

Bewertung der Konformität von Lebensmittelkontaktmaterialien – Übergang von Mineralölbestandteilen auf Lebensmittel

Dr. Christophe Goldbeck, Klaus Cordes,
Dr. Andreas Finger

Einleitung

Der Gesetzgeber verlangt, dass ausschließlich sichere Lebensmittel in den Verkehr gebracht werden dürfen. Dazu gehört auch, dass Lebensmittelverpackungen nach guter Herstellungspraxis so hergestellt werden müssen, dass sie keine Mengen an unerwünschten Stoffen an das verpackte Lebensmittel abgeben, die geeignet sind die menschliche Gesundheit zu gefährden, das Lebensmittel unverträglich zu verändern oder nachteilig im Geruch und Geschmack zu beeinflussen. Um dies sicherstellen zu können, hat der Gesetzgeber diverse Verordnungen und Gesetze verabschiedet, u.a. die Rahmenverordnung (EG) Nr. 1935/2004 für Lebensmittelkontakt-Materialien und -Gegenstände oder die GMP-Verordnung (EG) Nr. 2023/2006 für die Gute Herstellungspraxis von Lebensmittelkontakt-Materialien und -Gegenständen. Diese sind jedoch meist wenig konkret, was dazu führt, dass Sachverständige die Entscheidung, ob die hier aufgeführten Anforderungen erfüllt werden, anhand von Leitlinien, Empfehlungen und Hilfsnormen treffen. Die seit einiger Zeit sehr kontrovers geführte Diskussion um Mineralöle aus Verpackungen zeigt deutlich, dass die Auffassungen sehr weit auseinander gehen können und noch Klärungsbedarf besteht. Ungeachtet dessen müssen wir als Prüfinstitut unsere Kunden unterstützen, die gesetzlichen Anforderungen zu erfüllen. Am Beispiel der Mineralöle aus Verpackungen soll verdeutlicht werden, dass diese Aufgabe, das heißt ein Konformitätsbewertungsverfahren bei fehlenden konkreten Anforderungen, nicht trivial ist und Einzeluntersuchungen meist nicht ausreichend sind.

Am 26.11.2012 veröffentlichte die Stiftung Warentest im Internet die Untersuchungser-

gebnisse von 24 Adventskalendern, deren Schokolade auf Mineralöle untersucht wurden^[1]. Demnach wurden Mineralöle und verwandte Substanzen in allen untersuchten Produkten nachgewiesen. Als Ursache wurde die These aufgestellt, die Mineralölbestandteile „dürften vorrangig aus den Kartonverpackungen stammen, die aus recyceltem Altpapier hergestellt wurden“.

Diese Mitteilung reiht sich in eine seit 2009 geführte Diskussion ein. Das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) beschreibt in seiner Stellungnahme Nr. 008/2010 „Übergänge von Mineralöl aus Verpackungsmaterialien auf Lebensmittel“ vom 9. Dezember 2009 die Ergebnisse der Untersuchungen von Grob vom Kantonalen Labor Zürich, nach denen Recyclingkartons hohe Mineralölanteile enthalten können^[2]. Als Ursprung der Mineralöle wurden vor allem Druckfarben, wie sie üblicherweise im Zeitungsdruck verwendet werden, genannt. „Werden Lebensmittel wie zum Beispiel Frühstückscerealien, Grieß oder Reis in derartigen Kartons verpackt, können Mineralöle aus der Verpackung in größeren Mengen in das Lebensmittel übergehen und werden beim Verzehr vom Körper leicht aufgenommen.“ Das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) kam in seiner Bewertung zu dem Schluss, dass der Übergang von Mineralölen auf Lebensmittel minimiert werden sollte.

Im Entwurf zur 22. Verordnung zur Änderung der Bedarfsgegenständeverordnung wurden Grenzwerte für den Übergang von Mineralölen aus altpapierhaltigen Lebensmittelbedarfsgegenständen aufgeführt. Hierbei werden die Mineralöle in zwei verschiedene Fraktionen unterteilt – einerseits in MOSH (Mineral Oil Saturated Hydrocarbons) und andererseits in MOAH (Mineral Oil Aromatic Hydrocarbons). Für MOSH mit einer Kettenlänge von C 10 bis C 25 wurde ein Grenzwert von 0,6 mg pro kg Lebensmittel aufgeführt, MOAH mit einer Kettenlänge von C 10 bis C 25 sollen faktisch nicht

nachweisbar sein (Nachweisgrenze: 0,15 mg pro kg Lebensmittel).

Im Protokoll der 7. Sitzung der BfR-Kommission für Bedarfsgegenstände vom 14. April 2011 findet sich eine Bewertung von Mineralölgemischen, die als Formulierungsmittel eingesetzt werden^[3]. Demnach ist eine tägliche Aufnahmemenge von MOSH mit einer Kettenlänge von C 10 bis C 16 von bis zu 12 mg pro Person vorübergehend tolerierbar (entsprechend den Reinheitsanforderungen an flüssige Paraffine). Dieser Wert stehe im Einklang mit der BfR-Empfehlung XXXVI „Papiere, Kartons und Pappen für den Lebensmittelkontakt“^[4]. Im Rahmen der von der BfR-Kommission durchgeführten Risikobewertung wird darauf hingewiesen, dass ein derzeit eingerechneter zusätzlicher Sicherheitsfaktor von 5 durch laufende Bewertungsverfahren der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA)^[5] sowie des Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) zukünftig wegfallen könnte. Sollte dies zutreffen, erwägt das BfR eine Anhebung der tolerierbaren täglichen Aufnahmemenge auf 60 mg pro Person. An dieser Stelle ist anzumerken, dass die EFSA derzeit davon ausgeht, dass die tägliche Aufnahmemenge an MOSH 0,3 mg/kg Körpergewicht (entsprechend 18 mg pro Person mit 60 kg Körpergewicht) beträgt. Ursache hierfür ist, dass MOSH in nahezu allen Lebensmittelgruppen zu finden ist. Das zuständige Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV) wird daher mit großer Wahrscheinlichkeit davon Abstand nehmen, gesetzliche Grenzwerte für den Übergang von MOSH auf Lebensmittel in die Bedarfsgegenständeverordnung aufzunehmen.

Bei den aromatischen Mineralölkohlenwasserstoffen (MOAH) fällt die derzeitige Risikobewertung grundsätzlich anders aus. Diese Substanzen stehen im Verdacht, dass von ihnen eine krebserzeugende Wirkung ausge-

hen kann. Dieser Verdacht basiert auf strukturellen Analogien zwischen den MOAH und den nachweislich krebserzeugenden polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK). Eine abschließende Risikobewertung konnte von der EFSA jedoch aufgrund unzureichender Daten bisher nicht durchgeführt werden. Es ist jedoch davon auszugehen, dass aus Gründen des vorsorgenden Verbraucherschutzes eine Nachweisgrenze für MOAH definiert wird und faktisch keine MOAH auf Lebensmittel übergehen dürfen.

Analytik

Unter Berücksichtigung der oben aufgeführten Grenzwerte gestaltet sich die Quantifizierung der Mineralölfractionen in komplexen Matrices – insbesondere Lebensmitteln mit einem hohen Fettgehalt – als nicht trivial. Insofern wird eine Methode benötigt, die in der Lage ist die störende Matrix hinreichend von den Mineralölfractionen zu trennen und empfindlich genug zu messen. Um die zum Teil sehr inhomogen zusammengesetzten Fractionen bestimmen zu können, wurde bei WESLING am Standort Altenberge eine der modernsten und empfindlichsten Analysetechniken, die derzeit verfügbar ist, etabliert. Bei der von uns eingesetzten Methodik handelt es sich um die von Grob entwickelte und von der Axel Semrau GmbH umgesetzte LC-GC-FID-online-Kopplung, wie sie auch vom BfR vorgestellt wurde und derzeit von den deutschen Behörden etabliert wird^{6, 7, 8}. Hierbei werden zwei Trennmethoden miteinander kombiniert und so eine sehr hohe Trennleistung erreicht.

Im ersten Schritt wird mit der Flüssigkeitschromatographie (LC) die störende Matrix (zum Beispiel Lipide) von den Mineralölfractionen abgetrennt und zugleich die MOSH- und MOAH-Fractionen voneinander separiert. Bei der manuellen Methode werden die MOSH- und MOAH-Fractionen einzeln aufgefangen und anschließend jeweils für sich über eine Gaschromatographie (GC) aufgetrennt. Die Detektion und Quantifizierung der MOSH und MOAH erfolgt mittels Flammenionisationsdetektor (FID), der sich aufgrund des linearen Responds in Abhängigkeit zur Kettenlänge beziehungsweise Anzahl der Kohlenstoffatome der Kohlenwasserstoffe als sehr zuverlässig und robust bewährt hat. Zur Kontrolle und Quantifizierung der Mineralölfractionen werden als interne Standards Cholesten, Perylen, tert-Butylbenzol, C12,

C14, C16 und C40 eingesetzt. Da es sich bei den MOSH und MOAH um komplexe Stoffgemische aus mehreren tausend Verbindungen handelt, werden nicht die einzelnen Peaks integriert, sondern ganze Bereiche sich überlagernder Einzelpeaks, die in der Literatur auch als Mineralölberge („forest of peaks“) beschrieben werden.

Die bei der Flüssigkeitschromatographie (LC) anfallenden Lösungsmittelmengen sind von der Gaschromatographie (GC) so nicht zu bewältigen und müssen daher vor dem Überführen in die Gaschromatographie deutlich reduziert werden. Dabei besteht die Gefahr der Diskriminierung der Mineralölbestandteile, insbesondere der leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe. Um bei diesem Schritt die Diskriminierung zu vermeiden, hat sich die direkte Kopplung der Flüssigkeitschromatographie mit der Gaschromatographie gegenüber der manuellen Methode als besonders elegant erwiesen. Der Transfer bei der LC-GC-FID-Kopplung erfolgt durch ein Retention-gap-Verfahren, bei dem das Lösungsmittel simultan verdampft wird.

In verschiedenen Lebensmitteln sind Inhaltsstoffe enthalten, die bei dem oben aufgeführten Verfahren zu Störungen bei der Analytik führen können. Daher muss die Aufarbeitung dem Lebensmittel oder der Verpackung angepasst werden, z.B. durch Vortrennung der Extrakte an aktiviertem Aluminiumoxid oder Epoxidierung von Olefinen.

Beurteilung

Wie bereits erwähnt, sind Lebensmittelverpackungen nach guter Herstellungspraxis so herzustellen, dass sie unter den normalen oder vorhersehbaren Verwendungsbedingungen keine Bestandteile auf Lebensmittel in Mengen abgeben, die geeignet sind, die menschliche Gesundheit zu gefährden oder eine unvermeidbare Veränderung der Zusammensetzung der Lebensmittel herbeizuführen oder eine Beeinträchtigung der organoleptischen Eigenschaften der Lebensmittel herbeizuführen (Artikel 3 Abs. 1 der Verordnung (EG) Nr. 1935/2004).

Aufgrund der oben aufgeführten, zum Teil unzureichenden toxikologischen Datenlage gestaltet sich eine abschließende Bewertung, ob ein Übergang von Mineralölen auf Lebensmittel tatsächlich geeignet ist die

menschliche Gesundheit zu gefährden, schwierig. Nach dem derzeitigen Wissensstand gelten die MOAH als wahrscheinlich krebserzeugend, der eindeutige Beweis fehlt jedoch bisher. Auch konnten Markersubstanzen mit eindeutig krebserzeugendem Potential bisher nicht eindeutig identifiziert werden.

Auch wenn eine Gefährdung der menschlichen Gesundheit nicht eindeutig bewiesen werden kann, bleibt zu prüfen, ob durch den Übergang von Stoffen aus der Verpackung ein Lebensmittel nicht zumindest unverändert verändert worden ist. Dieses muss gegebenenfalls im Einzelfall entschieden werden, auch unter Berücksichtigung der üblichen Mengen, die in noch nicht verpackten Lebensmitteln vorkommen.

Grundlage für eine seriöse Beurteilung sind verlässliche Analyseergebnisse. Die oben beschriebene Online-Kopplung stellt derzeit den bestmöglichen Stand der Technik dar, MOSH und MOAH in Lebensmitteln und Verpackungen zu quantifizieren. Eine Unterscheidung von MOSH und strukturell ähnlichen Fractionen wie zum Beispiel POSH (Polyolefinic Oligomeric Saturated Hydrocarbons) und PAO (Poly-Alpha-Olefine) ist kaum – und wenn überhaupt nur mit großer Erfahrung in der Interpretation der Chromatogramme – möglich. POSH (Polyolefinic Oligomeric Saturated Hydrocarbons) und PAO (Poly-Alpha-Olefine) sind Oligomere von Kunststoffen, die ungebunden vorliegen und analog zu den Mineralölfractionen auf Lebensmittel übergehen können. Am Beispiel der Polyolefine Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) ist es einleuchtend, dass sich die Monomere Ethylen bzw. Propylen zu den Di-, Tri-, Tetra- oder Oligomeren verknüpfen und im Chromatogramm ein ähnliches, wenn auch geordnetes Bild wiedergeben als die MOSH-Fraktion. Überlagern sich die POSH-, PAO- und MOSH-Fractionen, ist eine Trennung, eindeutige Zuordnung und Quantifizierung der Fractionen derzeit nicht mehr möglich⁹. Ein Indiz, dass nicht nur MOSH- und MOAH-Fractionen mit der oben aufgeführten Methode erfasst wurden, kann das Verhältnis von MOSH und MOAH sein. Klassische Mineralöl-Kohlenwasserstoffe, zum Beispiel in Zeitungsdruckfarben, weisen ein Verhältnis von ca. 75% MOSH zu ca. 25% MOAH auf. Letztendlich bedarf es einer großen Erfahrung, um die Chromatogramme richtig zu interpretieren und keine falschen Schlüsse zu ziehen.

Zu berücksichtigen ist auch, dass bei der Herstellung von Lebensmittelverpackungen Alkane eingesetzt werden dürfen – wie bereits erwähnt sind bei Papieren für den Lebensmittelkontakt gemäß der BfR-Empfehlung Nr. XXXVI Alkane der Kettenlänge C10 bis C16 als Hilfsstoffe zugelassen. Darüber hinaus gibt der Entwurf der 21. Verordnung zur Änderung der Bedarfsgegenständeverordnung einen Ausblick auf Stoffe und Verbindungen, die zukünftig in Druckfarben enthalten sein dürfen – auch hier finden sich diverse Substanzen, die sich aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeiten wahrscheinlich nur schwer von MOSH oder MOAH unterscheiden lassen.

Aufgrund der oben aufgeführten analytischen Grenzen ist im Rahmen einer Konformitätsbewertung der Verpackungen eine differenzierte Betrachtung der einzelnen Bestandteile (Papiere, Kunststoffe, Klebstoffe, Druckfarben etc.) notwendig, um Mineralölbestandteile auszuschließen. Dies beinhaltet eine vollständige Überprüfung der Rezeptur einschließlich der damit verbundenen analytischen Verifizierung. An dieser Stelle ist anzumerken, dass die Industrie mineralölfreie und migrationsarme Materialien und Druckfarben für Verpackungen im Lebensmittelkontakt sowie wirksame Barrieren anbietet.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist, dass viele Lebensmittel und Vorprodukte bereits mit Mineralölen kontaminiert sind oder mineralölähnliche Verbindungen enthalten können, bevor sie verarbeitet und verpackt werden. Durch eine Überprüfung der Vorprodukte und der Lebensmittel vor der Verarbeitung, nach der Verarbeitung und nach dem Abpacken kann der Eintrag von Mineralölen durch den Verarbeitungsprozess und durch den Übergang aus der Verpackung ausgeschlossen werden.

Eine Überprüfung am fertig verpackten Endprodukt kann aufgrund der oben erwähnten Gründe nicht immer klären, ob es sich bei einem positiven Befund tatsächlich um MOSH oder MOAH handelt und ob Mineralöle tatsächlich aus Druckfarben oder der Verpackung kommen.

Exemplarisch kann an dieser Stelle auf die anfangs aufgeführte These der Stiftung Warentest eingegangen werden, dass die Mineralölbestandteile in den Adventskalender-Schokoladen „vorrangig aus den Kartonverpackungen stammen, die aus recyceltem Altpapier hergestellt wurden“. Die TU Darmstadt kam im Rahmen eigener Untersuchungen zum Ergebnis, dass 23 der 24 Adventskalender, die von der Stiftung Warentest untersucht wurden, aus Frischfaser-Materialien und nicht aus recyceltem Altpapier hergestellt wurden^[9]. Bei Mineralöl-Befunden in Lebensmitteln bleibt die Ermittlung der Eintragsquelle(n) somit weiterhin eine Einzelfallprüfung, bei der pauschale Aussagen wenig zielführend sind.

Nach der oben genannten Veröffentlichung der Stiftung Warentest wurde das Chemische und Veterinäruntersuchungsamt Münsterland-Emscher-Lippe (CVUA-MEL) vom nordrhein-westfälischen Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen beauftragt, die Schokolade aus Adventskalendern auf Mineralöle hin zu untersuchen. Elf Adventskalender wurden mit der LC-GC-FID-Kopplungstechnik untersucht. Bei einer Nachweisgrenze von 1,0 bis 1,2 mg/kg Lebensmittel wurden in sechs von elf Proben keine aromatischen Kohlenwasserstoffe nachgewiesen. In drei Schokoladen wurden MOAH-Gehalte knapp oberhalb der Nachweisgrenze und in zwei Proben MOAH-Gehalte von 3,1 und 5,2 mg/kg Lebensmittel nachgewiesen. Lediglich in der Probe mit dem höchsten Gehalt konnten eindeutig Mineralöle aus der Druckfarbe nachgewiesen werden. Bei der anderen Probe mit einem Gehalt von 3,1 mg/kg war die Ermittlung der Quelle aus den Untersuchungsergebnissen nicht zweifelsfrei möglich. Hier muss die zuständige Überwachungsbehörde die Ursachenermittlungen übernehmen^[10].

Dies macht deutlich, dass eine Messung an einer einzelnen Probe nicht zwangsläufig zu einer eindeutigen Aussage führt. Insbesondere bei den Mineralölen aus Verpackungen gestaltet sich eine Konformitätsbewertung

als Herausforderung, die aber mit einer guten Expertise durchgeführt werden kann.

Quellenangaben:

1. <http://www.test.de/Adventskalender-mit-Schokoladenfuellung-Mineraloel-in-der-Schokolade-4471436-0/>
2. http://www.bfr.bund.de/cm/343/uebergaenge_von_mineraloel_aus_verpackungsmaterialien_auf_lebensmittel.pdf
3. http://www.bfr.bund.de/cm/343/7_sit-zung_der_bfr_kommission_fuer_bedarfs-gegenstaende.pdf
4. <http://bfr.zadi.de/kse/faces/resources/pdf/360.pdf;jsessionid=30D92A5129435DF27A951E6A7F5F1336>
5. <http://www.efsa.europa.eu/de/efsa-journal/doc/2704.pdf>
6. <http://www.bfr.bund.de/cm/343/messung-von-mineraloel-kohlenwasserstoffen-in-lebensmitteln-und-verpackungsmaterialien.pdf>
7. *Aromatic Hydrocarbons of Mineral Oil Origin in Foods: Method for determining the total concentration and first results. Biedermann, Maurus, Fiselier, Katell; Grob, Koni. J. Agric. Food Chem 2009, 57, 8711-8721*
8. <http://www.bfr.bund.de/cm/343/bestimmung-von-kohlenwasserstoffen-aus-mineraloel-oder-kunststoffen.pdf>
9. <http://www.vdp-online.de/en/presse/news/details/article/tu-darmstadt-recyclingkarton-kann-nicht-die-ursache-fuer-mineraloel-in-adventsschokolade-sein.html>
10. http://www.umwelt.nrw.de/ministerium/presse/presse_aktuell/presse121218.php

Kontakt:

WESSLING GmbH
Oststraße 7
48341 Altenberge
Vitus König (Prüfung von Lebensmitteln)
Anne Freudenberg (Prüfung von Packstoffen)
Tel.: 02505/89-0
E-Mail: food@wessling.de
www.wessling.de