

Masterplan zur Minimierung von MOSH/MOAH in Lebensmitteln

Forschungsprojekt und Toolbox-Konzept



Unsere Autoren (v.l.): Reinhard Matissek, Marion Raters, Anna Dingel, Julia Schnapka, Lebensmittelchemisches Institut des BDSI, Köln, www.lci-koeln.de

Mineralöle sind in unserer Umwelt sehr weit verbreitet. 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 – Mineral Oil Saturated Hydrocarbons) und zu einem geringeren Anteil um aromatische Mineralölkohlenwasserstoffe (MOAH – Mineral Oil Aromatic Hydrocarbons). Beide werden leicht aus Lebensmitteln in den Körper aufgenommen und können sich im Körperfett 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 Mineralölen, 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.



Abbildung 1: Mögliche Eintragspfade für MOSH/MOAH

MOSH und MOAH: Was ist das?

Mineralöle sind hochkomplexe Mischungen aus Myriaden von Kohlenwasserstoffen und setzen sich im Wesentlichen aus zwei chemisch und strukturell unterschiedlichen Fraktionen zusammen. Die Hauptfraktion besteht zu einem Anteil von 75 bis 85 Prozent aus sogenannten MOSH, bei der kleineren Fraktion mit einem relativen Anteil von 15 bis 25 Prozent handelt es sich um sogenannte MOAH. Beide Fraktionen bestehen aus Kohlenstoffketten mit meist weniger als 25 Kohlenstoffatomen (<C25), in manchen Fällen auch bis C35.

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 Prozent alkyliert sind [1].

Wie gelangen Mineralölbestandteile in Lebensmittel?

Die Eintragswege der Mineralölbestandteile in Lebensmittel sind äußerst vielfältig und lassen sich grundsätzlich in die Eintragspfade Migration, Zusatzstoffe/Hilfsstoffe und Kontamination gliedern (Abbildung 1).

Als besonders relevant gilt der Übergang (Migration) aus Recyclingkartonen und/oder aus Verpackungen mit mineralölhaltigen Druckfarben in Fertigerzeugnisse. Die Minimierung in diesem Bereich wurde zum Teil bereits erfolgreich vorangetrieben.

Jute- und Sisalsäcke werden häufig zum Transport von Lebensmittelrohstoffen verwendet. Um die Verarbeitung der Fasern zu Säcken zu erleichtern, werden diese mit sogenannten Batching-Ölen behandelt, die Mineralöle enthalten. Bereits im Jahr 1998 wurde von der Internationalen Juteorganisation (International Jute Organisation – IJO) eine Empfehlung zu Reinheitsanforderungen an Batching-Öle ausgesprochen. Demnach dürfen Jutesäcke mit spezifischem Lebensmittelkontakt nur nichttoxische Bestandteile enthalten und zudem keinen Fremdgeruch (Off-Flavours) bzw. Fremdgeschmack (Off-Tastes) auf Lebensmittel übertragen. Für Säcke aus Jute, die zum Kontakt mit Kakaobohnen, Kaffeebohnen und Schalennüssen bestimmt sind, wurde von der IJO ergänzend zu den allge-

meinen Anforderungen ein Höchstwert an unverseifbaren Anteilen (sog. Unverseifbares) von weniger als 1.250 mg/kg Jutefaser festgelegt. Die Messung des unspezifischen Summenparameters unverseifbarer Anteile wurde seinerzeit deshalb gewählt, damit in den produzierenden Ländern eine Überprüfung der Regeln mit einfachem Laborequipment ermöglicht werden konnte – ohne auf die sonst sehr aufwändige Mineralölkohlenwasserstoffanalytik mit analytischen Großgeräten angewiesen zu sein. Die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (European Food Safety Authority – EFSA) bestätigte die o. g. Empfehlungen der IJO aus toxikologischer Sicht in ihrer Stellungnahme zur Verwendung von Mineralölen in Jute- und Sisalsäcken im Jahre 2004 [3].

So können Recycling-Kartons mineralöhlhaltige Druckfarben aus recyceltem Altpapier enthalten, weshalb für Lebensmittelverpackungen mittlerweile meist Karton aus Frischfaser verwendet wird. Das trifft jedoch 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 mineralölarme bzw. -freie Druckfarben umgestellt hat. Ferner könnten auch die bei der Produktion von Verpackungen verwendeten mineralöhlhaltigen Kleber einen Eintragsweg von Mineralölbestandteilen in Lebensmittel darstellen.

Als eine weitere Migrationsquelle können Mineralölbestandteile während des Transports durch mit Mineralölen belastete Transportverpackungen in Rohwaren übergehen.

Ein Beispiel hierfür sind imprägnierte Jute- und Sisalsäcke (s. Kasten) [2].

Als ein weiterer möglicher Eintragspfad von Mineralölbestandteilen in Lebensmitteln gilt die Verwendung bestimmter Zusatz- und Hilfsstoffe in den Bereichen Anbau, Ernte, Rohstoffhandel und Produktion.

Darüber hinaus besteht die Möglichkeit eines Mineralöleintrags durch unbeabsichtigte Kontamination, z.B. durch öhlende Maschinenteile bzw. Umwelteinflüsse (u. a. Abgase von Benzinmotoren, Emissionen aus Industrieanlagen, Waldbrände und dergleichen) über die gesamte Prozesskette [4].

Abbildung 2 zeigt verschiedene potenzielle mögliche Eintragsquellen im Rahmen der Lebensmittelkette (food chain).

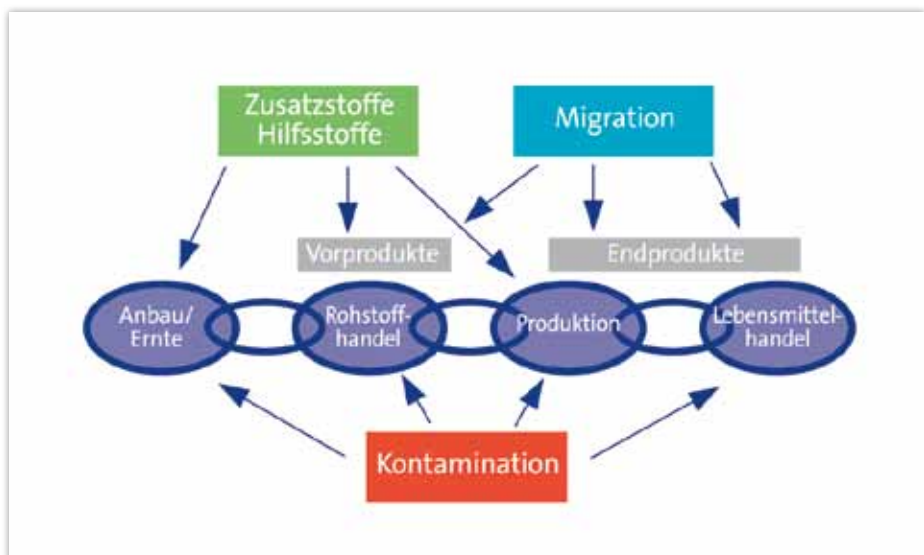


Abbildung 2: Eintragsquellen für MOSH/MOAH in der Lebensmittelkette

Die Migration erfolgt im Falle von trockenen und nichtfettenden Lebensmitteln bei Raumtemperatur über Verdampfung, Transport über die Gasphase und Rekondensation. Infolgedessen ist sie beschränkt auf Mineralölkomponenten mit einem gewissen Dampfdruck (z. B. Kohlenwasserstoffe <C25). Innenverpackungen aus Papier, Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP) verzögern die Migration, unterbinden sie jedoch nicht vollständig. Beispielsweise gelten Aluminium- und Polyethylenterephthalat-(PET)-haltige Verpackungen 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 Recyclingprozess 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 gaschromatographischen Analyse komplexer Mineralölgemische keine

scharfen Peaks, sondern sehr breite Signale. Analytiker sprechen in solchen Fällen von einem chromatographischen „Hügel“ (engl. hump oder „unresolved complex mixture“-UCM; siehe Abbildung 3).

Nach derzeitigem Stand der Technik erfolgt die Analytik von MOSH und MOAH am einfachsten mit Hilfe einer online gekoppelten Flüssigchromatographie-Gaschromatographie-Flammenionisationsdetektion (LC-GC-FID). Ein normiertes in Ringversuchen überprüfbares Referenzverfahren steht für die Analytik der Mineralölbestandteile bisher nicht zur Verfügung. Jedoch werden aktuell Proficiency Tests zur Methodennormierung durchgeführt. Zusätzlich erschwert wird die Analytik vielfach durch andere oligomere Strukturen, sogenannte 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) in 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 MOSH bzw. MOAH in Süßwa-



Abbildung 4: GCxGC-ToF der Firma LECO

ren und Knabberartikeln so weit wie möglich zu minimieren bzw. zu vermeiden. Ausgestattet mit neuesten Apparaturen zur online gekoppelten Flüssigchromatographie-Gaschromatographie-Flammenionisationsdetektion und multidimensionaler Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GCxGC-ToF, Abbildung 4) widmet sich das LCI insbesondere folgenden Aufgaben, den Meilensteinen (Abbildung 5):

- Mengenmäßige Bestimmung der Summenparameter MOSH/MOAH mittels online gekoppelte Flüssig- und Gaschromatographie (LC-GC-FID)
- Charakterisierung von Stoffgruppen und Substanzen mittels multidimensionale Gas-

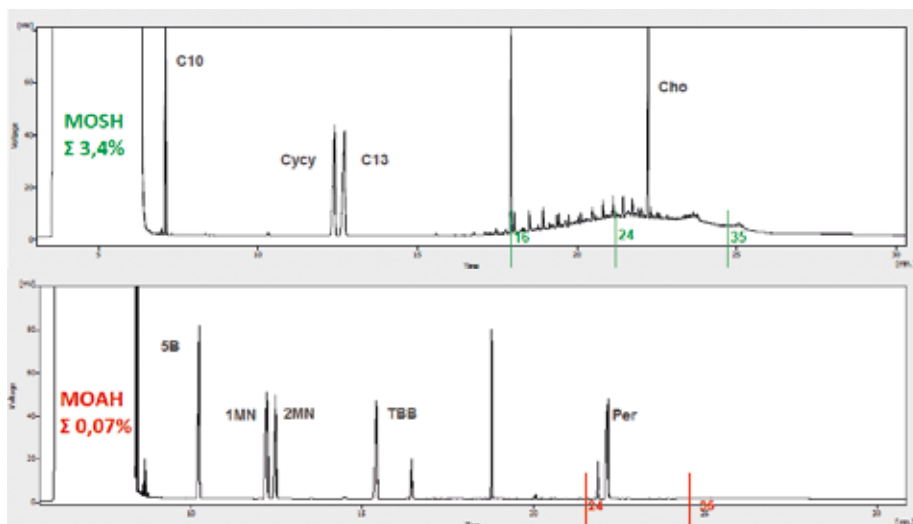


Abbildung 3: Darstellung der sog. chromatographischen „Hügel“ (engl. hump) eines H1-Schmierfettes

chromatographie gekoppelt mit Flugzeitmassenspektrometer (GCxGC-ToF)

- Aufbau einer Datenbank/Generierung von Fingerprints zur Aufdeckung und Rückverfolgbarkeit von Eintragsquellen

Ferner gilt als besondere Herausforderung des Projektes die Erarbeitung einer Toolbox zur Minimierung von MOSH/MOAH-Einträgen unter Anwendung eines Rohstoff- bzw. Prozessbasierten Forschungsansatzes (Abbildung 6). Die Struktur dieser Toolbox orientiert sich dabei an den bereits oben beschriebenen Eintragspfaden: Migration, Zusatzstoffe/Hilfsstoffe, Kontamination.

Das vom LCI entwickelte Toolbox-Konzept wurde kürzlich in Form eines Flyers in deutscher und englischer Sprache dargestellt und einem breiten Fachpublikum zur Verfügung gestellt (Abbildung 7).

Koordinierungskreise/ 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.

Fazit

Das LCI führt für den BDSI und dessen Mitgliedsunternehmen 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 erfolgversprechenden 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 [7-9].

Literatur

[1] Biedermann M., Fiselier K., Grob K. (2009) Aromatic hydrocarbons of mineral origin in foods: Method for determining the total concentration and first results. *J Agric Food Chem* 57: 8711–8721



Abbildung 5: Meilensteine der Forschung im LCI

- [2] Grob K., Artho A., Biedermann M., Mikle H. (1993) Verunreinigung von Haselnüssen und Schokolade durch Mineralöl aus Jute- und Sisalsäcken. *Z Lebensm Unters Forsch* 197: 370–374
- [3] European Food Safety Authority (EFSA) (2004) *Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food (ACF) on a request from the Commission related the use of mineral oils in jute and sisal bags.* *EFSA Journal* 162: 1–6



Abbildung 6: Rohstoffbasierter bzw. Prozessbasierter Forschungsansatz

- [4] European Food Safety Authority (EFSA) (2012) *Scientific opinion on Mineral Oil Hydro-carbons in Food.* *EFSA Journal* (10) 2704
- [5] Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) (2010) *Stellungnahme Nr. 008/2010 des BfR vom 09. Dezember 2009.* 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) *MOSH/MOAH: Aktueller Stand der Analytik und Bewertung von Mineralölkohlenwasserstoffen in Lebensmitteln und papierbasierten Verpackungen.* *Dt Lebensmittel-Rundsch* 107: 566–573
- [7] Matissek R. (2013) *Mineralölbestandteile in Lebensmitteln – Strategien zur Verhinderung von MOSH/MOAH-Einträgen.* *Moderne Ernährung heute, WPD* 2/2013
- [8] Matissek R. (2014) *Mineral Oil transfer to food – Strategies for preventing the mi-*

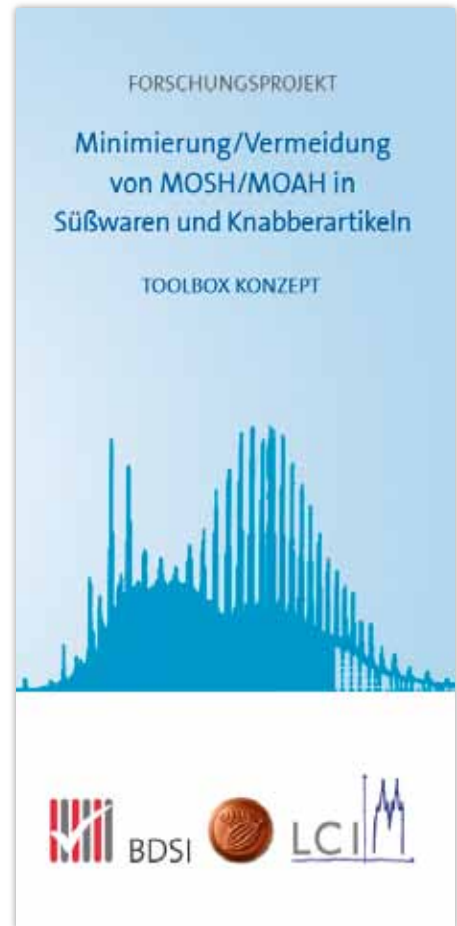


Abbildung 7: Toolbox-Flyer (www.lci-koeln.de)

- gration of MOSH/MOAH.* *FOOD-LAB international* 1/14, 6–12
- [9] Matissek R., Raters M., Dingel A., Schnapka J. (2014) *Mineralölrückstände im Visier – MOSH/MOAH-Belastung von Lebensmitteln.* *labor&more* 6.14: 42–46



Ihr Laborpartner für die Analyse von Mineralölen (MOSH/MOAH)

- Im Lebensmittel (Schokolade, Cerealien, Fette & Öle u.v.m.)
- Im Verpackungsmaterial (Gehalt, Migration und Barriere-Eigenschaften)

Risikoanalyse & Beratung durch Experten • Probenahme • Eilanalytik auf Anfrage

service@eurofins.de
www.eurofins.de

 eurofins