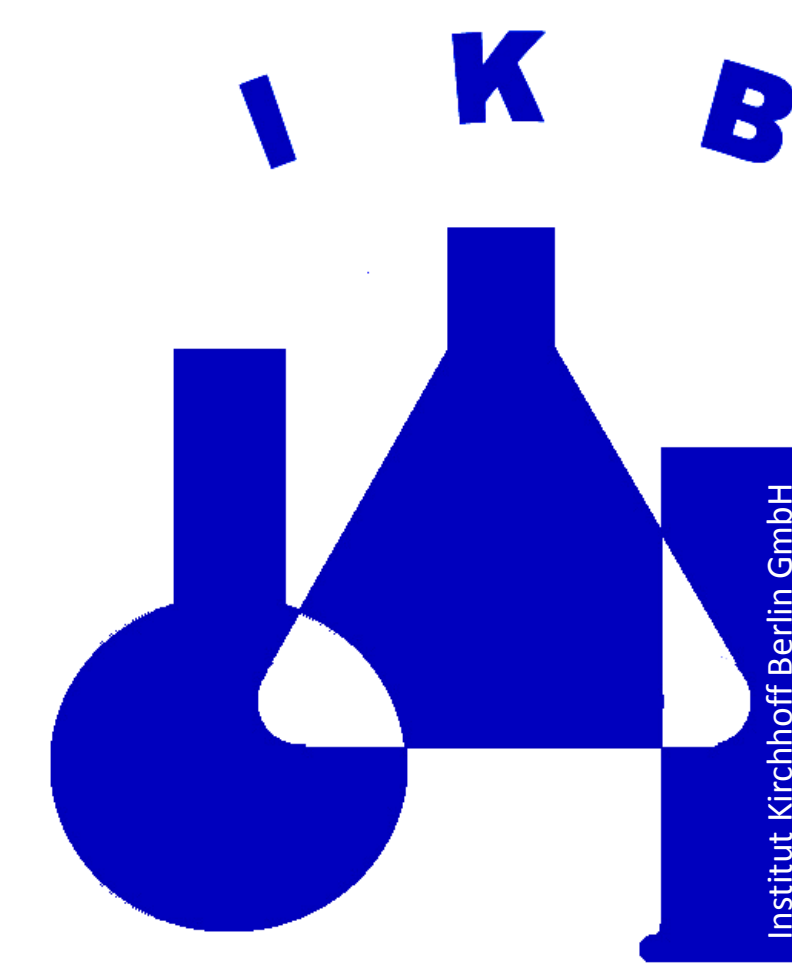


Mineralölrückstände in Lebensmitteln

Bestimmung mittels online gekoppelter LC-GC-FID

Becker, E., Jung, S., Friedrich, R., Kirchhoff, E.

Institut Kirchhoff Berlin GmbH, Albestraße 3-4, 12159 Berlin



Hintergrund

Kartonverpackungen für Lebensmittel werden i.d.R. aus recyceltem Papier hergestellt, das Mineralölrückstände aus Druckfarben enthält, wie sie üblicherweise im Zeitungsdruck verwendet werden. Bestimmte Mineralölfraktionen (Kohlenwasserstoffe bis ca. n-C₂₄) verdampfen bereits bei Zimmertemperatur und können in größeren Mengen auf das verpackte Lebensmittel übergehen. Diese Mineralölgemische werden im Körper gespeichert und können zu Schäden in der Leber, den Herzklappen und den Lymphknoten führen. Für Mineralöle mit niedriger bis mittlerer Viskosität wurde von der JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives) ein temporärer ADI von 0,01mg/kg Körpergewicht pro Tag vorgeschlagen. Das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) kam in seiner Bewertung deshalb zu dem Schluss, dass der Übergang von Mineralöl auf Lebensmittel dringend minimiert werden muss.

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

MOSH (mineral oil saturated hydrocarbons) sind paraffinartige (offenkettige, meist verzweigte) und naphtenartige (zyklische) Kohlenwasserstoffe. MOAH (mineral oil aromatic hydrocarbons) sind aromatische, vor allem aus hoch alkylierten Systemen bestehende Kohlenwasserstoffe.

Methode

Die Untersuchung der Mineralölbestandteile erfolgt im Institut Kirchhoff Berlin GmbH mit einer automatisierten online LC-GC-Methode mit FID-Detektion, entwickelt von Herrn Dr. Grob vom Kantonalen Labor Zürich. Die technische Umsetzung dieser Kopplungstechnik wurde durch die Firma Axel Semrau GmbH & Co. KG ermöglicht.

Die Normalphasen-HPLC hält störende Lipide zurück und trennt die MOSH- von der MOAH-Fraktion. Für den LC-GC-Transfer wird die sogenannte Retention gap Technik mit einer unvollständigen simultanen Lösemittelverdampfung verwendet (entscheidend für die leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe). Cholestan, Perylen, Tri-tert. Butyl-Benzol, C₁₂, C₁₄, C₁₆ und C₄₀ werden als Interne Standards zur Methodenabsicherung und zur Quantifizierung verwendet.

Als analytische Hilfstechiken bei komplexen Matrices (z.B. Tee) werden die Vortrennung an aktiviertem Aluminiumoxid zur Abtrennung biogener Kohlenwasserstoffe (ungeradzahlige Paraffine vor allem von C₂₃ bis C₃₅) und die Epoxidierung zur Eliminierung störender lebensmitteleigener Olefine eingesetzt.

Ergebnisse

Vom Institut Kirchhoff Berlin GmbH wurden bislang mehr als 1000 Proben auf Rückstände von Mineralöl (MOSH/MOAH) untersucht. Dabei handelte es sich bei ca. 100 Proben um Kartonverpackungen und bei ca. 900 um Lebensmittel, mit oder ohne Innenbeutel. In etwa 30% der Lebensmittelproben konnten Rückstände von Mineralöl nachgewiesen werden. Die Mineralölgehalte (MOSH) in den verpackten Lebensmitteln reichten bis zu 60mg/kg. Bei fast allen Positivbefunden lagen die Werte der MOSH-Fraktion über dem vom JECFA-ADI abgeleiteten Richtwert von 0,6mg/kg und enthielten zusätzlich die Fraktion der Aromaten (MOAH-Fraktion). Die Recyclingkartons enthielten alle Mineralöl mit Aromaten. Der Spitzenwert bei einer Kartonverpackung betrug 3300mg/kg (Summe MOSH und MOAH).

Abb.1: Mineralölverteilung in einem Recyclingkarton (I) und dem darin abgefüllten Reis (III und IV); im Vergleich dazu eine unbelastete Probe Reis (II)

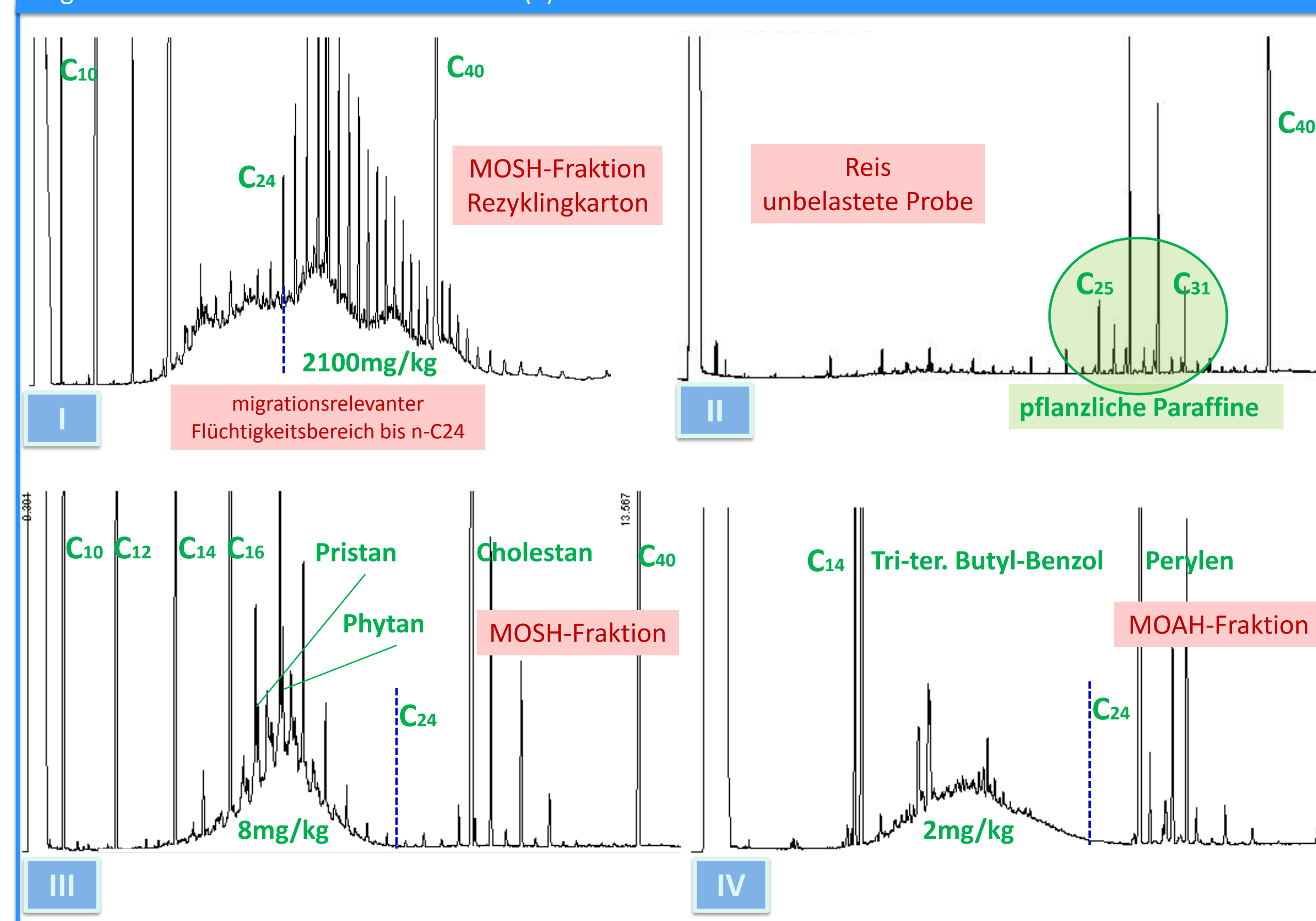


Abb.2: Mineralölrückstand (MOSH-Fraktion) in einer Probe mit komplexer Matrix (Schwarzer Tee)

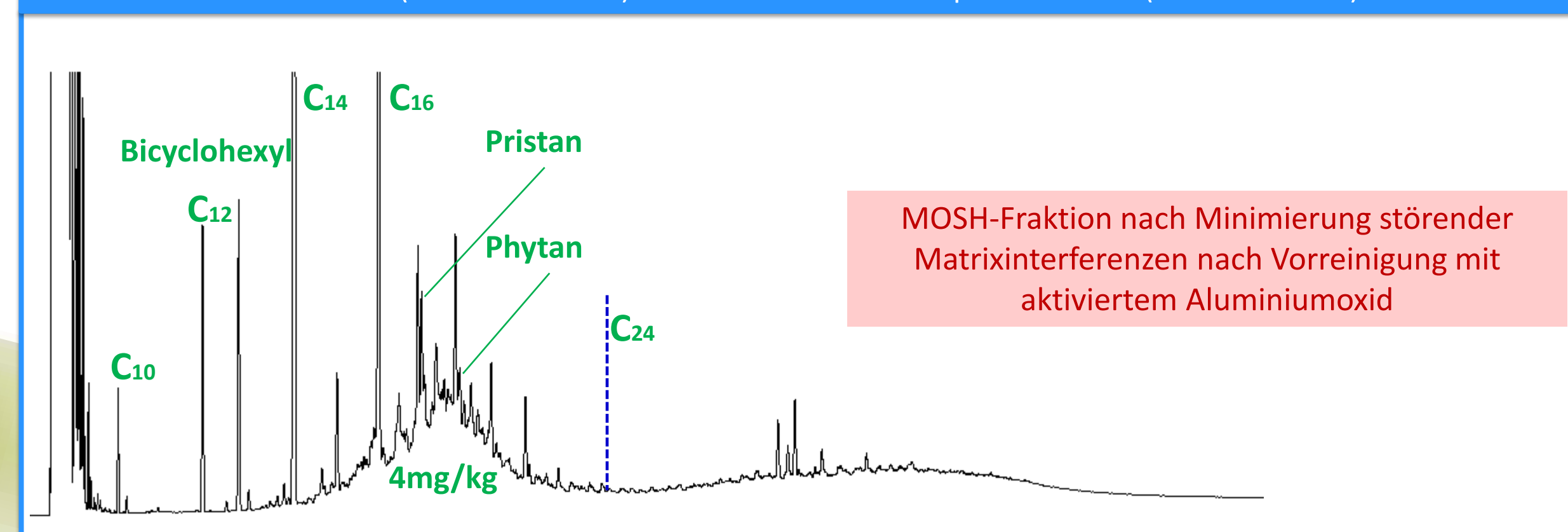
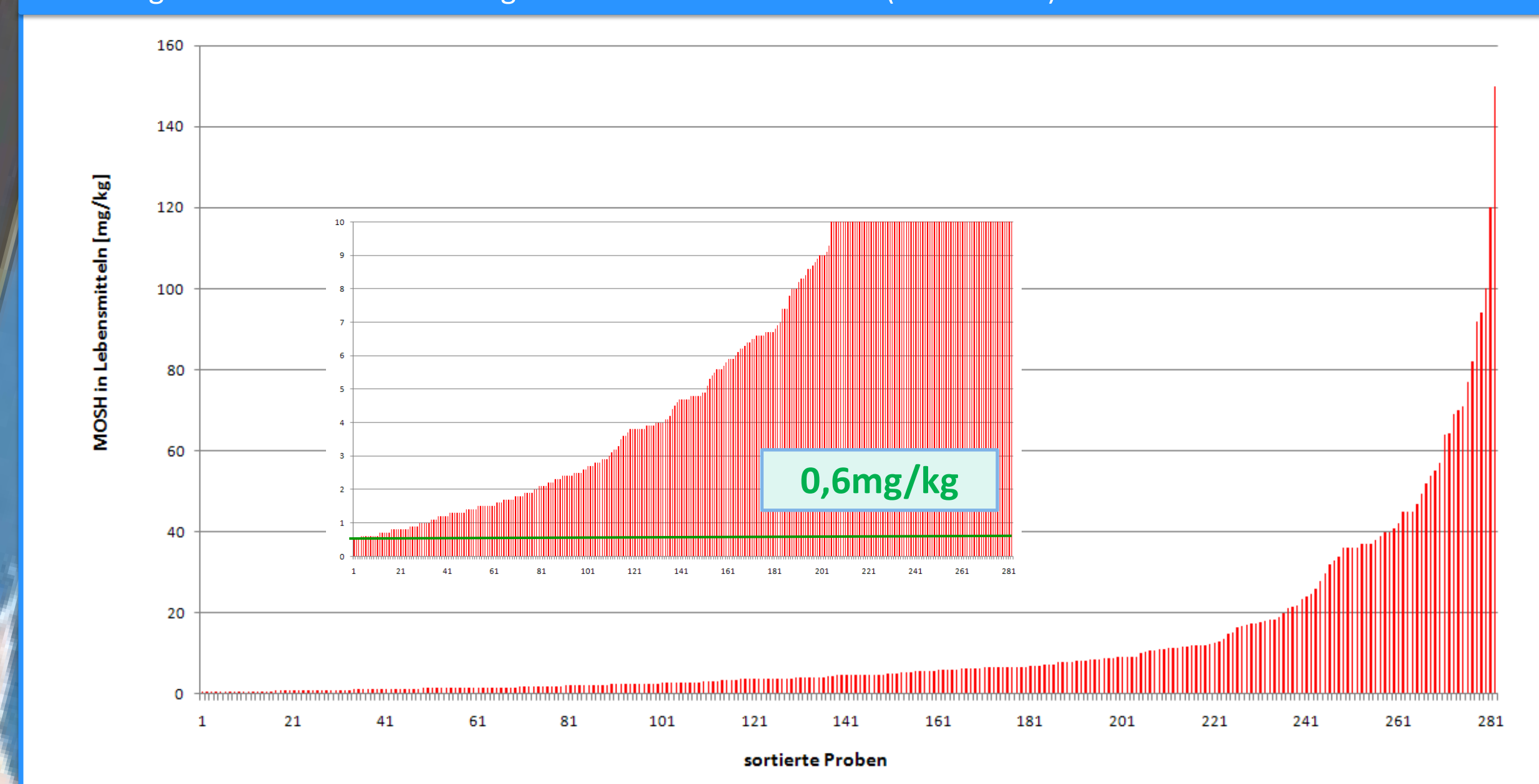


Abb.3: Ergebnisse der Untersuchung von Mineralölrückständen (MOSH <C₂₄) in Lebensmitteln



Zusammenfassung

Die Kopplung von Normalphasen-HPLC und GC-FID erlaubt eine sehr schnelle, empfindliche und robuste Quantifizierung von Mineralölrückständen in Lebensmitteln und Kartonverpackungen. Die Ergebnisse zeigen, dass ein Großteil der in Kartonschachteln verpackten Lebensmitteln (ohne funktionelle Barriere) mit Rückständen einer kürzerkettigen Mineralölfraktion mit einem hohen Aromatenanteil kontaminiert sind. In fast allen dieser Proben wurde der vom JECFA-ADI abgeleitete Richtwert für MOSH in Lebensmitteln von 0,6mg/kg überschritten.

[1] Übergänge von Mineralöl aus Verpackungsmaterialien auf Lebensmittel, Stellungnahme Nr. 008/2010 vom 9.12.2009, Bundesinstitut für Risikobewertung

[2] Biedermann M. et al.: Aromatic hydrocarbons of mineral oil origin in food: Method of determining the total concentration and first results; J. Agric. Food Chem. 57, 8711-8721 (2009)