



Oktober 2016

Kundeninformation

Primäre aromatische Amine in Druckfarben für Servietten

Auf Grund der von verschiedenen Untersuchungsämtern durchgeführten Analysen an Servietten ist der Themenkomplex primäre aromatische Amine (paA) in der Vergangenheit in den Fokus gerückt. Im Markt führte dies zu Verunsicherungen im Hinblick auf die Analyse der paA und der Bewertung der Ergebnisse. Dieses Schreiben soll über die Hintergründe der aktuellen Situation und die Aktivitäten der Druckfarbenhersteller informieren.

Azopigmente werden weitläufig als Farbmittel in Druckfarben zur Bedruckung von Bedarfsgegenständen eingesetzt, vornehmlich im Farbtonbereich Gelb, Orange und Rot. PaA sind Vorprodukte in der Synthese von Azopigmenten. Bei der Herstellung der Azopigmente werden die paA chemisch umgesetzt, gleichwohl sind geringe Restgehalte der paA im Spurenbereich in den Azopigmenten nachweisbar und technisch nicht vermeidbar. Auch für die Synthese einiger anderer Pigmente, die nicht zur Gruppe der Azopigmente gehören, werden paA als Vorprodukte eingesetzt und können dort in Spuren vorhanden sein. Daher sind Risk Assessment und Management für paA unabdingbar.

Grenzwerte für paA in Servietten (Lebensmittelkontaktpapier)

Mit Aktualisierung der XXXVI. Empfehlung des Bundesinstituts für Risikobewertung „*Papiere, Kartons und Pappen für den Lebensmittelkontakt*“ vom 01.07.2015 wurde ein Grenzwert für paA definiert:

„Bei spezifikationsgemäßer Anwendung darf eine Freisetzung von primären aromatischen Aminen am fertigen Erzeugnis (Papiere, Kartons und Pappen) mit einer summarischen Nachweisgrenze von 0,01 mg/kg Lebensmittel bzw. Lebensmittelsimulanz nicht nachweisbar sein. Für primäre aromatische Amine, die als Kanzerogene der Kategorien 1A und 1B nach der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 eingestuft sind, gilt zusätzlich die Anforderung, dass ihre Freisetzung als Einzelsubstanz mit einer Nachweisgrenze von 0,002 mg/kg Lebensmittel bzw. Lebensmittelsimulanz nicht nachweisbar sein darf.“

Diese Regelung hat ebenfalls Eingang in den Entwurf der Einundzwanzigsten Verordnung zur Änderung der Bedarfsgegenständeverordnung (sogenannte „Druckfarbenverordnung“) gefunden: *„Ein Übergang [von paA] auf Lebensmittel darf nicht nachweisbar sein. Als nicht nachweisbar gilt ein Übergang bis zu 0,01 Milligramm der Summe an primären aromatischen Aminen pro Kilogramm des Lebensmittels. Für die in Anlage 1 Nummer 7 genannten primären aromatischen Amine gilt zusätzlich je Einzelsubstanz die Nachweisgrenze 0,002 Milligramm pro Kilogramm des Lebensmittels.“*¹

¹ Entwurf Einundzwanzigste Verordnung zur Änderung der Bedarfsgegenständeverordnung Stand 24.06.2016, Anlage 14, Tabelle 4



Oktober 2016

Analysemethoden und Bewertung der Ergebnisse

Die aktuelle Analytik zur Bestimmung der paA stützt sich auf die folgenden Methoden:

- DIN EN 645 - Kaltwasserextrakt – Probenaufbereitung²
- Spezifische Bestimmung von paA mit Hausmethoden

Die früher übliche Methode ASU L 00.00-6 nach § 64 LFGB - Photometrische Summenbestimmung³ wird in der Regel nicht mehr angewendet. Es hat sich herausgestellt, dass diese Methode keine ausreichende Zuverlässigkeit bietet.

DIN EN 645 – Kaltwasserextrakt – Probenaufbereitung

Nach dieser Vorschrift werden 40 g Servietten in 1 Liter Wasser gelöst und der Probenansatz bleibt 24 Stunden bei (23±2)°C stehen.

40 g Servietten entsprechen bei den üblichen dreilagigen Produkten ca. 8 Servietten und damit einer Fläche von ca. 80 dm².

Spezifische Bestimmung von paA mit Hausmethoden

Untersuchungsämter und private Institute haben Hausmethoden zur Bestimmung der paA im Kaltwasserextrakt entwickelt. Dabei kommen in erster Linie HPLC-Verfahren mit MS/MS- oder DAD-Detektion zum Einsatz.

Bewertung der Ergebnisse

Die Bewertung fällt wegen der sehr großen Fläche, die zur Extraktion herangezogen wird, im Vergleich zu Kunststoffverpackungen mehr als zehnmals strenger aus.

Die in DIN EN 645 unzureichend beschriebene Probenaufbereitung und unterschiedliche Lagerung der Extrakte können zu untereinander nicht reproduzierbaren und nicht vergleichbaren Ergebnissen führen.

² Papier und Pappe vorgesehen für den Kontakt mit Lebensmitteln, Herstellung eines Kaltwasserextraktes

³ Untersuchung von Lebensmitteln - Bestimmung von primären aromatischen Aminen in wässrigen Prüflebensmitteln



Aktionsplan: Reduzierung des paA-Gehalts von Druckfarben für Servietten

Nach einem Gespräch mit dem BfR hat der VdL im August 2012 einen Aktionsplan verabschiedet mit dem Ziel, den paA-Gehalt von Druckfarben für Servietten zu reduzieren. Durch Einbindung von Rohstofflieferanten und engere Spezifikation des paA-Gehalts von Azopigmenten sowie durch Einsatz von Alternativpigmenten und Umformulierungen stehen seit längerer Zeit optimierte Druckfarbenprodukte zur Verfügung.

Im Rahmen der festgelegten Maßnahmen wurde außerdem ein Änderungsantrag zur DIN EN 645 gestellt, um zukünftig eine flächenbezogene Auswertung der Extraktionsergebnisse zu gewährleisten. Aktuell wird ein Projekt zur Überarbeitung der Norm unter Beteiligung des VdL durchgeführt.

Weiterhin wurde zur spezifischen Analytik der paA eine Laborvergleichsuntersuchung (LVU) initiiert, die unter Leitung des BfR durchgeführt wurde mit dem Ziel, die Leistungsfähigkeit der Methodik zu überprüfen. Aus der statistischen Auswertung der LVU hat das BfR die Schlussfolgerung gezogen, dass für die vier untersuchten Amine bei sorgfältiger Durchführung der Analysen trotz unterschiedlicher Methoden gut reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden können. Das entspricht – insbesondere bei paA, die im Rahmen der LVU nicht betrachtet wurden und bei Messwerten nahe der Nachweisgrenze von 0,002 mg/kg - nicht in jedem Fall den Erfahrungen mit den Ergebnissen von Praxisanalysen, die bei verschiedenen Laboren in Auftrag gegeben wurden.

Hinweise zur Beauftragung von paA-Analysen an Servietten

Zur Erzielung verlässlicher Ergebnisse mit guter Reproduzierbarkeit empfehlen wir die Beachtung folgender Punkte:

- Die Löslichkeit einzelner paA ist abhängig vom pH-Wert des für den Kaltwasserextrakt eingesetzten Wassers. pH-Wert und Leitfähigkeit des verwendeten Wassers sollten im Prüfbericht dokumentiert werden.
- Einige paA können bei der Lagerung des Kaltwasserextrakts abgebaut werden. Die Gehaltsbestimmung sollte deshalb möglichst unmittelbar nach Herstellung des Extrakts durchgeführt werden. Sollte dies nicht möglich sein, sollte der Kaltwasserextrakt maximal 24 h bei 4°C gelagert werden.
- Die Gehaltsbestimmung der paA sollte mittels HPLC-MS/MS-Methodik durchgeführt werden.
- Zur statistischen Absicherung der Ergebnisse sollten grundsätzlich Mehrfachbestimmungen durchgeführt werden. Im Prüfbericht sollte die Analysentoleranz angegeben werden.



Oktober 2016

Kundeninformation: Primäre aromatische Amine in Druckfarben für Servietten

4

Zusammenfassung

Eine amtliche spezifische Methode zum Nachweis von paA existiert nicht. Stattdessen nutzen die Landesuntersuchungsämter und Prüfinstitute unterschiedliche Methoden zur spezifischen Bestimmung von paA. Zur Erzielung vergleichbarer Ergebnisse sollten die aufgezeigten Empfehlungen berücksichtigt werden.

Mit den optimierten Druckfarbenprodukten können die in der XXXVI BfR-Empfehlung und im Entwurf der Einundzwanzigsten Verordnung zur Änderung der Bedarfsgegenständeverordnung gestellten Anforderungen eingehalten werden.

TK-Druckfarbe, 11. Oktober 2016