

Mineralölrückstände im Visier

MOSH-/MOAH-Belastung von Lebensmitteln



Prof. Dr. Reinhard Matissek, Dr. Marion Raters,
Anna Dingel, Julia Schnapka
Lebensmittelchemisches Institut (LCI) des Bundesverbandes
der Deutschen Süßwarenindustrie e.V. (BDSI), Köln

Mineralöle kommen in unserer Umwelt nahezu überall vor. Ihre Bestandteile können auf ganz unterschiedlichen Wegen sowohl in pflanzliche als auch in tierische Lebensmittel gelangen. Betrachtet man ihre chemische Struktur, so handelt es sich dabei im Wesentlichen um gesättigte Mineralölkohlenwasserstoffe (MOSH) und zu einem geringeren Anteil um aromatische Mineralölkohlenwasserstoffe (MOAH).

Beide werden leicht aus Lebensmitteln in den Körper aufgenommen und können sich im Körper fett sowie in einigen Organen anreichern. Ableitungen zur toxikologischen Bewertung werden aus Tierversuchen getroffen, weil derzeit keine Studien über die Effekte auf den Menschen vorliegen. Die Aufnahme von MOAH sollte nach Ansicht des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR) gänzlich vermieden werden, da nicht auszuschließen ist, dass in dieser Fraktion auch krebserregende Verbindungen vorkommen.

Der Haupteintrag von Mineralölbestandteilen in Lebensmittel wird nicht durch die Lebensmittelwirtschaft selbst verursacht. Angesichts des ubiquitären Vorkommens von Mineralöl, der unterschiedlichen Quellen für den Eintrag von MOSH und MOAH in Lebensmittel, der anspruchsvollen Analytik sowie der vielen Beteiligten gilt das Thema als äußerst komplex.

MOSH und MOAH: Was ist das?

Mineralöle setzen sich im Wesentlichen aus zwei chemisch und strukturell unterschiedlichen Fraktionen zusammen. Die Hauptfraktion besteht zu einem Anteil von 75 bis 85% aus so genannten MOSH (Mineral Oil Saturated Hydrocarbons), bei der kleineren Fraktion mit einem relativen Anteil von 15 bis 25% handelt es sich um so genannte MOAH (Mineral Oil Aromatic Hydrocarbons). Beide Fraktionen bestehen aus Kohlenstoffketten mit meist weniger als 25 Kohlenstoffatomen (<C25).

MOSH sind gesättigte paraffinartige, d.h. offenkettige, meist verzweigte und naphthenartige (zyklische) Kohlenwasserstoffe mit niedriger bis mittlerer Viskosität. Bei MOAH handelt es sich um eine große Zahl verschiedener aromatischer Kohlenwasserstoffe, die überwiegend aus einem bis vier Ringsystemen bestehen und bis zu 97% alkyliert sind [1].

Wie gelangen Mineralölbestandteile in Lebensmittel?

Mineralöle kommen in der Umwelt weit verbreitet vor. Mineralölbestandteile können auf verschiedenen Wegen in Lebensmittel gelangen. So ist eine umweltbedingte „Grundbelastung“ von Lebensmittelrohstoffen mit Mineralölkohlenwasserstoffen z. B. durch Verbrennungsprozesse (u. a. Abgase von Benzinmotoren, Emissionen aus Energieversorgungs- und Industrieanlagen, Waldbrände und dergleichen) sowie Feinstaub asphaltierter Straßen gegeben. Auch können Einträge schon vor bzw. bei der Ernte durch Pestizide, Schmier- und Hydrauliköle aus Erntemaschinen erfolgen sowie danach durch die Behandlung des Ernteguts mit mineralöhlhaltigen Mitteln, z. B. mit Antischaum-/Trennmitteln oder von Reis mit Staubbindern (Antidusting) oder für mehr Glanz (Spraying).

Des Weiteren können Mineralölbestandteile während des Transports durch mit Mineralölen belastete Transportverpackungen in Rohwaren übergehen. Ein Beispiel hierfür sind imprägnierte Jute- und Sisalsäcke [2].

Darüber hinaus besteht die Möglichkeit eines Mineralöleintrags während der Lebensmittelproduktion, z. B. durch öhlende Maschinenteile oder durch Fette, die bei Wartungs- bzw. Reinigungsarbeiten verwendet werden [3].

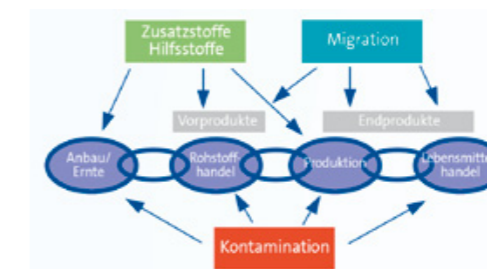


Abb. 1 Eintragsquellen für MOSH/MOAH in der Food Chain.



Axel Semrau®

LC-GC Kopplung



Bestimmung von
MOSH/MOAH
Sterinen,
Alkyl- &
Wachsesteren,
PAK ...

sicher & schnell

info@axel-semrau.de

Mit uns stimmt die Chemie ...



Reinhard Matissek, Jg. 1952, studierte nach seiner Ausbildung zum Chemielaboranten Lebensmitteltechnologie und Lebensmittelchemie in Berlin, promovierte anschließend am damaligen Bundesgesundheitsamt (BGA, Berlin) in Kooperation mit der Technischen Universität Berlin (TUB) bei Professor Dr. Werner Baltes und habilitierte sich schließlich für das Fachgebiet Lebensmittelchemie. 1989 übernahm er als Direktor die Leitung des renommierten Lebensmittelchemischen Instituts (LCI) in Köln, dem naturwissenschaftlichen Service Center des Bundesverbandes der Deutschen Süßwarenindustrie e.V. (BDSI), Bonn. Seit 1990 ist er ferner apl. Professor am Institut für Lebensmitteltechnologie und Lebensmittelchemie der Fakultät für Prozesswissenschaften der TU Berlin. Er ist Träger des Hans F. Dresel Memorial Awards der PMCA (International Association of Confectioners, Pennsylvania/USA) und des FINCKE-Preises für Wissenschaft und Technik des BDSI sowie Mitglied in zahlreichen Organisationen und Ausschüssen.



Marion Raters, Jg. 1972, ist staatlich geprüfte Lebensmittelchemikerin und studierte Lebensmittelchemie an der Westfälischen Wilhelms Universität Münster. Seit 1999 ist sie im LCI tätig und promovierte hier 2008 bei Herrn Prof. Matissek zum Thema „Mykotoxine in Kakao“. Sie ist stellvertretende Institutsleiterin und beschäftigt sich schwerpunktmäßig mit der Analytik von Prozesskontaminanten mittels LS-MS/MS.

Ein ebenfalls bereits bekannter Pfad ist der Eintrag über Kartonverpackungen: So können Recycling-Kartons mineralöhlhaltige Druckfarben aus dem recycelten Altpapier enthalten, weshalb für Lebensmittelverpackungen mittlerweile meist Karton aus Frischfaser verwendet wird. Das aber trifft nicht auf Umverpackungen zu Transportzwecken sowie auf beim Transport, im Handel oder im Haushalt benachbart zu Lebensmitteln gelagerte Verpackungen zu, aus denen ebenfalls Mineralölbestandteile in Lebensmittel migrieren können. Es gibt nachweislich Lebensmittel, die das Werk des Herstellers frei von einer MOSH-/MOAH-Belastung verlassen haben und bei denen danach auf dem Transportweg oder während der Lagerung ein Eintrag von Mineralölbestandteilen stattgefunden hat.

Zusätzlich zu dem in Recycling-Karton enthaltenen Mineralöl können mineralöhlhaltige Druckfarben, die für das Bedrucken der Verpackung eingesetzt wurden, eine Quelle für einen Eintrag von Mineralölbestandteilen sein. Diese Quelle wurde zumindest bei Lebensmittelverpackungen weitgehend eliminiert, da die Lebensmittelwirtschaft beim Verpackungsdruck in der Regel auf mineralölarne bzw. -freie Druckfarben umgestellt hat. Ferner könnten auch bei der Produktion von Verpackungen verwendete mineralöhlhaltige Kleber ein Eintragsweg von Mineralölbestandteilen in Lebensmittel darstellen. Abbildung 1 zeigt verschiedene potenziell mögliche Eintragsquellen im Rahmen der Lebensmittelkette (Food Chain).

Die Migration in das Lebensmittel erfolgt im Falle von trockenen und bei Raumtemperatur gelagerten Lebensmitteln über Verdampfung, Transport in der Gasphase und Rekondensation im Lebensmittel. Infolgedessen ist sie beschränkt auf Mineralölkomponenten mit einem gewissen Dampfdruck (z. B. Kohlenwasserstoffe <math><C_{25}</math>). Innenverpackungen aus Papier, Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP) verzögern die Migration, unterbinden sie jedoch nicht vollständig. Lediglich Aluminium- und Polyethylenterephthalat (PET)-haltige Verpackungen gelten als migrationsdichte, so genannte funktionelle Barrieren [5, 6]. Doch auch diese haben Nachteile: So ist die Herstellung von Folien aus Aluminium für Innenbeutel oder zur Beschichtung von Karton nicht nur sehr energieintensiv, sondern auch nachteilig beim Recycling-Prozess und umweltbelastend. Außerdem kann die Verwendung von wasserdampfdurchlässigen Folien zu einem erhöhten Keimwachstum im Lebensmittel führen [5]. Inzwischen wurden neue Spezialfolien entwickelt, die sich aber wohl nur für individuelle Verpackungssysteme anbieten.

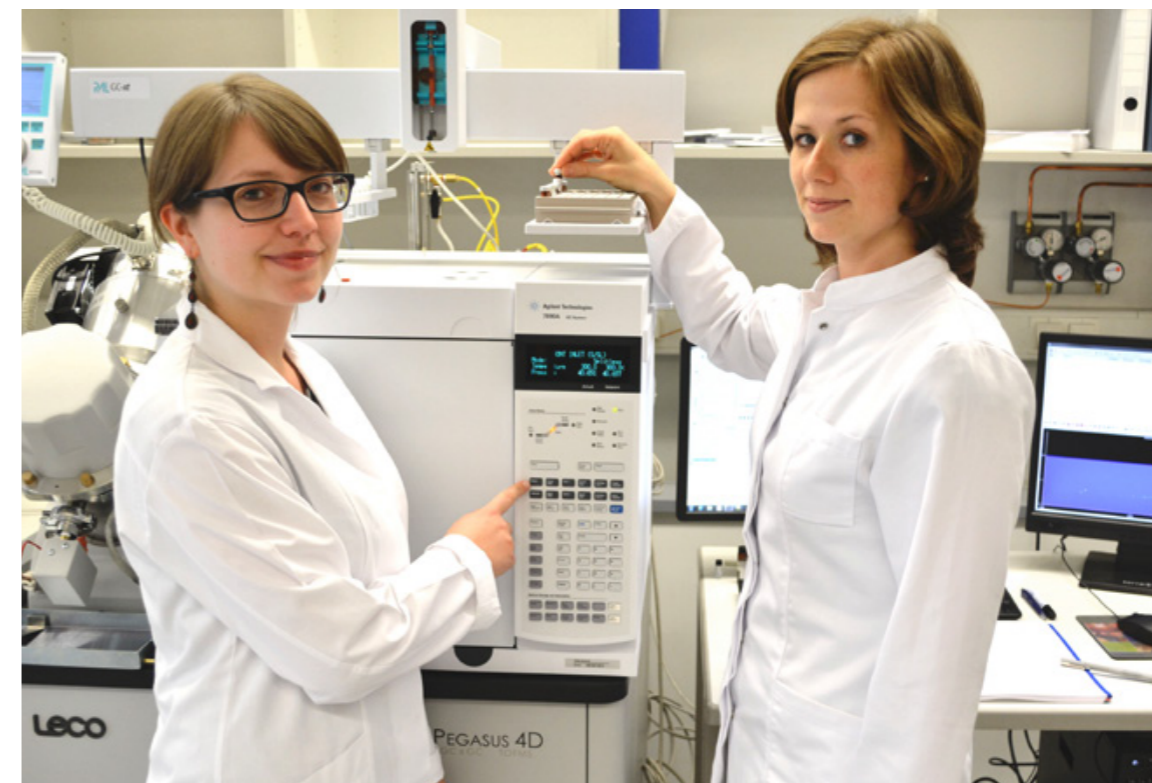
Analytik von MOSH und MOAH – komplex und bisher nicht normiert

Die Bestimmung der Mineralölgehalte in Lebensmitteln stellt höchste Ansprüche an die Analytik, insbesondere da es sich hierbei um ein komplexes Gemisch handelt, das als Summe aller Komponenten quantifiziert werden muss. Eine Analyse der Einzelkomponenten ist aufgrund der enormen Anzahl der Verbindungen nicht möglich. Aus diesem Grund resultieren aus der gaschromatografischen Analyse komplexer Mineralölgemische keine scharfen Peaks, sondern sehr breite Signale. Analytiker sprechen in solchen Fällen von einem chromatografischen „Hügel“ (engl. hump oder „Unresolved Complex Mixture“ – UCM; siehe Abb. 2).

Nach derzeitigem Stand der Technik erfolgt die Analytik von MOSH und MOAH am einfachsten mithilfe einer online gekoppelten Flüssigchromatografie-Gaschromatografie-Flammenionisationsdetektion (LC-GC-FID). Ein normiertes, in Ringversuchen überprüfetes Referenzverfahren steht für die Analytik der Mineralölbestandteile bisher nicht zur Verfügung. Zusätzlich erschwert wird die Analytik vielfach durch andere oligomere Strukturen, so genannte Polyolefin Oligomeric Saturated Hydrocarbons (POSH), die aus Polyethylen- (PE) oder Polypropylen-(PP)-Folien in das Lebensmittel migrieren können und analytisch nicht von den MOSH bzw. MOAH zu unterscheiden sind.

LCI-Forschung im Rahmen des BDSI-Minimierungskonzeptes

Der mögliche Eintrag von Mineralölbestandteilen in Lebensmittel ist kein süßwarenspezifisches Thema, sondern betrifft die gesamte Lebensmittelwirtschaft. Im Rahmen des vorbeugenden gesundheitlichen Verbraucherschutzes hat der Bundesverband der Deutschen Süßwarenindustrie (BDSI) am 01.07.2013 ein auf drei Jahre angelegtes Forschungsprojekt gestartet, das sich auf die Themen Analytik, Eintragsquellen und Vermeidungsstrategien konzentriert. Ziel der LCI-Forschung ist es, Einträge von MOAH in Süßwaren und Knabberartikeln zu vermeiden und Einträge von MOSH so weit wie möglich zu minimieren. Ausgestattet mit neuesten Apparaturen zur online gekoppelten Flüssigchromatografie-Gaschromatografie-Flammenionisationsdetektion (LC-GC-FID) und multidimensionaler Gaschromatografie-Massenspektrometrie (GCxGC-TOF) widmet sich das LCI insbesondere folgenden Aufgaben:



Julia Schnapka (links), Jg. 1985, ist staatlich geprüfte Lebensmittelchemikerin. Sie studierte Lebensmittelchemie an der Bergischen Universität Wuppertal und schloss 2013 ihre berufspraktische Ausbildung ab. Im Anschluss begann sie ihre wissenschaftliche Tätigkeit im LCI mit dem Schwerpunkt Analytik von MOSH/MOAH in Süßwaren und Knabberartikeln u. a. mittels GCxGC-ToF.

Anna Dingel (rechts), Jg. 1984, ist staatlich geprüfte Lebensmittelchemikerin. Sie studierte Lebensmittelchemie an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn. Seit 2010 ist sie im LCI als Fachbereichsleiterin für den Bereich Gaschromatografie tätig und leitet die wissenschaftlichen Arbeiten im BDSI-Forschungsprojekt „Minimierung/Vermeidung von MOSH/MOAH in Süßwaren und Knabberartikeln“.

- ▶ Entwicklung und Etablierung von Analysemethoden
- ▶ Untersuchung von Proben von Rohstoffen, Verpackungsmaterialien sowie Lebensmitteln in allen Stufen der Verarbeitung und Lagerung zur gezielten Aufdeckung von Eintragsquellen für MOSH und MOAH
- ▶ Erarbeitung einer Toolbox zur Minimierung von MOSH/MOAH-Einträgen unter Anwendung eines rohstoff- bzw. prozessbasierten Forschungsansatzes (Abb. 3). Die Struktur dieser Toolbox orientiert sich dabei an den verschiedenen Eintragspfaden: Migration, Zusatzstoffe/Hilfsstoffe, Kontamination

- ▶ Erstellung einer Datenbank, mit der auch Einträge von Mineralölbestandteilen sowie Eintragsquellen zurück verfolgbar sind
- ▶ Erkennen verschiedener Einflussfaktoren auf die Migration von Mineralölbestandteilen in Lebensmittel.

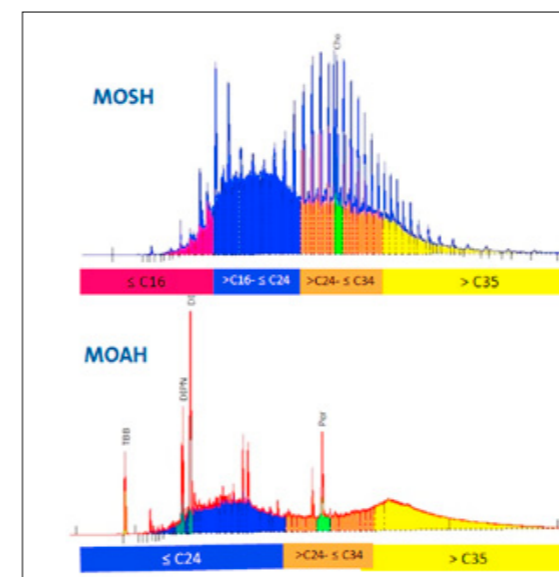


Abb. 2 Darstellung der sog. chromatografischen „Hügel“ (engl. hump)

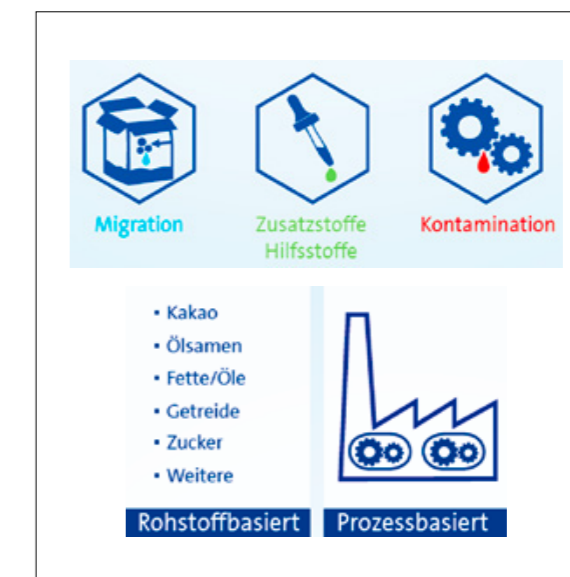


Abb. 3 Schematische Darstellung der Toolbox zur Minimierung/Vermeidung von MOSH/MOAH

ISC 2014
Salzburg,
Austria

30th International Symposium on Chromatography

Communicating Separation Science for the Future

September 14-18, 2014



ASAC
SOCIETY OF ANALYTICAL CHEMISTRY

www.isc2014.at



Abb.4 Flow Chart des LCI/BDSI-Projektes zur Minimierung/Vermeidung von MOSH/MOAH

Koordinierungskreis/Kooperation mit Stakeholdern

Zur Begleitung des Projektes wurde im BDSI ein Koordinierungskreis mit Experten aus den Mitgliedsunternehmen eingerichtet.

Da die Thematik alle Lebensmittel betrifft bzw. betreffen kann, stehen der BDSI sowie das LCI neben den Arbeiten im Koordinierungskreis in engem Kontakt mit allen an der Lebensmittelkette Beteiligten. Bei der Etablierung geeigneter Analysemethoden zur Quantifizierung von MOSH/MOAH beteiligt sich das LCI an Laborvergleichsuntersuchungen (LVU) und kooperiert mit anderen Laboren (s. Abb. 4).

Fazit

Das LCI führt für die Mitgliedsunternehmen des BDSI ein umfangreiches, sehr erfolgreich gestartetes MOSH/MOAH-Minimierungs- bzw. Vermeidungsprojekt durch, das sich insbesondere der Analytik, den Eintragsquellen – und damit der Verbreiterung der Wissensbasis – sowie

erfolgsversprechenden und umsetzbaren Vermeidungsstrategien in den Unternehmen widmet. Die Ergebnisse der Arbeit fließen über die Süßwarenbranche hinaus in die Diskussion mit allen an der Lebensmittelkette Beteiligten ein [7, 8].

→ reinhard.matissek@lci-koeln.de
→ marion.raters@lci-koeln.de

Literatur

- [1] Biedermann, M. et al. (2009) J. Agric. Food Chem. 57, 8711–8721
- [2] Grob, K., et al. (1993) Z.Lebensm.Unters.Forsch. 197, 370–374
- [3] European Food Safety Authority (EFSA) (2012) EFSA Journal 10, 2704
- [4] European Food Safety Authority (EFSA) (2004) EFSA Journal 162, 1–6
- [5] Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) (2010) URL: http://www.bfr.bund.de/cm/343/uebergaenge_von_mineraloel_aus_verpackungsmaterialien_auf_lebensmittel.pdf (Zugriff am 18.06.2013)
- [6] Lütjohann, J. (2011) Dt.Lebensmitt.-Rundsch. 107, 566–573
- [7] Matissek, R. (2013) Moderne Ernährung heute, WPD 2/2013
- [8] Matissek, R. (2014) FOOD-LAB international 1/14, 6

Bild: © istockphoto.com | RapidEye

Frischer Wind im Norden?

Hannover ist als erfolgreiche Messestadt weltweit im Gespräch. Allerdings gibt es auch Themen, die nicht nur Erfolge dokumentieren. Deshalb hat man sich nun an der Leine zusammengesetzt, um das Thema Biotechnica neu zu beleben – oder zu ergänzen? Eine neue Labortechnikmesse, die den Norden Europas bedienen will, soll im nächsten Jahr parallel zur Biotechnica an den Start gehen. Da wird noch einiges zu diskutieren sein und wir dürfen alle hoffen, dass man es schafft, die wesentlichen Teile der tangierten Wissenschaft und die Industrie im Fokus der geplanten Thematik zusammenzubringen.

Es geht um den nördlichen Teil Deutschlands und die angrenzenden europäischen Länder. Dies ist ein Zielgruppenpotenzial, das bis heute sehr vernachlässigt ist. Die Laborwelt konzentriert sich alle zwei Jahre auf die analytica in München und alle drei Jahre findet man auf der Achema in Frankfurt unter einem allerdings etwas anderen Marketingaspekt in zwei mehrgeschossigen Hallen das Thema sehr gut repräsentiert.

In Hannover will man nun unter der neuen, etwas gewöhnungsbedürftigen Namenskon-

struktion „LABVOLUTION“ für Forschung und Laborroutine in den Bereichen Chemie, Pharma, Biotechnologie, Kunststoffe, Materialentwicklung und Wertstoffprüfung, Kosmetik, Medizintechnik, Umwelttechnik und Ernährung – so der Leiter des Projektes Jürgen Fürstenberg-Brock von der Deutschen Messe – dem Norden eine kompetente Plattform bieten. „Die Labvolution stellt das Thema Labor umfassend und entlang der gesamten Wertschöpfungskette in den Mittelpunkt. Die neue Messe wird ein Treffpunkt sein für Industrie, Forschung und Wissenschaft ausgewählter Branchen, die mit Labortechnik zu tun haben“, so Fürstenberg-Brock.

Es zeigt sich immer mehr, dass es die Industrie mit Reisebeschränkungen den Mitarbeitern nicht leichter macht, Zeit auf Messen zu verbringen. Das konnte man im vergangenen Jahr auch in Basel auf der Ilmac sehr genau beobachten, obwohl die Großen der Schweizer Chemie- und Pharmaindustrie rund um die Messe platziert sind. Es wird also von ausschlaggebender Bedeutung sein, wie die Hannoveraner ihr Vorhaben kommunizieren. Wenn sie es schaffen, mit einer entsprechenden Strategie die Zielgruppe langfristig



auf das neue Ziel vorzubereiten, sollten die Chancen gut sein. Das Potenzial in der „Nachbarschaft“, die großen Forschungseinrichtungen und Universitäten und die – wenn man genau schaut – tatsächlich doch vorhandene Industrie im Norden können von einer gut geführten Veranstaltung sehr profitieren.

Wir wünschen – natürlich auch für die eigene Strategie, unsere Zeitschriften noch besser in diesen Märkten zu platzieren – einen erfolgreichen Start.

→ JPM

labor&more präsentiert Baiserhäubchen

Der Food-Blog mit Charme von Lisa Jakobi und Maïke Gieseke

Dieses Rezept bietet einen sehr interessanten Einblick in die Chemie, die hinter den meisten Vorgängen in der Küche steckt. Red-Velvet-Kuchen hat eine lange Geschichte und ist vor allem aufgrund seiner samtigen, saftigen Struktur sehr beliebt. Traditionell entsteht der leichte Hauch von roter Farbe durch die Reaktion von Kakao mit der Säure aus Buttermilch und Essig bzw. Zitronensaft. Heutzutage wird die Farbe allerdings hauptsächlich durch das Hinzufügen von Lebensmittelfarbe erreicht. Als Naturwissenschaftler wollte ich herausfinden, wie rot der Kuchen ohne zusätzlichen Farbstoff wird und inwieweit diese Reaktion mit dem pH-Wert zusammenhängt. Also habe ich den unten angegebenen Teig zubereitet und zunächst keine Säure (bis auf Buttermilch) hinzugegeben. Den Teig habe ich in fünf Portionen aufgeteilt und mit verschiedenen Mengen Zitronensaft versetzt: Der Vergleich von pH-Wert und Backergebnis zeigt, dass die Kuchen mit einem pH von 7,5 bzw. 7,0 (1. bzw. 2. von unten) die intensivste Färbung aufweisen. Der vorletzte Kuchen mit einem pH-Wert des Teigs von 5,5 zeigt eine deutlich schwächere Rotfärbung. Demnach ist ein pH-Wert zwischen 7,5 und 7,0 für die Farbreaktion am besten. Zum Vergleich ist der oberste Kuchen nach dem normalen Rezept mit zusätzlicher Lebensmittelfarbe gebacken worden.



Am Geschmack ändert übrigens weder der pH-Wert noch die Farbe etwas. Lecker sind sie alle!

→ baiserhaebchen.blogspot.de
→ baiserhaebchen@gmail.com

Red Velvet Cupcakes

Zutaten

- 325g Mehl
- 300g Zucker
- 1 TL Backnatron
- 1 TL Salz
- 2 EL Kakao (ohne Säureregulator)
- 175ml Öl
- 240g Buttermilch
- 2 Eier (L)
- 1 TL Essig oder Zitronensaft
- 1 TL Vanilleextrakt
- Auf Wunsch rote Lebensmittelfarbe

Zubereitung

Mehl, Zucker, Natron, Salz und Kakao miteinander mischen. In einer anderen Schüssel die flüssigen Zutaten kurz glatrühren. Diese Flüssigkeit mit einem Schneebesen in die Mehlmischung rühren und nur so lange mischen, bis eine glatte Masse entstanden ist.

Den Teig auf die Muffinformen aufteilen und für etwa 20 Minuten bei 160°C (Umluft) bzw. 175°C Ober-/Unterhitze backen. Auf einem Gitter abkühlen lassen. Wer möchte, kann die kleinen Kuchen nun noch mit einer Creme bedecken. Hier eignet sich Sahne oder eine Creme aus Frischkäse. Vor dem Servieren z. B. noch mit einigen Himbeeren dekorieren und fertig!

Transferpette® S Ein- und Mehrkanalpipetten

Leicht, robust, hochpräzise
und zuverlässig bei der Arbeit

Echte Einhandbedienung
links und rechts

4-stellige Anzeige
mit Verstellschutz

Komplett autoklavierbar
keine Demontage

Justieren ohne Werkzeug
Easy Calibration-Technik



BRAND GMBH + CO KG

Für anspruchsvolle Analysen!



Postfach 11 55 · 97861 Wertheim · Tel.: +49 9342 808-0 · info@brand.de · www.brand.de