

**VdMi Stellungnahme zu den Anforderungen der
15. Änderung der Kunststoffverordnung (EU) Nr. 10/2011
und den damit verbundenen Schwierigkeiten in der praktischen Umsetzung
für die Hersteller von Pigmenten und Masterbatches**

Die 15. Änderung der Kunststoffverordnung, die am 3. September 2020 als Verordnung (EU) 2020/1245 im Amtsblatt veröffentlicht wurde und am 23. September 2020 in Kraft getreten ist, beinhaltet u. a. folgende Änderungen:

- Die Anpassung der spezifischen Migrationsgrenzwerte SML (Anhang II (1)) für bestimmte Elemente/Schwermetalle, im Wesentlichen Absenkungen
- Neuerungen bei der Analytik von Chrom, insbesondere die Unterscheidung von Chrom-VI/III
- Neuer Passus bei den spezifischen Migrationsgrenzwerten SML für PAA (Anhang II (2))
- Änderung im Anhang IV in der Konformitätserklärung (Punkt 6), verpflichtende Mengenangaben zu SML-relevanten Stoffen aus Anhang II für Zwischenprodukte/Intermediates
- Information zu Stoffen mit Genotoxizität

Zusammenfassung:

Zu Beginn möchten wir voranstellen, dass wir im Jahr 2019 die Möglichkeit genutzt haben unsere Bedenken an den Gesetzgeber (EU-Kommission, BMEL) mitzuteilen. Diese Industrieeingaben, u. a. von VdMi und Eurocolour, mit denen wir ausdrücklich auf die Schwierigkeiten im Hinblick auf die Analytik und die Kommunikation in der Lieferkette aufmerksam gemacht haben, wurden nicht berücksichtigt; dies wurde im Nachhinein mit der hohen Arbeitsbelastung der Kommission begründet.

Die Pigmenthersteller und auch die Masterbatchhersteller können als Lieferanten (Rohstoff und Zwischenprodukt) in der Wertschöpfungskette nur sehr schwer eine sichere Aussage zur Migration aus dem Endprodukt machen.

Die verpflichtende Mengenangabe aller SML-relevanten Stoffe nach Anhang II und exakte Bewertung (für eine Migration im Endprodukt), die in einem Rohstoff oder Zwischenprodukt enthalten sind bzw. enthalten sein können oder sicher nicht enthalten sind, ist nicht praktikabel und aus unserer Sicht keine adäquate Information. Davon sind die Hersteller von Masterbatches als typische Zwischenprodukte und die Hersteller von Pigmenten und Füllstoffen als Rohstoff betroffen. Diese neue Anforderung in Anhang IV Punkt 6, soll innerhalb der Kunststofflieferkette umgesetzt werden.

In Erwägungsgrund 27 wird folgende Begründung für die Mengenangabe genannt:

(27) Die neuen oder aktualisierten Beschränkungen für die Stoffe in Anhang II erfordern eine klare Kommunikation in der Lieferkette, um sicherzustellen, dass den Unternehmen, die Produkte von Zwischenstufen der Lieferkette oder fertige Materialien und Gegenstände, in denen diese Stoffe vorhanden sein können, verwenden, adäquate Informationen zum Vorkommen dieser Stoffe zur Verfügung stehen. Werden diese Informationen nicht bereitgestellt, können sie keine Gewissheit über das Vorkommen und die Menge dieser Stoffe haben und müssten häufiger testen, als wenn diese Informationen bereitgestellt würden. Ist den Unternehmen Vorkommen und Menge dieser Stoffe dagegen bekannt, können in vielen Fällen einfache Berechnungsmethoden zur Feststellung, ob ein Grenzwert überschritten werden könnte, ausreichen und eine analytische Überprüfung wäre gar nicht erforderlich. Überdies ist eine Meldung der Stoffmengen auch deswegen

erforderlich, damit das Vorkommen dieser Stoffe mit Blick auf nachgeordnete Stufen der Lieferkette kommuniziert werden kann.

Daher sollte Anhang IV Nummer 6 der Verordnung dahingehend geändert werden, dass klargestellt wird, dass die Menge der Stoffe, für die Beschränkungen gemäß Anhang II gelten, in die Konformitätserklärung aufzunehmen ist.

Aktuell liegen die neubenötigten geforderten Daten nicht vor, es kommt zu Rückfragen und erheblichem Analysenaufwand. Die Masterbatch- und Pigment-Hersteller nehmen nachfolgend gemeinsam Stellung zu den analytischen Herausforderungen und den praktischen Problemen/Schwierigkeiten bei der Umsetzung und zeigen dabei auch Lösungsmöglichkeiten auf.

Anorganische Pigmente

Zahlreiche anorganische Pigmente werden seit Jahrzehnten in Masterbatches zur Einfärbung von Kunststoffen eingesetzt. Dazu zählen komplexe anorganische Buntpigmente, Eisenoxide und Titandioxid. Viele dieser Substanzen sind natürlicher Bestandteil der Biosphäre.

Pigmente sind unlöslich im Anwendungsmedium. Jede Löslichkeit würde sichtbar sein und Reklamationen seitens der Verwender auslösen.

Darüber hinaus belegen Studien, dass bei Pigmenten und Füllstoffen, die in eine Kunststoffmatrix eingebunden sind, eine Migration von (Nano-)Partikeln und somit ein Übergang auf das Lebensmittel ausgeschlossen werden kann, insofern die Teilchen größer als 2-3 nm sind.

Dies wurde in Migrationsstudien des Fraunhofer Instituts in Freising nachgewiesen. Dem VdMi Papier „Fakten zur Nanodiskussion in der Pigment- und Füllstoffindustrie“ ist dazu Folgendes zu entnehmen:

Die Fraunhofer Studie zur Migration von Nanopartikeln:

Pigmente und Füllstoffe werden vielfach in Kunststoffen, Lacken und Druckfarben eingesetzt, die auch mit Lebensmitteln in Kontakt kommen. Dabei muss sichergestellt werden, dass kein Übergang auf das Lebensmittel stattfindet. Aufgrund dessen, dass viele Pigmente und Füllstoffe unter die aktuelle Kommissionsdefinition von Nanomaterialien fallen, hat die Frage, ob Nanopartikel aus Kunststoffen oder Druckfarben migrieren und so auf Lebensmittel übergehen können, zunehmend an Bedeutung gewonnen. Anhand von Migrationsstudien aus Kunststoff sowie theoretischen Überlegungen konnte gezeigt werden, dass eine Teilchenmigration für Teilchen, die größer als 2 bis 3 nm sind, auszuschließen ist.

Analytik Chrom

In Anhang II, Bemerkung 3 steht zur Analytik von Chrom

(3) Zur Überprüfung der Einhaltung der Verordnung gilt für den Gesamtgehalt an Chrom eine Nachweisgrenze von 0,01 mg/kg. Wenn der Unternehmer, der das Material in Verkehr gebracht hat, jedoch gestützt auf die vorhandenen Nachweise belegen kann, dass das Vorhandensein von sechswertigem Chrom in dem Material ausgeschlossen ist, weil es während des gesamten Herstellungsprozesses weder verwendet wird noch sich bildet, gilt für den Gesamtgehalt an Chrom ein Grenzwert von 3,6 mg/kg Lebensmittel.

Chrom ist ein in der Biosphäre verbreitetes Element. Es gibt aktuell keine Möglichkeit, die Anwesenheit von Chrom-(VI) in den sehr geringen Spuren analytisch auszuschließen. Dies betrifft nahezu alle chromhaltigen Pigmente. Es würde somit immer der Migrationswert von 0,01 mg/kg am Endprodukt gelten, der aus unserer Sicht sehr niedrig ist. Es existiert keine Methode für die Analytik von Chrom-(VI) im ppb-Bereich, die für die vorliegenden unlöslichen Materialien anwendbar ist.

Für den Pigment- und den Masterbatch-Hersteller ist es sehr schwer zu beurteilen, ob die 0,01 mg/kg einzuhalten sind. Eine Worst Case-Berechnung am Beispiel Chrom zeigt, dass damit

nicht die Analyse am Endprodukt, dem Lebensmittelbedarfsgegenstand (EN: Food Contact Material, FCM), ersetzt werden kann.

Bei der Zugabe von 5 % eines ausgewählten Pigments im Masterbatch (Intermediate) resultieren aus der Worst Case-Berechnung Werte im FCM, die eine Migrationsanalyse am Endprodukt, dem finalen FCM, notwendig machen.

Rechenbeispiel: Pigment Brown 24, anorganisches Buntpigment

- Chromgehalt 3,6 % = 36.000 ppm
- Gehalt lösliches Chrom-(VI) = 3 ppm, Salzsäureextrakt 0,1 M nach AP(89)1
- Zugabe Pigment ins Zwischenprodukt (Masterbatch) = 5 %
- Zugabe Zwischenprodukt (Masterbatch) ins FCM = 6 %

Berechnung Worst Case des Gesamt-Chromgehaltes:

- $36.000 \text{ ppm} \times 5 \% = 1800 \text{ ppm}$ [Konzentration im Zwischenmaterial]
- $1.800 \text{ ppm} \times 6 \% = 108 \text{ ppm}$ [Konzentration im FCM]
- Migrationsanalyse am FCM nötig

Berechnung mit löslichem Chrom-(VI)-Gehalt:

- $3 \text{ ppm} \times 5 \% = 0,15 \text{ ppm}$ [Konzentration im Zwischenmaterial]
- $0,15 \text{ ppm} \times 6 \% = 0,009 \text{ ppm}$ [Konzentration im FCM]
- $< 0,01 \text{ ppm}$ (bei 100 % Migration)

Die Migration von 100 % ist unrealistisch. Zudem sind mit dem analytischen Wert und dem daraus berechneten Gehalt des Migranten im FCM weitere Migrationsberechnungen möglich. Diese werden am Ende unserer Stellungnahme beschrieben.

In der verbindlich vom Gesetzgeber geforderten Mengenangabe fehlt die Differenzierung zwischen unlöslichen und löslichen Bestandteilen. Die Angabe einer Gesamtmenge führt häufig zu extrem hohen Maximalwerten, da auch konstituierende Bestandteile betroffen sind. Dadurch wird eine Analyse am fertigen FCM zwingend notwendig. Dies steht im deutlichen Widerspruch zum Ziel im Erwägungsgrund 27, d. h. die Analytik am Endprodukt durch Mehrinformationen am Beginn der Lieferkette zu reduzieren.

Ein in der Praxis gängiges Analyseverfahren bei Pigmenten ist das Salzsäure-Extraktionsverfahren. Die Ergebnisse werden, bei Bedarf, auch an Kunden kommuniziert.

Salzsäure 0,1 N bzw. 0,07 N ist das Simulanz in der Spielzeug Richtlinie/Normung (Magensimulanz), welches auf der Annahme (Worst Case) beruht, dass ein Kind einen Bauklotz verschluckt (orale Aufnahme).

Erfasst wird der in 0,07 N Salzsäure lösliche Anteil, ermittelt nach DIN 53770. Grundlage ist hier die *BfR-Empfehlung IX für Farbstoffe zum Einfärben von Kunststoffen und anderen Polymeren für Bedarfsgegenstände*. Die BfR-Empfehlung beinhaltet nicht alle Elemente aus Anhang II, in der Praxis werden aber fast alle bestimmt.

Das Lebensmittelsimulanz „B“ in der Kunststoffverordnung ist Essigsäure 3 Gew.-%. Salzsäure 0,07 / 0,1 N hat aber eine größere Lösekraft (= Worst Case) als Essigsäure und einige Eco-Label basieren auch auf einem Salzsäure-Extrakt.

Organische Pigmente

Auch in organischen Pigmenten können Schwermetalle enthalten sein. In der Regel kann hier der Gesamtmetallgehalt angegeben werden, es sein denn, das Schwermetall ist konstitutionell enthalten.

Auch in der Spielzeugrichtlinie gibt es sehr niedrige Migrationsgrenzwerte (SML) für Schwermetalle, die mittels Analytik nach aktuellem Stand der Technik nicht erreicht werden können.

Dazu gibt es eine ETAD Empfehlungstabelle für organische Pigmente, womit eine Bestätigung (Einhaltung des Gesamtmetallgehalts) durch die Angabe der Maximal-Zugabemenge möglich ist, d. h. ohne Analyse.

Diese Möglichkeit ist auf organische Pigmente beschränkt, für anorganische Pigmente ist dies nicht anwendbar.

Anhang II neuer Passus für primäre aromatische Amine (PAA)

Auch hier würde eine Worst Case-Berechnung (alles migriert) bei vielen Pigmenten zu einer SML-Grenzwert-Überschreitung führen. Eine Bestätigung über eine Worst Case-Berechnung ist bei den PAA nicht sinnvoll, denn es fehlt eine Migrationsstudie am Endprodukt, die einen Faktor für die tatsächliche Migration ermittelt (x % migrieren). Bereits durchgeführte Messungen zeigten, dass relativ wenig in das FCM migriert. Es gibt auch Erfahrungen, dass die Migration sehr stark von den Produktionsverfahren bei der Herstellung des FCM abhängig ist.

Ein praktikabler Weg wäre hier die Nennung, welche PAA zu erwarten sind, zusammen mit einem Mengenbereich (z. B. 20 / 50 / 100 ppm), eine weitere, genauere Spezifizierung ist nicht möglich. Dadurch wird die Notwendigkeit einer Migrationsanalyse am FCM nicht generell vermieden.

Genotoxische Stoffe

Die neuen Anforderungen aus Anhang IV Punkt 6 zu genotoxischen Stoffen sind aus unserer Sicht nicht zu erfüllen, denn eine Migration kann nie ganz ausgeschlossen werden.

„[...] deren Genotoxizität nicht ausgeschlossen worden ist und die aus der beabsichtigten Verwendung auf einer Herstellungsstufe dieses Zwischenmaterials herrühren und in einer Menge vorhanden sein könnten, bei der eine Migration aus dem fertigen Material von mehr als 0,00015 mg/kg Lebensmittel oder Lebensmittelsimulanz zu erwarten ist.“

Es gibt nur wenige Ausnahmefälle, bei denen für ein Produkt die Genotoxizität ausgeschlossen werden kann. Zum Beispiel für Großmengenprodukte (Pigmente), gab es unter REACH Untersuchungen zur Genotoxizität.

Die Angabe von Substanzen, bei welchen die Genotoxizität nicht ausgeschlossen werden und potentiell in den genannten Mengen migrieren kann, betrifft Verunreinigungen, die sowohl durch die eingesetzten Rohstoffe als auch durch Abbaureaktionen während des Verarbeitungsschrittes entstehen können.

Dies betrifft somit eine Bewertung aller NIAS (Non intentionally added substances) im Masterbatch. Um eine entsprechende Aussage zu Substanzen und Mengen treffen zu können, wäre dies nur mit einem zusätzlichen NIAS-Screening am Masterbatch zu beurteilen.

Die analytische Identifikation von unbekanntem Substanzen in Gemischen ist dabei eine sehr anspruchsvolle Herausforderung, welche eine aufwändige Analytik benötigt. Die Vorhersage einer Migration in den verschiedensten Zusammensetzungen und Anwendungspolymeren und Anwendungen ist mittels einer theoretischen Betrachtung nicht möglich.

In den nachfolgenden Verarbeitungsschritten können NIAS gebildet oder eingetragen werden.

Der analytische Aufwand würde sich mit diesem Vorgehen verdoppeln, da solche NIAS-Screenings aufgrund der nachgelagerten Verarbeitung nochmals am Endartikel durchgeführt werden müssen.

Berechnung/Modellrechnung

Ein Migrations-Modelling, eine Modellrechnung, wäre für Masterbatches auf Basis der Analytik des löslichen Teils einer Substanz (z. B. Salzsäure Extraktionsverfahren) möglich.

Im Tool *“Note for guidance for petitioners presenting an application for the safety assessment of a substance to be used in food contact materials prior to its authorization”* von der EFSA (European Food Safety Authority) wird unter Punkt *“3. Calculation of the maximum possible migration”*

beschrieben, wie die Maximal-Migration auf Grundlage des Gehalts des Migranten in der Polymerprobe berechnet werden kann.

Dafür wird der Gehalt des Migranten im Polymer z. B. durch erschöpfende Extraktion oder Auflösung des Polymers bestimmt.

Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass die Ergebnisse leicht auf jeden anderen Artikel mit Lebensmittelkontakt aus demselben Polymer extrapoliert werden können, wobei nur ein Test durchgeführt werden muss.

Von Plastics Europe wurde zudem ein "*Risk Assessment of non-listed substances (NLS) and non-intentionally added substances (NIAS) under Article 19 of Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food*" erstellt. Auch hier wird unter Punkt 2.2.1.1 eine Formel angegeben, mit der eine Worst Case-Berechnung der Migration möglich ist.

Zusätzlich gibt es die Möglichkeit, mit Modellrechnungen eine maximal mögliche Zugabemenge an Masterbatch zu nennen, bei der die Grenzwerte im Endprodukt voraussichtlich nicht überschritten werden.

Migrations-Modeling

Anhand eines Rechenbeispiels für Chrom-(VI) soll gezeigt werden, ob unter Einbeziehung der kommunizierten Löslichkeit in Salzsäure und einer anschließenden Migrationsberechnung der Migrationsgehalt von Chrom-(VI) im Lebensmittel $< 0,0012$ mg/kg liegt und eine Gesundheitsschädigung somit ausgeschlossen werden kann (Erwägungsgrund (19) der Verordnung (EU) 2020/1245). Bei der Betrachtung des SML von Gesamtchrom im FCM sollte dann der SML 3,6 mg/kg gelten, anstelle von 0,01 mg/kg.

Rechenbeispiel: Pigment Brown 24, anorganisches Buntpigment (Beispiel Seite 3)

- Chromgehalt 3,6 % = 36.000 ppm
- Gehalt lösliches Chrom-(VI) = 3 ppm, Salzsäureextrakt 0,1 M nach AP(89)1
- Zugabe Pigment ins Zwischenprodukt (Masterbatch) = 5 %
- Zugabe Zwischenprodukt (Masterbatch) ins FCM = 6 %

Berechnung mit löslichem Gehalt:

→ 3 ppm x 5 % = 0,15 ppm

→ 0,15 ppm x 6 % = **0,009 ppm** [Chrom-(VI) Gehalt im FCM, 100 % Migration ist unrealistisch]

Berechnung nach dem EFSA Tool in der "*Note for guidance for petitioners presenting an application for the safety assessment of a substance to be used in food contact materials prior to its authorization*", Punkt 3. Berechnung der maximal möglichen Migration:

$$M = \frac{Q \times A \times L_p \times D}{1000}$$

Hierbei sind:

- M = die **maximal mögliche Migration** des Stoffes, ausgedrückt in mg/kg Lebensmittel
- Q = Berechnete Menge des Stoffes auf Basis einer Analyse (Salzsäureextrakt) in mg/kg Polymer (FCM), aus unserem Rechenbeispiel, Pigment Brown 24, anorganisches Buntpigment = **0,009 mg/kg Chrom-(VI) im FCM**
- A = ist die Fläche des Lebensmittelkontaktmaterials in cm², diese wird üblicherweise mit **600 cm²** festgelegt
- L_p = ist die Dicke des Lebensmittelkontaktmaterials in cm. Die maximale Dicke kann auf **0,025 cm** festgelegt werden, hier ist konventionell eine maximale Migration zu erwarten
- D = die Dichte des Polymers in g/cm³, hier beispielhaft **1,0 g/cm³**

Rechenbeispiel:

$$M = \frac{Q \times A \times L_p \times D}{1000} = \frac{0,009 \text{ mg/kg} \times 600 \text{ cm}^2 \times 0,025 \text{ cm} \times 1,0 \text{ g/cm}^3}{1000} = 0,000135 \text{ mg/kg}$$

0,000135 mg/kg ist die maximale Migration von Chrom-(VI), die durch das anorganische Buntpigment (Pigment Brown 24) aus dem FCM zu erwarten ist. Dies liegt deutlich unter dem Unbedenklichkeitsgrenzwert für Chrom-(VI), < 0,0012 mg/kg, Erwägungsgrund (19) in der Verordnung (EU) 2020/1245.

Bei der Betrachtung des Gesamtchrom-SML sollte bedingt durch dieses Pigment der SML 3,6 mg/kg gelten, anstelle von 0,01 mg/kg.

Ansprechpartner:

Verband der Mineralfarbenindustrie e. V.
Dr. Heike Liewald / Martin Brendel

liewald@vdmi.vci.de / brendel@vdmi.vci.de

Der Verband der Mineralfarbenindustrie e.V. vertritt die deutschen Hersteller von anorganischen (wie z. B. Titandioxid, Eisenoxide), organischen und metallischen Pigmenten, Füllstoffen (wie z. B. Kieselsäure), Carbon Black, keramischen Farben, Lebensmittelfarben, Künstler- und Schulfarben, Masterbatches sowie von Produkten für die angewandte Photokatalyse.