

Eine komplexe Mischung

Die Bestimmung von Mineralölrückständen in Lebensmitteln mittels online gekoppelter LC-GC in der Routineanalytik

Erik Becker

Bei der gaschromatografischen Untersuchung komplexer Mineralölgemische werden keine scharf aufgelösten, sondern sehr breite Signale erhalten. Rowland und Mitarbeiter prägten 1990 für den resultierenden chromatografischen „Hügel“ den Begriff „unresolved complex mixture“ (UCM).



Erik Becker

» Zur Person

Staatl. gepr. Lebensmittelchemiker, Leiter Prüflaboratorium, IKB – Institut Kirchhoff Berlin GmbH «

Solche UCMs [1] sind ebenfalls in Chromatogrammen von kontaminierten Lebensmittelproben zu finden, die auf Rückstände von Mineralölkohlenwasserstoffen analysiert werden. Bei der gegenwärtig diskutierte Problematik der Migration von Mineralöl aus Druckfarben und Recyclingkarton werden diese UCMs, differenziert nach deren Zusammensetzung, als MOSH (mineral oil saturated hydrocarbons) und MOAH (mineral oil aromatic hydrocarbons) bezeichnet.

Bei der Bestimmung von Mineralöl in Lebensmitteln sind sowohl ein verlässliches Analysenverfahren als auch Erfahrung bei der Interpretation der Ergebnisse erforderlich. Als Untersuchungsverfahren hat sich die online gekoppelte LC-GC-FID als routinetauglich erwiesen (s. Abb. 1).

Hintergrund

Kartonverpackungen für Lebensmittel werden i. d. R. aus recyceltem Papier hergestellt, das Mineralölrückstände aus Druckfarben enthält, wie sie üblicherweise im Zeitungsdruck verwendet werden. Untersuchungen haben gezeigt, dass bestimmte Mineralölfraktionen bereits bei Raumtemperatur verdampfen und

in größeren Mengen auf das verpackte Lebensmittel übergehen können. Es handelt sich dabei um kürzerkettige Kohlenwasserstoffe mit Kohlenstoffzahlen $< C_{25}$ und einem hohen Anteil an Aromaten (ca. 10–25 %). 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. Innenverpackungen aus Papier, Polyethylen oder Polypropylen verzögern die Migration, halten sie aber nicht auf [2]. Als eine der effektivsten Maßnahmen hat sich der Einsatz sogenannter funktioneller Barrieren herausgestellt. Verschiedene Hersteller von Lebensmittelverpackungen haben in diesem Kontext Barrierelösungen für Verpackungsfolien entwickelt. Die Schutzwirkung dieser Verpackungsmaterialien wurde durch Untersuchungen des Kantonalen Labors in Zürich bestätigt [3].

Relevanz

Mineralische Paraffine erweisen sich als eine der quantitativ bedeutsamsten Kontaminationen im menschlichen Körper [4]. Die in den letzten Jahren durchgeführten

Untersuchungen zeigen zum Teil eine sehr hohe Kontamination überwiegend trockener Lebensmittel aus bedruckten Umverpackungen aus Recyclingmaterial (z. B. Reis, Nudeln, Kakaopulver, Tee; Beispiel s. Abb. 2 und Abb. 3) [5].

Aber auch in anderen Produkten wie Schokolade, Fisch und pflanzlichen Ölen konnten Mineralölrückstände nachgewiesen werden. Oftmals weisen Lebensmittel schon vor dem Verpacken Rückstände von Mineralölen auf, die z. B. auf ölende Maschinenbauteile in der Produktion oder auf Schmierfette, die während Wartungs- bzw. Reinigungsarbeiten verwendet werden, zurückzuführen sind (s. Abb. 4 und Abb. 5).

Oftmals ist eine umweltbedingte „Grundbelastung“ mit Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW-Bereich $C_{20}-C_{50}$) in den untersuchten Lebensmitteln nachweisbar, ohne aber eine eindeutige Kontaminationsquelle identifizieren zu können [6]. Möglicherweise ist für diese häufig vorkommende Kontamination im Wesentlichen die globale Umweltverschmutzung verantwortlich (unvollständige Verbrennung fossiler Brennstoffe). Nachfolgend sind mögliche Kontaminationsquellen zusammengefasst:

- Migration aus mineralöhlhaltigen papierbasierten Verpackungen
- Transportverpackungen
- Maschinenöl, das in der Lebensmittelindustrie eingesetzt wird

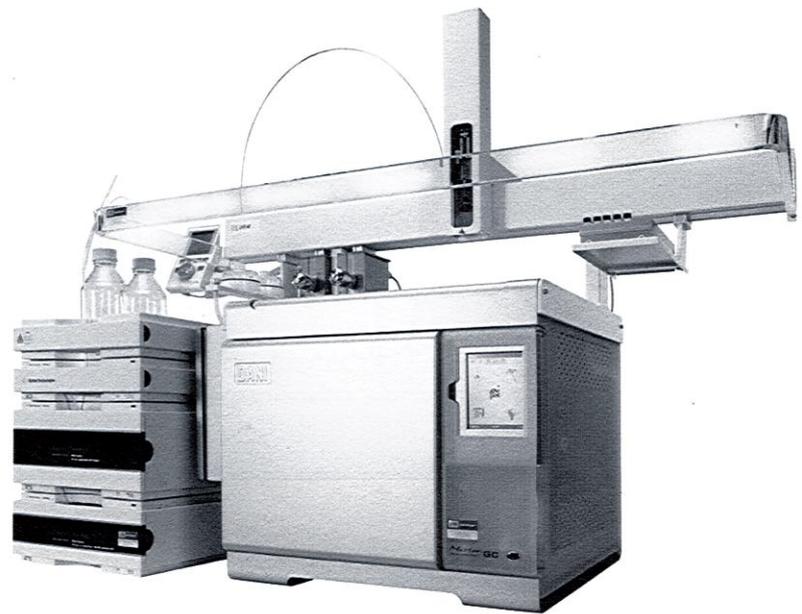


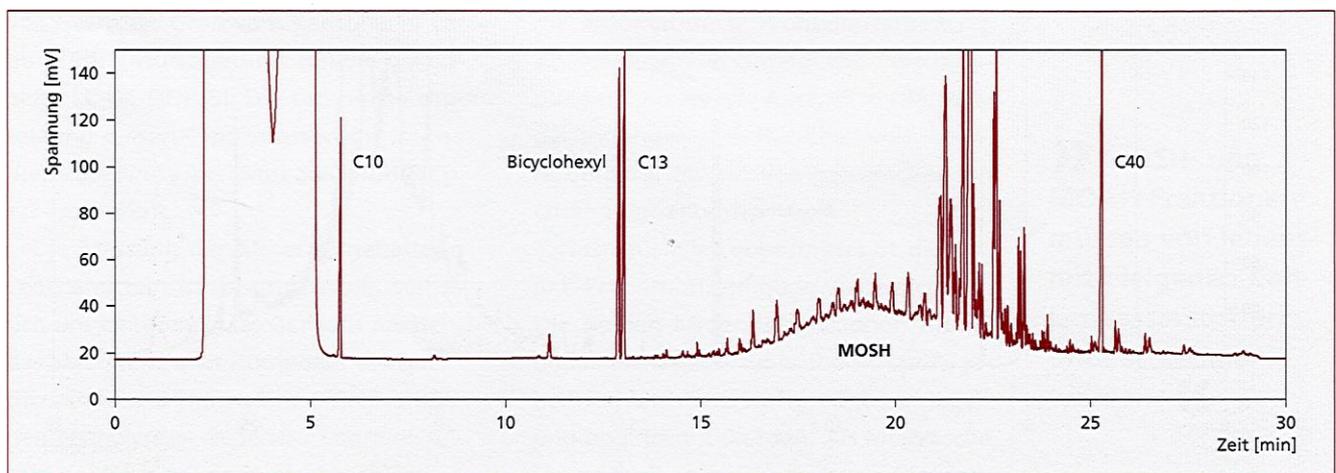
Abb. 1
LC-GC-System zur Bestimmung von Mineralölrückständen in Lebensmitteln

- Erntemaschinen (Schmieröle, Hydrauliköle)
- globale Umweltverschmutzung (Abgas von Benzinmotoren, Emissionen aus Energieversorgungs- und Industrieanlagen)
- Feinstaub asphaltierter Straßen

Toxikologie und rechtliche Situation

Kürzerkettige gesättigte Kohlenwasserstoffe werden vom Körper leicht aufgenommen und können in einigen Organen auch gespeichert werden. Aus tierexperimentellen Studien ist bekannt, dass derartige Mineralölgemische zu Ablage-

Abb. 2
Chromatogramm der MOSH-Fraktion einer Probe Reis mit einem Gehalt an Mineralölkohlenwasserstoffen von 3 mg/kg (Quelle dieser Kontamination: Recyclingkarton)



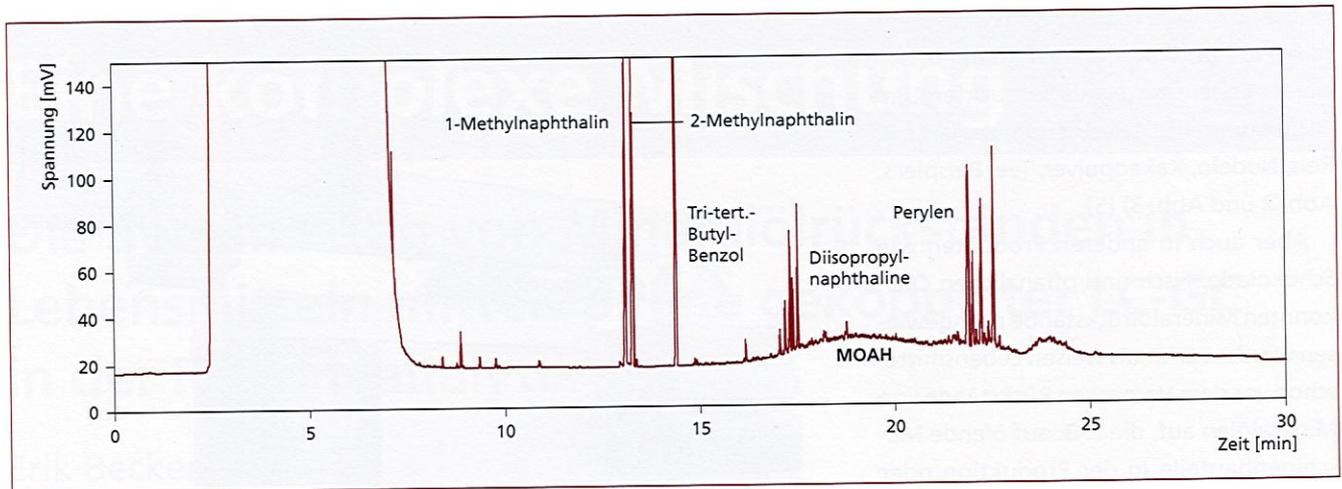


Abb. 3
 Chromatogramm der MOAH-Fraktion einer Probe Reis mit einem Gehalt an Mineralölkohlenwasserstoffen von 0,8 mg/kg (Quelle dieser Kontamination: Recyclingkarton)

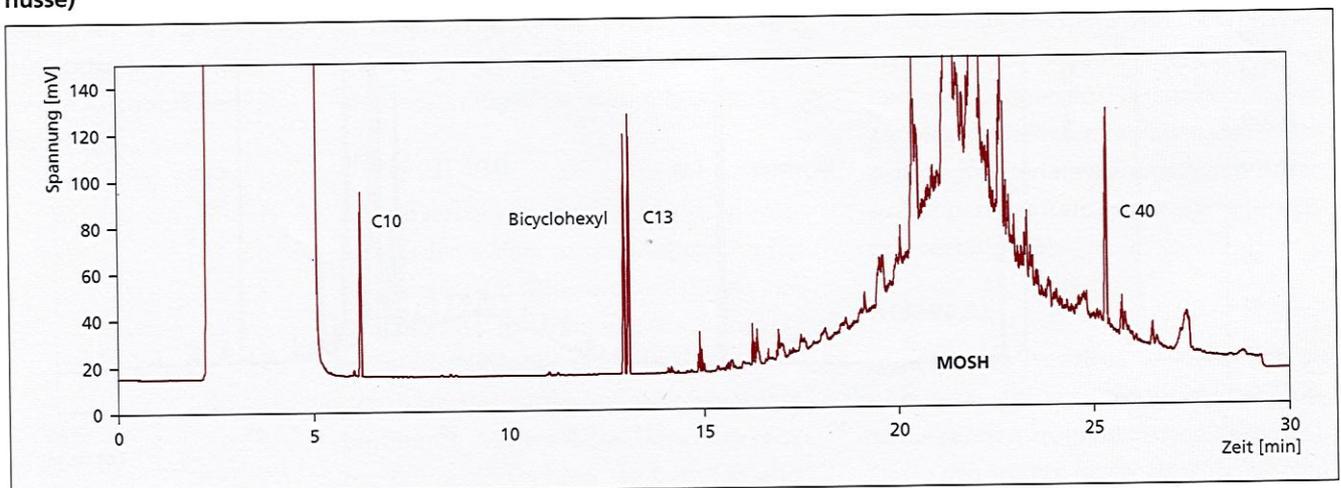
rungen und Schäden in der Leber, den Herzklappen und den Lymphknoten führen können. Die Bewertung der Mineralöle ohne Aromaten erfolgte bisher durch die JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives) in 2002/09, den SCF (Wissenschaftlicher Lebensmittelausschuss der EU-Kommission) in 1995 und die EFSA (European Food Safety Authority) in 2006 [7]:

- $MOSH \leq C_{10}$ kurzkettige gesättigte Mineralölkohlenwasserstoffe
 Die Kohlenwasserstoffe von C_{10} – C_{16} sind zugelassene Formulierungsmittel im Rahmen der Papierherstellung; hier wird die vorübergehend tolerierbare Aufnahmemenge von C_{10} – C_{16} mit maximal 12 mg pro Person pro Tag angegeben. Der Übergang dieser „Lösungsmittel“ auf Lebensmittel darf zudem nur maximal 12 mg/kg Lebensmittel

betragen. Dieser Wert soll in einem geeigneten Zeitraum überprüft werden.

- $MOSH C_{17}$ bis $\leq C_{24}$ kurz- bis mittelkettige gesättigte Mineralölkohlenwasserstoffe
 Der temporäre ADI-Wert beträgt hier 0,01 mg/kg Körpergewicht pro Tag. Eine tägliche Aufnahmemenge von 0,6 mg für einen Erwachsenen mit 60 kg Körpergewicht wird danach als akzeptabel angesehen.
- $MOSH C_{25}$ bis $\leq C_{39}$ langkettige gesättigte Mineralölkohlenwasserstoffe
 Der temporäre ADI-Wert für Mineralöle hoher Viskosität beträgt höchstens 20 mg/kg Körpergewicht pro Tag bzw. der empfohlene ADI-Wert für Weißöle mit den entsprechenden Reinheitsanforderungen als Lebensmittelzutat höchstens 12 mg/kg Körpergewicht pro Tag.

Abb. 4
 Chromatogramm der MOSH-Fraktion einer Probe Nuss-Nougat-Creme mit einem Gehalt an Mineralölkohlenwasserstoffen von 40 mg/kg (Quelle dieser Kontamination: Paraffinöl aus einer Kugelmühle beim Vermahlen der Haselnüsse)



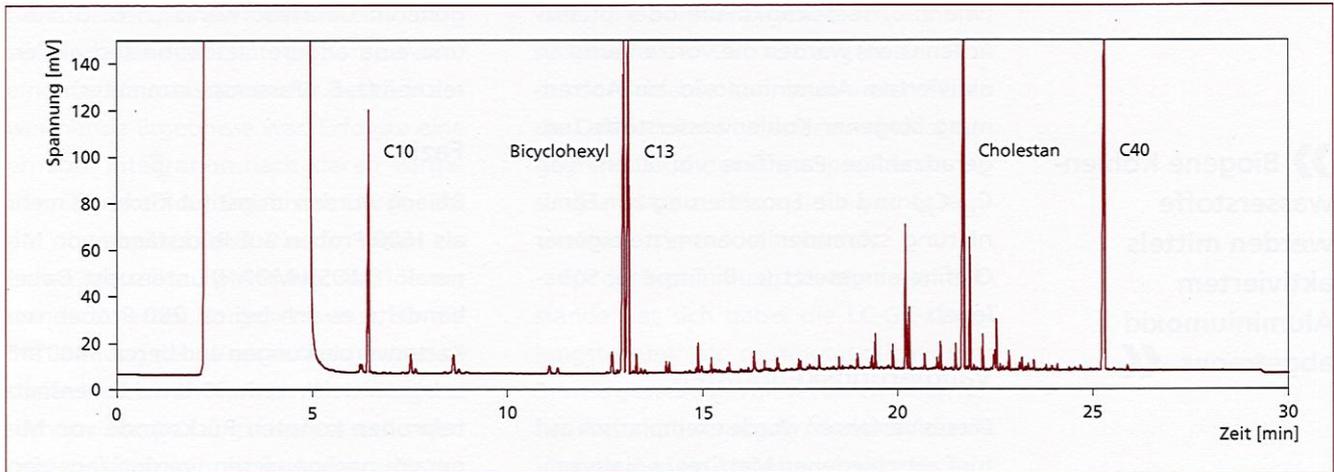


Abb. 5
Chromatogramm der MOSH-Fraktion einer Probe Nuss-Nougat-Creme ohne Mineralölrückstand (< 0,5 mg/kg)

Die EFSA plant eine neue Bewertung im Sommer 2012. Hinsichtlich der Mineralölgemische mit einem hohen Aromatenanteil (MOAH) sollte gemäß des BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung) die Aufnahme gänzlich vermieden werden, da nicht ausgeschlossen werden kann, dass in der MOAH-Fraktion krebserzeugende aromatische Verbindungen enthalten sind. Die genaue Zusammensetzung der aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen (MOAH-Fraktion) ist nicht bekannt. Für die Aromaten sind zurzeit aber keine toxikologischen Untersuchungen in Planung.

Analytik

In der Institut Kirchhoff Berlin GmbH wird eine LC-GC-Kopplungstechnik zur Analytik von Mineralölkohlenwasserstoffen in Lebensmitteln eingesetzt. Die Untersuchung wird nach einer speziellen Methode, angelehnt an die Originalmethode von Herrn Dr. Grob vom Kantonalen Labor Zürich, durchgeführt (online gekoppelte LC-GC-FID) [8]. Die technische Umsetzung dieser Kopplungstechnik wurde durch die Firma Axel Semrau GmbH & Co. KG ermöglicht.

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 Anzahl der Verbindungen nicht möglich.

Bei diesem Zwei-Komponenten-System dient die HPLC als automatisierte Online-Probenvorbereitung, die GC der eigentlichen Bestimmung der entsprechenden Mineralölfractionen. Man kombiniert dabei die hohe Trenneffizienz der LC mit der hohen Trennleistung und schnellen Chromatografie der GC. Herzstück und entscheidend für die applikativ erfolgreiche Kopplung dieser beiden Gerätesysteme ist eine geeignete Transfertechnik. Für den LC-GC-Transfer wird in diesem Fall die sogenannte Retention-Gap-Technik mit einer unvollständigen simultanen Lösemittelverdampfung verwendet. Dies ist entscheidend für die Erfassung der leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe. Die beiden Fraktionen (MOSH und MOAH) werden nacheinander in zwei unabhängigen Läufen direkt auf den GC aufgegeben und analysiert.

Verglichen mit einer manuellen, mehrstufigen Aufarbeitung werden durch die automatisierte Probenaufarbeitung Analytverluste und mögliche Verschleppungen minimiert. Auch sind die Wiederfindungen i. d. R. höher und reproduzierbarer als mit den entsprechenden Offline-Varianten.

Nicht für alle Lebensmittel ist die Online-Probenaufreinigung ausreichend. Die beiden Mineralölfractionen MOSH und MOAH müssen von lebensmitteleigenen Kohlenwasserstoffen unterschieden und abgetrennt werden. Als analytische Hilfstechniken bei komplexen Matrices

» MOSH- und MOAH-Fractionen müssen von lebensmitteleigenen Kohlenwasserstoffen unterschieden werden. «

» Biogene Kohlenwasserstoffe werden mittels aktiviertem Aluminiumoxid abgetrennt. <<

(wie z. B. Tee, Schokolade oder pflanzlichen Ölen) werden die Vortrennung an aktiviertem Aluminiumoxid zur Abtrennung biogener Kohlenwasserstoffe (ungeradzahlige Paraffine vor allem von C_{23} – C_{35}) und die Epoxidierung zur Eliminierung störender lebensmitteleigener Olefine eingesetzt (z. B. Terpene, Squalene).

Validierungskennndaten

Dieses Verfahren wurde exemplarisch auf fünf verschiedenen Matrices In-Haus validiert (Reis, Schokolade, Tee, pflanzliches Öl und Kartonverpackung). Die laborinternen Vergleichspräzisionen liegen je nach Matrix und Gehalt zwischen 10 % und 20 %, die Wiederfindung von Dotterungsansätzen zwischen 80 % und 105 %. Die aus den Validierungsdaten abgeschätzte erweiterte Messunsicherheit bewegt sich im Bereich von 30 % bis 50 %. Vergleichsuntersuchungen mit anderen Laboratorien (lab-to-lab-checks) zeigten i. d. R. eine gute Übereinstimmung.

Die Genauigkeit und Empfindlichkeit dieser Analytik wird nicht nur vom verwendeten Verfahren, sondern auch von der Art des nachgewiesenen Mineralöls (erkennbar anhand des Siedebereiches und des typischen Peakmusters) und den in der Probe enthaltenen Störsubstanzen beeinflusst. Mineralöle sind Vielstoffgemische, deren Zusammensetzung je nach Einsatz sehr unterschiedlich ist. Ein Dieselöl mit einem höheren Anteil an leichtflüchtigen Komponenten und vielen aufsitzenden n-Alkanen (ca. C_9 bis C_{24} , Siedebereich 160–390 °C) stellt andere Anforderungen an das Verfahren als ein Schmieröl ($> C_{17}$, Siedebereich > 300 °C), welches vor allem aus iso-Alkanen und Cycloalkanen besteht und bei dem die n-Alkane meist nicht mehr erkennbar sind.

Mit dem Summenparameter MKW werden u. U. auch Stoffe erfasst, die nicht zu den Mineralölen zählen. Eine bessere Selektivität wird man unter den gegebenen Bedingungen nur durch einen deutlich

höheren Geräteaufwand (z. B. GCxGC) und eine andere Detektionstechnik erreichen (z. B. Massenspektrometer).

Fazit

Bislang wurden im Institut Kirchhoff mehr als 1600 Proben auf Rückstände von Mineralöl (MOSH/MOAH) untersucht. Dabei handelte es sich bei ca. 200 Proben um Kartonverpackungen und bei ca. 1400 um Lebensmittel. In etwa 30 % der Lebensmittelproben konnten Rückstände von Mineralöl nachgewiesen werden (aus den unterschiedlichsten Quellen). Die Mineralölgehalte in den verpackten Lebensmitteln reichten bis zu 60 mg/kg. Bei fast allen Positivbefunden lagen die Werte der MOSH-Fraktion über dem vom JECFA-ADI abgeleiteten Richtwert von 0,6 mg/kg und enthielten zusätzlich die Fraktion der Aromaten (MOAH-Fraktion). Untersuchte Recyclingkartons enthielten alle Mineralöl mit Aromatenanteil. Gelangten Schmieröle aus der Produktion in ein Lebensmittel, so lagen die analysierten Werte in der Regel deutlich höher (40–300 mg/kg). In vielen Lebensmitteln konnte eine „Grundbelastung“ mit Mineralölkohlenwasserstoffen nachgewiesen werden, in der Regel aber nur die MOSH-Fraktion in einem MKW-Bereich von C_{20} – C_{50} .

Die LC-GC-Methode ist hinreichend empfindlich, um für einen Großteil der Lebensmittel den vom JECFA-ADI abgeleiteten Richtwert für MOSH in Lebensmitteln von 0,6 mg/kg zu kontrollieren. Limitierende Faktoren für die Bestimmungsgrenze sind die Kapazität der Trennsäule für Lipide und die in Lebensmitteln natürlich vorkommenden Substanzen wie Wachse oder Terpene, die bei der Quantifizierung nicht miterfasst werden dürfen.

Bei den im Rahmen der Methodvalidierung durchgeführten Laborvergleichsuntersuchungen (lab-to-lab checks) mit verschiedenen Laboren und Verfahren (manuelle Aufarbeitung, offline LC-GC-FID und automatisierte online LC-GC-FID) hat sich immer wieder gezeigt, dass eine nicht einheitliche Integration der Chromatogramme (z. B. Höhe der Basislinie,

» Natürlich vorkommende Substanzen wie Wachse und Terpene dürfen bei der Quantifizierung nicht mitbestimmt werden. <<

Abschneiden der auf dem Mineralölberg aufsitzenden Peaks, Integrationsbereich) eine der Hauptursachen für deutlich abweichende Ergebnisse war. Erfolgte eine erneute Integration nach klaren Vorgaben, so waren die Ergebnisse i. d. R. sehr gut übereinstimmend. Die von vielen Laboren gestellte Forderung nach einer standardisierten Vorgehensweise für die Bestimmung der Mineralölkohlenwasserstoffe in Lebensmitteln und ein Ringversuch zur Überprüfung der entsprechenden Leistungsfähigkeit, ist in Anbetracht der Häufigkeit der Anzahl an Positivbefunden, der Konsequenzen für die Hersteller und des möglichen toxikologischen Potentials eine wünschenswerte Maßnahme.

Besondere Bedeutung kommt einer intensiven Auswertung der Proben-Chromatogramme zu: Erkennen von Störstoffen, die nicht zu den Mineralölen zählen, Veränderungen gegenüber einer vergleichbaren unbelasteten Probe (s. Abb. 4 und Abb. 5), Profil und Lage des Schmierölbergs, etc.

Für die Lebensmittelindustrie sind bei einem Positivbefund die Identifizierung der Kontaminationsquelle und das Einleiten entsprechender Maßnahmen erste Priorität. Die intensive Zusammenarbeit mit einem Analysenlabor kann hier

wertvolle Hinweise geben. Im Rahmen systematischer Betrachtungen der Produktionsabläufe konnte in vielen Fällen die Quelle lokalisiert oder zumindest eingegrenzt und damit entsprechende Lösungsansätze zur Vermeidung einer Kontamination entwickelt werden.

Für die Bestimmung der Mineralölrückstände hat sich dabei die LC-GC-Kopplungstechnik als routinetauglich unter Beweis gestellt und bietet durch einen hohen Automatisierungsgrad entscheidende Vorteile gegenüber alternativen Verfahren. ■

Anschrift des Autors

Erik Becker
 Leitung Prüflaboratorium
 Institut Kirchhoff Berlin GmbH
 Albestraße 3-4
 13353 Berlin
 Tel.: 030/851028-145
 eb@institut-kirchhoff.de
 www.institut-kirchhoff.de

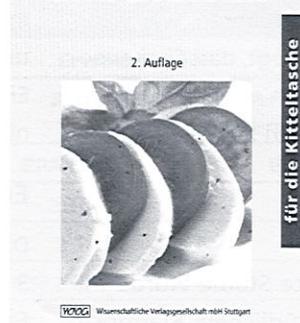
Literaturverweise finden Sie unter
www.dlr-online.de → DLR Plus
 Passwort: Meer

Ernährung und Diätetik für die Kitteltasche

Von Erika Fink, Frankfurt/M.
 2., bearbeitete und erweiterte Auflage 2008.
 337 Seiten. Format 11,5 x 16,5 cm.
 Kunststoff flexibel.
 ISBN 978-3-8047-2442-6

€ 26,80 [D]

Ernährung und Diätetik



Beratung über den Tellerrand hinaus

Ausgewogene Ernährung ist gesund und kann helfen, viele Beschwerden zu lindern. Genuss ohne Reue durch individuelle Beratung! Einen langfristigen Erfolgskurs garantieren Informationen mit „hohem Nährstoffgehalt“:

- Ausgewogene, bedarfsdeckende Ernährung
 - die richtigen Empfehlungen für 's ganze Leben: vom Säugling bis ins hohe Alter
 - unterstützende Kost bei 30 gängigen Krankheitsbildern.
- In der 2. Auflage wurden die beratungsstarken Themen: Sekundäre Pflanzeninhaltsstoffe, Lactoseintoleranz und Mikronährstoffe ergänzt und aktualisiert.

WVVG

Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart

Birkenwaldstr. 44 · 70191 Stuttgart · Tel. 0711 2582 341 · Fax 0711 2582 390
 service@wissenschaftliche-verlagsgesellschaft.de
 www.wissenschaftliche-verlagsgesellschaft.de