Stand 01.07.2016) dürfen neben den gemäß der Europäischen Kunststoffverordnung (EU) Nr. 10/2011 bereits zugelassenen Additiven unter den dort genannten Beschränkungen von der Herstellung und Aufarbeitung der Polyterephthalsäurediolester her in den Fertigerzeugnissen nur in folgenden Mengen enthalten sein: der Gehalt an Phosphor darf 125 mg/kg des Fertigerzeugnisses nicht überschreiten.

Die maximalen Gehalte der Oxide von Antimon, Calcium, Gallium, Germanium, Kobalt, Lithium, Mangan, Zink und Titan betragen: 350 mg/kg Antimon^[3], 20 mg/kg Gallium, 100 mg/kg Germanium, 125 mg/kg Kobalt^[3], 130 mg/kg Lithium, 140 mg/kg Mangan^[3], 80 mg/kg Zink, 120 mg/kg Titan^[4].

Fertigerzeugnisse, deren Verwendungszweck nicht dazu führt, dass sie über einen längeren Zeitraum einer Temperatur von mehr als 80 ° C ausgesetzt werden, können auch Bleioxidreste enthalten, sofern ihre Konzentration 40 mg/kg nicht überschreitet.

In der Verordnung (EU) Nr. 10/2011 werden mehrere anorganische Komponenten durch spezifische Migrationsgrenzwerte beschränkt. Mit Ausnahme von Antimon liegen für diese Komponenten bislang keine Modellierungsdaten (z.B. Aktivierungsenergien, Diffusionskoeffizienten) vor. Mengen im Material, die den jeweiligen spezifischen Migrationsgrenzwerten entsprechen, können jedoch für Oberflächen-Volumen-Verhältnisse (OVV) von 6 dm²/kg (EU-Würfel und ungefähres OVV einer 1 L-Flasche) und ein Flächengewicht von 4,2 g/dm² unter der Annahme eines Totalübergangs, und der Annahme, dass die Migration von beiden Seiten unabhängig ist, berechnet werden.

Die spezifischen Migrationsgrenzwerte sowie die entsprechenden Höchstgehalte sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

^[3] Für den Übergang dieser Stoffe in Lebensmittel gelten die Bestimmungen der Verordnung (EU) Nr. 10/2011.

^[4] Als Additive gemäß Verordnung (EU) Nr. 10/2011 sind zugelassen: Calciumoxid, Zinkoxid, Titanoxid.

Tabelle 7: Max. Gehalte an anorganischen Bestandteilen im Material, die unter der Annahme eines Totalübergangs den spezifischen Migrationsgrenzwerten (SML) für ein Oberflächen-Volumen-Verhältnis von 6 dm²/kg entsprechen

Element	SML gemäß Verordnung (EU) Nr. 10/2011 [mg/kg Lebensmittel]	Max. Gehalt im Material, der dem SML entspricht [mg/kg Material]
Aluminium	1	79
Arsen	n.n. (NWG: 0,01)	1
Barium	1	79
Calcium	60 (OML)	4762
Cadmium	n.n. (NWG: 0,002)	0,2
Cobalt	0,05	4
Chrom*	n.n. (NWG: 0,01)	1
Kupfer	5	397
Europium	0,05	4
Eisen	48	3810
Gallium	60 (OML)	4762
Germanium	60 (OML)	4762
Gadolinium	0,05	4
Kalium	60 (OML)	4762
Lanthan	0,05	4
Lithium	0,6	48
Magnesium	60 (OML)	4762
Mangan	0,6	48
Natrium	60 (OML)	4762
Nickel	0,02	2
Phosphor	60 (OML)	4762
Blei	n.n. (NWG: 0,01)	1
Antimon	0,04	3
Terbium	0,05	4
Titan	60 (OML)	4762
Zink	5	397

n.n. nicht nachweisbar

NWG: Nachweisgrenze

OML: Gesamtmigrationsgrenzwert (Overall Migration Limit)

Wenn die in Tabelle 7 angegebenen Gehalte an anorganischen Bestandteilen im Material nicht überschritten werden, sind keine Migrationsprüfungen erforderlich.

Für Antimon sind in der Literatur die Aktivierungsenergie und Diffusionskoeffizienten in PET-Getränkeflaschenmaterialien beschrieben^[5]. Basierend auf dem in der BfR-Empfehlung angegebenen, maximalen Antimon-Gehalt von 350 mg/kg Material und unter Berücksichtigung migrationstheoretischer Überlegungen ($E_A = 184$ kJ/mol, $D_0 = 1 \cdot 10^{14}$ cm²s, $K = 1$) kann der spezifische Migrationsgrenzwert von 0,04 mg/kg Lebensmittel gemäß Verordnung (EU) Nr. 10/2011 bei der vorgesehenen Anwendung nicht überschritten werden. Daher ist auch hier nur die Überwachung des Restgehalts im Material notwendig. Migrationstests sind demnach nicht erforderlich, wenn der Gehalt von Antimontrioxid der BfR-Empfehlung entspricht.

Die Grenze für die Summe von Blei, Cadmium, Chrom (IV) und Quecksilber beträgt 100 mg/kg gemäß EU-Richtlinie 94/62/EG (letzte Änderung durch Richtlinie 2005/20/EG) für Verpackungen und Verpackungsabfälle.

In dem Muster wurde Antimon mit 225 mg/kg Material und Titan mit 10 mg/kg quantifiziert. Die Gehalte aller weiteren untersuchten Elemente lagen unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenzen (BG) im Material.

Die Konzentrationen der untersuchten anorganischen Verbindungen im Material entsprechen der BfR-Empfehlung XVII. Weiterhin entspricht das Muster bezüglich der Migration von anorganischen Komponenten der Verordnung (EU) Nr. 10/2011 in Kontakt mit allen Arten von Lebensmitteln bei Langzeitlagerung bei Raumtemperatur und darunter einschließlich Heißabfüllung.

Die Probe entspricht auch dem Grenzwert für Blei, Cadmium, Chrom (IV) und Quecksilber gemäß der EU-Richtlinie 94/62/EG über Verpackungen und Verpackungsabfälle.

6.2 Target / non-Target Screeninguntersuchung auf organische Komponenten

In der durchgeführten Headspace-Screeninganalyse wurde die PET typischen Substanzen Acetaldehyd, Essigsäure, 2-Methyl-1,3-dioxolan und Ethylenglycol detektiert

Mittels Screening wurden in den Extrakten des Musters weiterhin die PET typischen Oligomere, 1,4-Bis-(2-ethyl-6-methyl-phenylamino)-9,10-anthracendion (Macrolex Blue 3R) und zwei nicht identifizierte Substanzen (Peak 2 und 5) detektiert. Des Weiteren wurde Acetyltributylcitrat mittels spezifischer Methode detektiert.

Der spezifische Migrationsgrenzwert von Acetaldehyd beträgt 6 mg/kg, der Summengrenzwert von Mono- und Diethylenglykol (einschließlich des Stearylsäureesters) 30 mg/kg, der Grenzwert von Terephthalsäure 7.5 mg/kg und von Isophthalsäure 5 mg/kg. Essigsäure und Acetyltributylcitrat sind ohne spezifischen Migrationsgrenzwert zugelassen.

Die weiteren detektierten Substanzen sind in Verordnung (EU) Nr. 10/2011 nicht gelistet.

^[5] F. Welle, R. Franz, Migration of antimony from PET bottles into beverages: determination of the activation energy of diffusion and migration modelling compared with literature data, Food Additive and Contaminants 2011 Jan; 28(1):115-26. doi: 10.1080/19440049.2010.530296.

Farbstoffe sind nicht Bestandteil der Positivliste der Verordnung (EU) Nr. 10/2011. Sie müssen den Sicherheitsanforderungen des Artikels 3 der Europäischen Rahmenverordnung (EG) Nr. 1935/2004 entsprechen und werden nach nationalem Recht bewertet.

Nicht absichtlich zugesetzte Stoffe (NIAS) sind ebenfalls nicht Bestandteil der Positivliste der Verordnung (EU) Nr. 10/2011. Sie können jedoch im Material vorhanden sein. Die Migration solcher Stoffe muss den Sicherheitsanforderungen des Artikels 3 der Europäischen Rahmenverordnung (EG) Nr. 1935/2004 entsprechen. Dies ist nach international anerkannten wissenschaftlichen Grundsätzen zur Risikobewertung zu beurteilen (Artikel 19 der Verordnung (EU) Nr. 10/2011).

Für die Bewertung von NIAS, für die keine andere Bewertungsgrundlage vorliegt, kann der Schwellenwert für die Migration von nicht zugelassenen Stoffen hinter einer funktionellen Barriere gemäß Artikel 13 der Verordnung (EU) Nr. 10/2011 verwendet werden. Demnach darf die Migration einen Grenzwert (Nachweisgrenze) von 10 µg/kg (ppb) Lebensmittel nicht überschreiten. Dieser Grenzwert gilt jedoch nicht für Stoffe, die nach den Kriterien der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 als "erbgutverändernd", "krebserzeugend" oder "fortpflanzungsgefährdend" (CMR) eingestuft sind. Für genotoxische Substanzen ist der Schwellenwert entsprechend dem Threshold of Toxicological Concern (TTC)-Konzept^[6] eine Exposition von 0,15 µg/Person/Tag. Das bedeutet, eine Migration kleiner oder gleich 0,00015 mg/kg Lebensmittel (0,15 µg/kg oder ppb)^[7] kann als sicher angesehen werden.

Der Ansatz, eine Migration kleiner 10 ppb von NIAS-Substanzen als sicher anzusehen, wurde in der letzten Änderungsverordnung zur Kunststoffverordnung (EU) Nr. 10/2011, Verordnung (EU) 2020/1245, präzisiert und bezüglich des Ausschlusses genotoxischer Substanzen verschärft durch die Erweiterung auf alle Substanzen deren Genotoxizität nicht ausgeschlossen werden kann (Erwägungsgrund 28). Der 0,15 ppb-Grenzwert ist mit der Änderungsverordnung 2020/1245 mittelbar in die Kunststoffverordnung übernommen worden, indem solche Substanzen, bei denen eine Migration aus dem fertigem Material von mehr als 0,00015 mg/kg Lebensmittel oder Lebensmittelsimulanz zu erwartet ist, in der Lieferkette kommuniziert werden müssen (neue Fassung Anhang IV Nr. 6).

Für 1,4-Bis-(2-ethyl-6-methyl-phenylamino)-9,10-anthracendion (Macrolex Blue 3R) liegt ein Registration Dossier der ECHA (Europäische Chemikalien Agentur) vor^[8]. Demnach zeigten die durchgeführten in-vitro Genotoxizitätsstudien keinen Hinweis auf Mutagenität und Clastogenität (OECD 471, OECD 473, OECD 476).

Die berechnete Migration des Farbstoffs Macrolex Blue 3R und der unbekanntem Substanzen lag im Bereich von bzw. deutlich unterhalb von 0,15 µg/kg Lebensmittel, dem Grenzwert für genotoxische Substanzen und kann daher als unbedenklich angesehen werden.

^[6] EFSA (2012). "Scientific Opinion on Exploring options for providing advice about possible human health risks based on the concept of Threshold of Toxicological Concern (TTC)." EFSA Journal 10(7): 103 doi:10.2903/j.efsa.2012.2750.

^[7] Applying the exposure assumption that a person (60 kg body weight) consumes 1 kg food containing the substance at the limit daily.

^[8] <https://echa.europa.eu/de/registration-dossier/-/registered-dossier/10374/7/7/1>

2-Methyl-1,3-Dioxolan ist ein typisches PET-Nebenprodukt. Für 2-Methyl-1,3-Dioxolan gibt es keine Einstufung gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008. Aufgrund seiner strukturellen Eigenschaften hat eine Recherche mit der online-Software ToxTree^[9] über die Entscheidungsbäume „In vitro mutagenicity (Ames test) alerts by ISS“ und „Carcinogenicity (genotox and nongenotox) and mutagenicity rulebase by ISS“ jedoch keine Hinweise auf Mutagenität sowie genotoxische/nicht-genotoxische Kanzerogenität ergeben.

Für die Migration von 2-Methyl-1,3-Dioxolan kann daher ein Grenzwert von 10 ppb herangezogen werden. Basierend auf dem semi-quantifizierten Gehalt und migrationstheoretischen Überlegungen kann dieser Grenzwert nicht überschritten werden.

Unter Berücksichtigung aller Befunde sowie migrationstheoretischer Überlegungen^[10] kommen wir zum Schluss, dass die untersuchten PET Muster die Anforderungen an die Gesamtmigration und an die spezifische Migration von Mono- und Diethylenglykol, Tere- und Isophthalsäure gemäß der Verordnung (EU) Nr. 10/2011 in Kontakt mit allen Arten von Lebensmitteln bei jeglicher Langzeitlagerung bei Raumtemperatur und darunter einschließlich Heißabfüllung einhält.

Bezüglich der detektierten NIAS, entspricht das Material den Sicherheitsanforderungen von Artikel 3 der Verordnung (EG) Nr. 1935/2004 für die oben genannten Kontaktbedingungen.

7 Unterschriften

Fraunhofer-Institut
für Verfahrenstechnik
und Verpackung IVV

Freising, 18.09.2023

Annika Ebert
stellv. Prüfleitung Migration

Carina Stärker
autorisierte/r Wissenschaftler/in Migration

^[9] <https://apps.ideaconsult.net/data/ui/toxtree>

^[10] A. Störmer, R. Franz, F. Welle, New Concepts for Food Law Compliance Testing of Polyethylene Terephthalate Bottles, Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 2004, 100(2), 47-52