

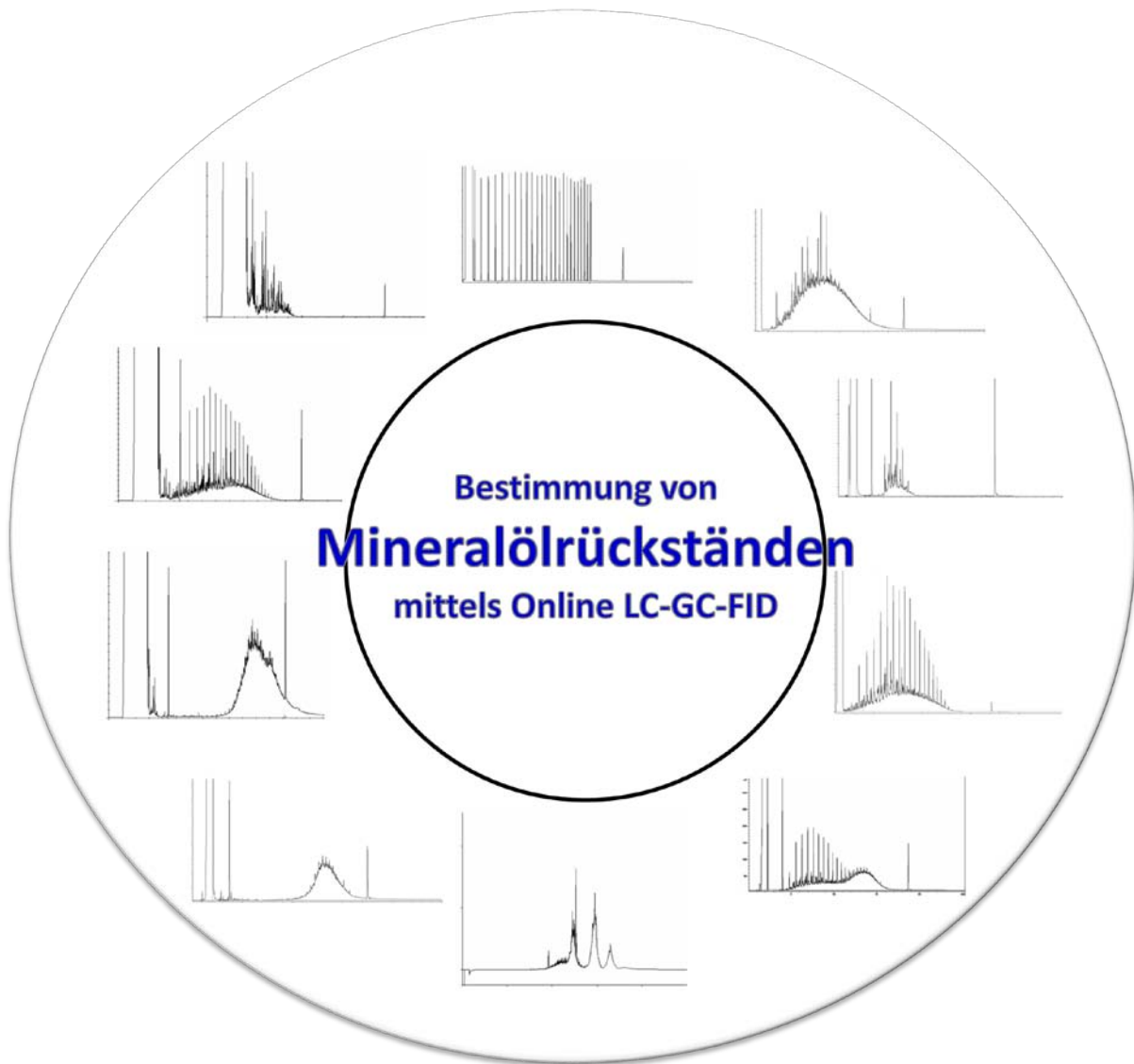
ANALYSEN

GUTACHTEN

BERATUNGEN



aktuelle Kurzinformationen zur





Hintergrund

Karton für Verpackungen wird aus ökologischen Gründen zu einem großen Teil aus recyceltem Altpapier hergestellt. Untersuchungen haben gezeigt, dass **Recyclingkartons** hohe Mineralölanteile enthalten können. Ursprung der Mineralöle sind Druckfarben, wie sie üblicherweise im Zeitungsdruck verwendet werden. Mineralöle aus Druckfarben und Recyclingkarton können in hohen Mengen in verpackte Lebensmittel übergehen. Es handelt sich dabei um kürzerkettige Mineralölfractionen mit Kohlenstoffzahlen <25 und einem hohen Anteil an Aromaten (10-25%).

Die Lebensmittel können allerdings schon vor dem Verpacken Rückstände von Mineralölen aufweisen (z.B. Schmieröl aus der Produktion).

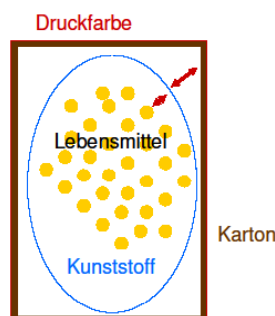


Mineralöl-Übergänge aus Verpackungsmaterialien auf Lebensmittel



Wie kommt Mineralöl in Lebensmittel?

Die Migration in das Lebensmittel erfolgt über **Verdampfung**, Transport in der Gasphase und Rekondensation im Lebensmittel. Sie ist deswegen beschränkt auf Komponenten mit einem gewissen Dampfdruck (z.B. Kohlenwasserstoffe bis ca. $n-C_{24}$). Innenverpackungen aus Papier, PE oder PP verzögern die Migration, halten sie aber nicht auf. Aluminiumbeschichtete Verpackungen oder solche aus PET gelten als **funktionelle Barriere** (migrationsdicht).



- Druckfarbe durch Karton
 - ausser bei set-off
- Karton → Innensack
 - via Gasphase
- Migration durch Innensackwand
- Innensack → Lebensmittel
 - via Gasphase

Mineralöl-Übergänge aus Verpackungsmaterialien auf Lebensmittel



MOSH und MOAH?

Die in den Kartons nachgewiesenen Mineralöle sind Gemische aus **gesättigten** und **aromatischen Kohlenwasserstoffen**:

MOSH (mineral oil saturated hydrocarbons) sind paraffinartige (offenkettige, meist verzweigte) und naphthenartige (zyklische) Kohlenwasserstoffe

MOAH (mineral oil aromatic hydrocarbons) sind aromatische, vor allem aus hoch alkylierten Systemen bestehende Kohlenwasserstoffe

Stoffklasse	Beispiel	Summenformel	Strukturformel
n-Alkane, n-Paraffine	n-Dekan	$C_{10}H_{22}$	
Iso-Alkane, iso-Paraffine	3-Methylnonan	$C_{10}H_{22}$	
Cycloalkane, Cycloparaffine, Naphthene	Cyclohexan	C_6H_{12}	
Indan, Inden, Tetralin	Indan	C_9H_{10}	
Benzol und Alkylaromaten	Toluol	C_7H_8	
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	Anthracen	$C_{14}H_{10}$	
Alkene, Olefine	1-Okten	C_8H_{16}	

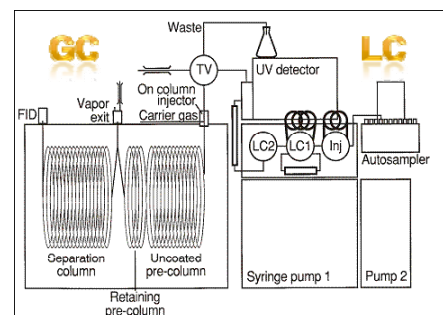
Mineralöl-Übergänge aus Verpackungsmaterialien auf Lebensmittel



Analytik

Die Messung der Mineralölgehalte in Lebensmitteln ist anspruchsvoll, weil es sich um ein komplexes Gemisch handelt, das als Summe aller Komponenten quantifiziert werden muss. Eine Einzelkomponentenanalyse ist wegen der enormen Zahl der Verbindungen nicht möglich. Zudem müssen die beiden Mineralölfractionen MOSH und MOAH von lebensmitteleigenen Kohlenwasserstoffen unterschieden und oft auch abgetrennt werden. Das erfordert spezielle Techniken. Die Untersuchung der Mineralölbestandteile wird im **Institut Kirchoff** nach einer speziellen Methode, entwickelt von Herrn Dr. Grob vom Kantonalen Labor Zürich, durchgeführt (**Online gekoppelte LC-GC-FID**).

Es steht für die Analytik der Mineralölbestandteile bislang kein genormtes, in einem Ringversuch getestetes Verfahren (**Referenzverfahren**) zur Verfügung.



Mineralöl-Übergänge aus Verpackungsmaterialien auf Lebensmittel

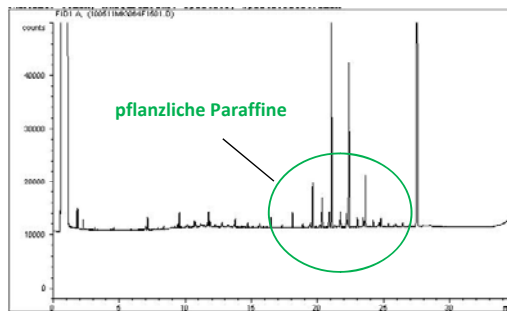


Analytik

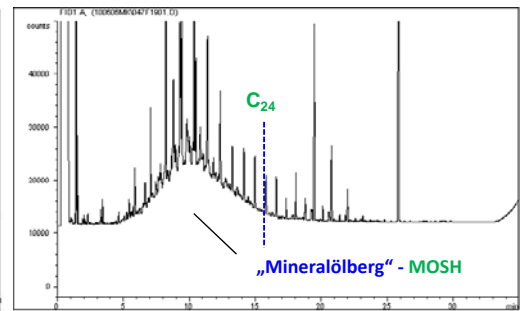
Bei der Bestimmung der Mineralöle in Lebensmitteln ist zu berücksichtigen, dass die Nachweisempfindlichkeit (Bestimmungsgrenze) abhängig vom Fettgehalt der entsprechenden Probe ist. Die **Bestimmungsgrenze** wird im Wesentlichen durch die Kapazität der Trennsäule für die vorhandenen Lipide bei der Vortrennung MOSH/MOAH bestimmt.

Durch die etablierte **Online-Kopplung von LC und GC** ist es jedoch möglich große Probevolumina nach der HPLC-Vortrennung in die GC zu überführen und somit auch bei einem hohen Fettgehalt niedrige Bestimmungsgrenzen zu erreichen.

Reis – unbelastete Probe



Reis – kontaminiert mit Mineralöl aus Recyclingkarton

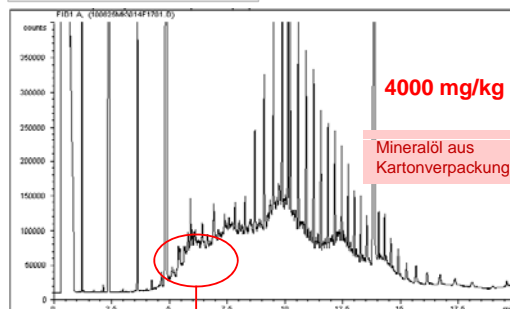


Mineralöl-Übergänge aus Verpackungsmaterialien auf Lebensmittel

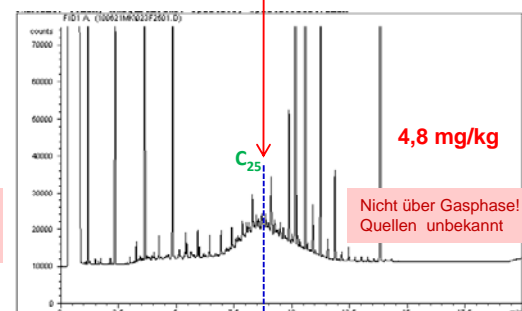
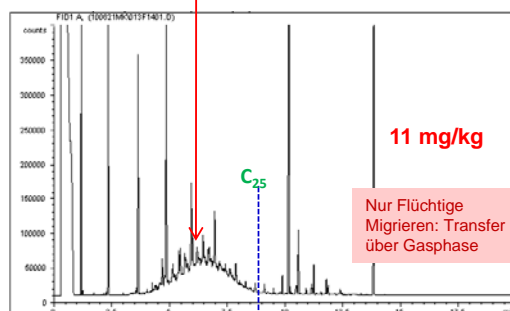
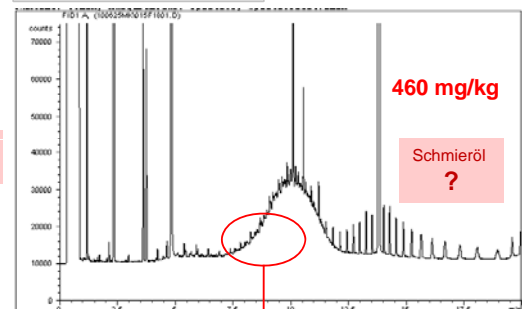


Beispielchromatogramme

Recyclingkarton Probe 1



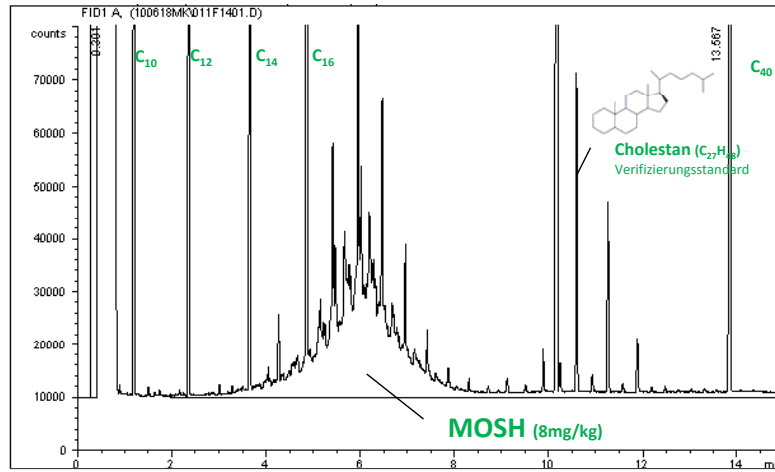
Recyclingkarton Probe 2



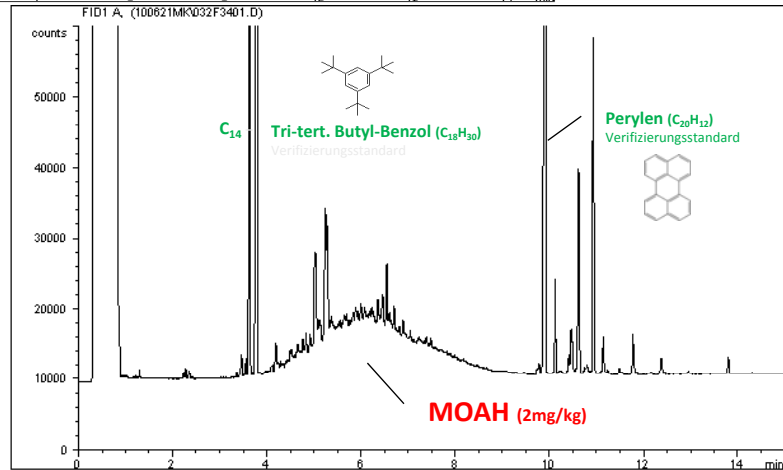
Reis in Kartonverpackung Probe 1

Reis in Kartonverpackung Probe 2

Mineralöl-Übergänge aus Verpackungsmaterialien auf Lebensmittel



Trennung von
MOSH und MOAH

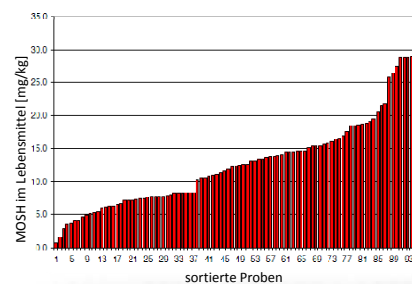


Ergebnisse

Im Zeitraum von 06/10 bis 05/11 wurden vom Institut Kirchhoff mehr als 900 Proben auf Rückstände von Mineralöl (MOSH/MOAH) untersucht. Dabei handelte es sich bei ca. 100 Proben um Verpackungsmaterial (Kartonverpackungen, Folien) und bei ca. 800 um Lebensmittelproben.

In 32% aller Lebensmittelproben konnten Rückstände von Mineralöl nachgewiesen werden. Die Mineralölkonzentration in den verpackten Lebensmitteln reichte bis zu 60mg/kg.

Die Recyclingkartons enthielten alle Mineralöl mit Aromaten (MOAH-Fraktion). Der Spitzenwert bei einer Kartonverpackung betrug 3300mg/kg.

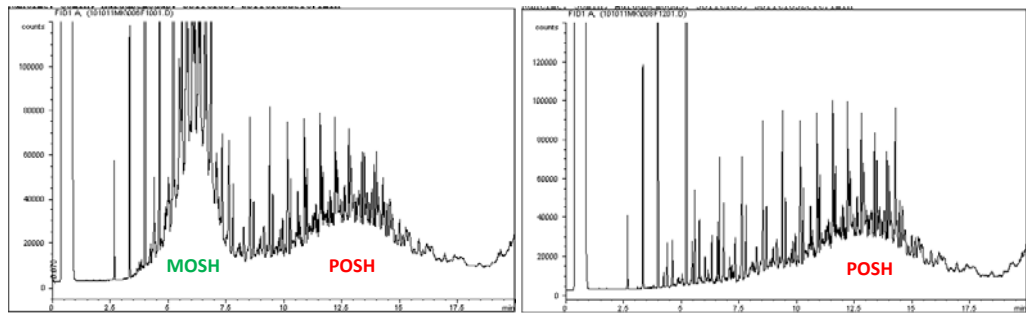




POSH

Bei der Bestimmung von Mineralöl in Verpackungsfolien ist zu berücksichtigen, dass bei der Aufarbeitung mit diesem Verfahren **Kunststoff-Oligomere**, z.B. aus Polyethylen und Polypropylen, partiell miterfasst werden (polymer oligomeric saturated hydrocarbons). Die POSH sind bezüglich ihrer chemischen Eigenschaften der Mineralölfraction der MOSH sehr ähnlich.

Die POSH zeigen im Chromatogramm ein Muster von strukturell gleichen Peakhaufen, die auf einer unaufgelösten Basislinie stehen. Die Chromatogramme der MOAH-Fraktion sind normalerweise leer. POSH und MOSH sind qualitativ anhand der charakteristischen Pattern erkennbar, quantitativ aber nicht auseinander zu halten.



Kunststoffolie mit Kartonkontakt (MOSH und POSH) und entsprechende Vergleichsfolie

Mineralöl-Übergänge aus Verpackungsmaterialien auf Lebensmittel



Toxikologische Einstufung

Der ADI-Wert für Class II/III-Mineralöle (Mineralöle mit niedriger bis mittlerer Viskosität, einer Kohlenstoffzahl <25 und einem durchschnittlichen Molekulargewicht <480g/mol; EFSA 2009) beträgt **0,01mg/kg Körpergewicht**. Das heißt, dass eine tägliche Aufnahmemenge von 0,6mg für einen Erwachsenen mit 60kg Körpergewicht als akzeptabel angesehen wird.

Die Mineralöle aus Druckfarben weisen einen relativ hohen **Aromatenanteil** (ca. 20%) auf, der sehr komplex zusammengesetzt ist. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass auf Grund von Strukturhomologien ein **kanzerogenes Potential** in dieser komplexen Mischung aus substituierten Polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen PAK vorhanden ist.

Aktuell arbeiten die zuständigen wissenschaftlichen Behörden, einschließlich der europäischen Sicherheitsbehörde **EFSA**, zur weiteren Einschätzung an einer verfügbaren validierten Analysemethode sowie an der toxikologischen Bewertung der Stoffe und der Erweiterung der Datenlage.

MOSH – Bewertung - JECFA 2002

Name	Viscosity at 100 °C (mm ² /s)	Viscosity at 40 °C (mm ² /s)	Average mol. weight (g/mol)	Carbon number at 5% distillation point	ADI (mg/kg b.w.)
High viscosity mineral oil (P100)	> 11	> 99.8	> 500	> 28	20
Medium and low viscosity mineral oil, Class I	8.5 - 11		480 - 500	> 25	
P70	9.0	70	480	27	10
P70H	8.6	7	480	27	
Medium and low viscosity mineral oil, Class II	7.0 - 8.5		400 - 480	> 22	
N70(H)	7.7	70	420	23	0.01
Medium and low viscosity mineral oil, Class III	3.0 - 7.0		300 - 340	17	0.01

* http://whqlibdoc.who.int/trs/WHO_TRS_913.pdf

Mineralöl-Übergänge aus Verpackungsmaterialien auf Lebensmittel