Eisenhans - Fotolia

Mineralöl in Lebensmitteln – ein kontroverses Thema. Der Beitrag vermittelt einen Überblick zum aktuellen Stand der Untersuchungen, auch im Hinblick auf die Rolle von Papier und Karton.

Mineralöle in Lebensmitteln

Welche Rolle spielen Papier und Karton? Teil 1

Die Belastung von Lebensmitteln mit Mineralölkohlenwasserstoffen wird seit einigen Jahren nicht nur in Unternehmen, Behörden und Verbänden der Lebensmittelkette stark diskutiert, sondern auch in Presse, Funk und Fernsehen. Seit den ersten Meldungen zu Mineralölen in Adventskalenderschokolade im Jahr 2009 ist auch die Papierindustrie aufgrund der möglichen Migration von flüchtigen Kohlenwasserstoffen aus der Verpackung in das Lebensmittel in den Fokus unterschiedlicher Untersuchungen und Kampagnen zum Thema "Mineralöle in Lebensmitteln" gerückt.
Das betrifft insbesondere die Hersteller von Lebensmittelverpackungen auf Altpapierbasis.

Lesen Sie Teil 2 des Beitrages auf S. 90–97.

Autoren: Kersten, A.; Putz, H.-J.; Schabel, S., Technische Universität Darmstadt, Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik

1 Einleitung

Die Interpretation der Ergebnisse dieser Untersuchungen wird leider nicht in jedem Fall mit der gebotenen Sorgfalt durchgeführt. Schon die Durchführung und Auswertung der chemischen Analysen von Mineralölkohlenwasserstoffen in Lebensmitteln sind äußerst anspruchsvoll und erfordern viel Erfahrung und Sachkenntnis des Bearbeiters, um die Ergebnisse der chromatographischen Untersuchungen sinnvoll zu bewerten. Auch die Frage der Herkunft von gemessenen Mineralölkohlenwasserstoffen in Lebensmitteln wird häufig vorschnell und ohne Kenntnis der Historie des Lebensmittels beantwortet, so dass falsche Schlussfolgerungen gezogen werden.
Im folgenden Beitrag sollen daher grundlegende Probleme bei der Durchführung der Mineralölanalytik erläutert und die zahlreichen möglichen Eintragswege von Mineralölkohlenwasserstoffen in Lebensmittel dargelegt werden. Außerdem werden die Aktivitäten der Papierindustrie zur Entwicklung von Papier- und Kartonverpackungen mit Mineralölbarriere vorgestellt.

2 Begriffsdefinition

MOSH und MOAH sind Abkürzungen für zwei verschiedene Gruppen an Kohlenwasserstoffen, die in Mineralöl vorkommen. Die Mineralölkohlenwasserstoffe bestehen im Wesentlichen aus gesättigten offenkettigen, meist verzweigten und zyklischen Kohlenwasserstoffen („**m**ineral **o**il **s**aturated **h**ydrocarbons" – **MOSH**) und aromatischen Kohlenwasserstoffen („**m**ineral **o**il **a**romatic **h**ydrocarbons" – **MOAH**), die alkylierte Seitenketten besitzen, was die MOAH von den polyzyklischen aromatischen Kohlenwassersstoffen (PAK) grundlegend

unterscheidet. Der Anteil an MOAH im Mineralöl kann beliebig variieren, bei den Druckfarbenölen liegt er meist im Bereich von 15 bis 25 % [1]. In Texten, in denen der Fokus nicht auf den spezifischen Eigenschaften der gesättigten und der aromatischen Mineralölkomponenten liegt, findet man häufig auch die Bezeichnung Mineralölkohlenwasserstoffe („**m**ineral **o**il **h**ydrocarbons" – **MOH**), als Summenbezeichnung für MOSH und MOAH. Das größte Problem an dieser Definition ist, dass sie sowohl Angaben zur chemischen Zusammensetzung als auch zur Herkunft der Verbindungen enthält, die nicht immer deckungsgleich sind. Dieses Thema spiegelt sich auch in der chemischen Analyse dieser Stoffe wider. Es gibt zahlreiche unterschiedliche gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die nicht aus Mineralölen stammen (z. B. Terpene und Steroide als Naturstoffe, Oligomere aus Polyolefinen). Die Festlegung der Begriffe MOSH und MOAH ist ein Ergebnis der chemischen Analysenmethode, die eine Trennung der gesättigten und der ungesättigten Kohlenwasserstoffe beinhaltet. MOSH und MOAH sind aber keine klar definierten chemischen Substanzklassen. Das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) definiert die Substanzklassen MOSH und MOAH folgendermaßen [2]:

- **Mineral oil saturated hydrocarbons (MOSH):** Paraffine (offenkettige Kohlenwasserstoffe) und Naphthene (zyklische Kohlenwasserstoffe). Diese sind meist hochalkyliert und stammen entweder direkt aus dem Mineralöl oder werden während der Hydrierung der aromatischen Ringe oder anderer Umwandlungsprozesse gebildet.
- **Mineral oil aromatic hydrocarbons (MOAH):** hoch alkylierte mono- und/oder polyaromatische Kohlenwasserstoffe des Mineralöls. In teilweise hydrierten Mineralölen sind sowohl gesättigte Verbindungen als auch aromatische Verbindungen enthalten. Kohlenwasserstoffe, die mindestens einen aromatischen Ring enthalten, zählen zu den MOAH, auch wenn sie im Wesentlichen aus gesättigten Verbindungen bestehen.

Zusätzlich, und in Abgrenzung zu MOSH und MOAH, erläutert das BfR noch folgende Begriffe [2]:

- **Polyolefin oligomeric saturated hydrocarbons (POSH):** Oligomere, die aus gesättigten Kohlenwasserstoffen von Polyolefinen stammen (z. B. Polyethylen, Polypropylen) und daraus abgeleitete Produkte, die in der Lage sind, in Lebensmittel zu migrieren.
- **Poly alpha olefine (PAO):** Isoparaffine mit kurzen Hauptketten und langen Seitenketten. Vorläufersubstanzen sind entweder kurzkettige Polyethylene (z. B. Hexen oder Octen) oder olefinische Fraktionen aus dem Dampf-Cracking-Verfahren, in dem die Substanzen in Fraktionen mit engen Siedebereichsgrenzen aufgetrennt werden. So sind die PAOs mit geringem Molekulargewicht z. B. die wesentlichen Bestandteile des synthetischen Motorschmieröls und des Schmieröls im Lebensmittelbereich. Höher molekulare PAOs (Harze) werden in Klebstoffen verwendet (z. B. Hotmelts).

Darüber hinaus spielt die Kohlenstoff-Kettenlänge der oben genannten Kohlenwasserstoffe eine entscheidende Rolle. Kohlenwasserstoffe (MOSH, POSH, POA und MOAH) mit bis zu ca. 24 Kohlenstoffatomen sind aufgrund ihres hohen Dampfdruckes in der Lage, über die Gasphase zu migrieren [3]. Die Diffusion der MOH-Moleküle ist ein ungerichteter Prozess, der in alle Raumrichtungen gleichermaßen erfolgt. Bei indirektem Lebensmittelkontakt (z. B. Transportverpackungen) ist nur für diese MOH (< C25) ein Transfer aus der Papier- oder Kartonverpackung in das Lebensmittel möglich. MOSH und MOAH mit einer Kohlenstoffkettenlänge von ca. 25 bis 35 können nur bei direktem Lebensmittelkontakt migrieren.

3 Analytische Bestimmung von Mineralölen in Lebensmitteln

Die größte Herausforderung in der Analytik von MOSH und MOAH ist, dass hier keine einzelne definierte chemische Verbindung, wie z. B. Pentachlorphenol (PCP) oder Bisphenol A (BPA) zu quantifizieren ist. Sowohl MOSH als auch MOAH bestehen aus Hunderten oder Tausenden von Einzelverbindungen mit ähnlicher Molekülstruktur und ähnlichen chemisch-physikalischen Eigenschaften wie Dampfdruck, Siedepunkt, Polarität und anderen. Dadurch sind diese Stoffe chromatographisch nicht trennbar, sondern erscheinen im Chromatogramm als unaufgelöster Berg („hump") mit einigen aufgesetzten Einzelpeaks. Das BfR hat eine detaillierte Beschreibung der MOSH/MOAH-Bestimmung in Papier, Karton und trockenen Lebensmitteln veröffentlicht [2]. Der erste Schritt zur Quantifizierung der Mineralölkomponenten MOSH und MOAH in Papier und Karton und aus diesen Materialien hergestellten Verpackungen besteht in der Lösemittelextraktion mit einer Mischung aus Ethanol und n-Hexan (1:1). In der darauffolgenden Festphasenextraktion werden die zwei verschiedenen Fraktionen MOSH und MOAH voneinander getrennt. Diese zwei Extrakte werden nacheinander in das gaschromatographische System injiziert. Verschiedene Markersubstanzen und analytische Standards werden den Extrakten zugegeben, um die korrekte Trennung der MOSH und MOAH-Verbindungen zu überprüfen und die Konzentrationen an MOSH und MOAH zu quantifizieren.

Alle MOSH/MOAH-Bestimmungsmethoden arbeiten nach dieser grundlegenden Verfahrensweise. Dennoch variiert die Durchführung dieser Analyse in den verschiedenen Labors in Abhängigkeit von den zur Verfügung stehenden Analysengeräten, den Erfahrungen des Laborpersonals und der Anzahl der von den jeweiligen Laboratorien zu untersuchenden Proben.

In [2, 4] ist eine Methode für die manuelle Durchführung der Analysen beschrieben (herkömmliche Festphasenextraktion und manuelle Injektion der beiden Extrakte in den Gaschromatographen). Stärker automatisierte Labors nutzen ein integriertes System aus Flüssigchromatographie-Gaschromatographie (online LC-GC).

Durch diese gekoppelte chromatographische Methode kann der Einfluss der manuellen Tätigkeiten auf das Messergebnis signifikant verringert werden. Die mit Abstand meisten Veröffentlichungen zu MOSH/MOAH-Konzentrationen in Papier, Karton und Lebensmitteln basieren auf der Analytik mit online gekoppelter Flüssig- und Gaschromatographie [5, 6, 7, 8, 9].

Für die Quantifizierung wird ein Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor (FID) empfohlen, da dieser für alle Kohlenwasserstoffe den gleichen Response zeigt. Das bedeutet, dass 1 mol einer Kohlenwasserstoffverbindung ein vergleichbar intensives Signal ergibt wie 1 mol jeder anderen Kohlenwasserstoffverbindung. Im Falle des sonst häufig eingesetzten Massenspektrometers (MS) als GC-Detektor gibt es zwischen den einzelnen Kohlenwasserstoffen Differenzen in der Signalintensität. Eine zuverlässige Bestimmung der Summenparameter MOSH und MOAH ist dadurch nicht möglich oder zumindest fehlerbehaftet.

In *Abbildung 1* und *Abbildung 2* sind typische Gaschromatogramme der MOSH- bzw. MOAH-Fraktion nach der Lösemittelextraktion eines Kartons dargestellt.

Die Schwierigkeiten bei der Bewertung und Quantifizierung dieser Chromatogramme, aus denen sich dann auch die Differenzen in den Messwerten ergeben, sind folgende:

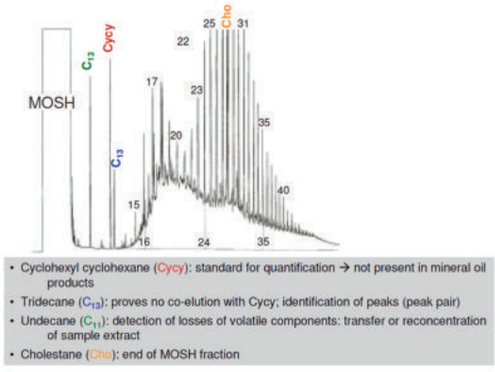

Abb. 1: Gaschromatogramm der MOSH-Fraktion nach Extraktion eines Kartons mit Angabe der Anzahl der Kohlenstoffatome, Quantifizierungsstandards und dem Signal von Cholestan (Cho) als Ende der zu untersuchenden MOSH Fraktion [10]

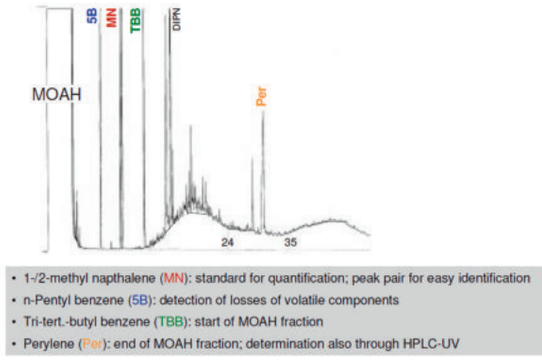

Abb. 2: Gaschromatogramm der MOAH-Fraktion nach Extraktion eine Kartons mit Darstellung der Anzahl der Kohlenstoffatome, der Quantifizierungsstandards, des Diisopropylnaphthalin (DIPN) und der Signale von 1,3,5-Tri-tert-butylbenzol (TBB) und Perylen (Per) als Beginn und Ende der zu untersuchenden MOAH-Fraktion [10]

- a) Es gibt keine einheitlichen Regelungen, wie die Basislinie im Chromatogramm festzulegen ist. Geringfügige Abweichungen können zu großen Differenzen in der Fläche unter dem „Mineralölberg" und damit auch in den gemessenen MOSH-/MOAH-Werten führen.
- b) Die auf dem "Mineralölberg" aufsitzenden einzelnen Peaks definierter langkettiger Kohlenwasserstoffe (n-Alkane) werden von einigen Untersuchungsstellen von der Gesamt-Peakfläche abgezogen, von anderen nicht.
- c) Mit der in [2] beschriebenen Analysenmethode ist trotz der aufwändigen Analysentechnik und der angepassten chromatographischen Bestimmungsmethode keine zuverlässige Trennung von MOSH, POSH und PAO möglich. Das bedeutet, dass in dem sogenannten „Mineralölberg" nicht nur gesättigte Mineralölkohlenwasserstoffe (MOSH) enthalten sind, sondern auch gesättigte Kohlenwasserstoffe, die aus Polyolefin-Oligomeren (POSH) stammen. Auch das Vorhandensein von Polyalphaolefinen (PAO) innerhalb des Mineralölbergs ist möglich. Das sind Isoparaffine mit kurzen Haupt- und langen Seitenketten, die im gaschromatographischen System ein ähnliches Verhalten zeigen. Nur wenige Experten in der chemischen Analytik von Mineralölverbindungen können anhand signifikanter Merkmale im Peakmuster und der Gestalt des Mineralölbergs bei unterschiedlichen Retentionszeiten (Kohlenstoffkettenlängen) verschiedene Fraktionen/Herkunftsgebiete der Mineralölfraktionen unterscheiden.
- d) In einigen Fällen ist eine Epoxidierung als Probenvorbereitung erforderlich, um natürlich vorkommende Olefine im Lebensmittel selektiv abzutrennen. Olefine werden sonst fälschlicherweise innerhalb des MOAH-Berges mit detektiert und führen zu falsch positiven Messwerten. Allerdings kann es durch die Epoxidierung auch zur Reduzierung von MOAH-Verbindungen in der Probe kommen.

In einigen wenigen sehr gut ausgestatteten Laboratorien in Europa wurden Mineralöl-Bestimmungsmethoden mit zweidimensionaler Gaschromatographie (GCxGC) und sogar mit GCxGC mit Flugzeitmesser MS (GCxGC TOF MS) entwickelt und implementiert. Mit diesen Methoden ist eine zusätzliche Trennung und Detektion von Substanzen innerhalb des „Mineralölbergs" möglich, so dass detaillierte Strukturinformationen über die Kohlenwasserstoffe gewonnen werden können. Mit diesen Methoden der zweidimensionalen GC kann man z. B. Informationen über die Anzahl der aromatischen Ringe der Substanzen der MOAH-Fraktion bekommen. Ein Einsatz dieser Methoden in der Routineanalytik und der Lebensmittelüberwachung ist derzeit nicht umsetzbar, da die Anforderungen an die aufwändige Gerätetechnik sowie an die Qualifikation und Erfahrung des Personals in keinem sinnvollen Verhältnis zum Zusatznutzen aus den Ergebnissen stehen.

Analytische Methoden für die Bestimmung von MOSH und MOAH in Lebensmitteln und Lebensmittelsimulanzien

Die oben beschriebene Methode für die Bestimmung von MOSH und MOAH in Papier und Karton ist mit dem Analysenverfahren für trockene Lebensmittel vergleichbar und ist ebenfalls in [2] beschrieben. In [11] wird ein ausführlicher Überblick über die Probenvorbereitung für andere Lebensmittel gegeben, so z. B. für pflanzliche Öle und Fette, Milch und Produkte die Milch enthalten, Süßigkeiten und Schokolade. Als Lebensmittelsimulanz für trockene Lebensmittel kann nach DIN EN 14338:2004 Tenax® eingesetzt werden.

Als Bestimmungsgrenzen werden Werte zwischen 0,1 mg/kg im trockenen Lebensmittel [6] und bis zu 10 mg/kg in Pflanzenölen [12] (MOSH und MOAH separat) angegeben. Der 4. Entwurf der Mineralölverordnung enthält nur noch den Grenzwert (Bestimmungsgrenze) für MOAH-Verbindungen im Lebensmittel oder Lebensmittelsimulanz in Höhe von 0,5 mg/kg [13].

Ringversuche zur Analytik von MOSH und MOAH

In den vergangenen Jahren sind von unterschiedlichen Untersuchungsstellen verschiedene Ringversuche und Laborvergleichsuntersuchungen durchgeführt worden, um die Vergleichbarkeit der Daten von MOSH-/MOAH-Analysen beurteilen zu können. Leider liegen hierzu bislang kaum veröffentlichte Ergebnisse vor. Im Jahr 2011 wurden Ergebnisse einer Vergleichsuntersuchung verschiedener Messstellen bei der Analyse von MOSH und MOAH im Karton während einer Informationsveranstaltung des BfR vorgestellt [14].

An dieser Studie haben sieben verschiedene Laboratorien aus der Papierindustrie, von Behörden und Analytikdienstleistern teilgenommen. Sechs der Messstellen haben mit der manuellen Methode der MOSH-/MOAH-Trennung mit anschließender GC gearbeitet.

Die Unterschiede in den gemessenen MOSH-/MOAH-Gehalten in Produktionsmustern aus der Kartonindustrie waren sehr groß.

Selbst bei vergleichsweise hohen und damit gut messbaren Gehalten z. B. an MOAH C24-C35 von ca. 50 mg/kg lagen die Schwankungen der Messwerte der einzelnen Labors zwischen 30 % und 270 % dieses Wertes.
Das Deutsche Referenzbüro für Lebensmittel-Ringversuche und Referenzmaterialien (DRRR) hat im Februar 2013 eine Arbeitsgruppe "Migration von Mineralölen" gebildet. Ziel dieser Arbeitsgruppe ist es, Verfahren zu beschreiben, die eine vergleichbare und reproduzierbare Bestimmung der Mineralölkontamination in Lebensmitteln ermöglichen. In diesem Zusammenhang sind vom DRRR in den vergangenen Jahren einige Ringversuche zur MOSH-/MOAH-Analytik initiiert und begleitet worden. Die Messungen wurden ausnahmslos in Laboratorien durchgeführt, die über eine Akkreditierung nach DIN EN ISO 17025, über eine mehrjährige Expertise in der Mineralölanalytik verfügen und die Analyse der Mineralölkomponenten nach der BfR-Methode[2] durchführen. In diesen, bisher unveröffentlichten, Untersuchungen des MOSH-/MOAH-Gehaltes in trockenen Lebensmitteln ergaben sich bei Konzentrationen von < 5 mg/kg in jeder der vier einzelnen Fraktionen (MOSH und MOAH, jeweils C16 bis C25 und C25 bis C35) Variationskoeffizienten von ca. 20 bis 40 %. Dabei werden die Variationskoeffizienten größer, je geringer der Gehalt an Mineralölkomponenten ist. Unterhalb von 2 mg/kg MOSH bzw. MOAH des vorgegebenen Kettenlängenlängenbereichs steigt der Variationskoeffizient signifikant an und erreicht Werte bis zu 80 %. Konzentrationen im Bereich von 0,5 mg/kg MOAH im Lebensmittel, wie derzeit diskutiert[13], werden daher bei nur in wenigen Lebensmitteln mit der erforderlichen statistischen Sicherheit messbar sein.

Noch kritischer ist die Vergleichbarkeit und Wiederholbarkeit der MOSH-/MOAH-Untersuchungen bei Lebensmitteln mit einem höheren Fettgehalt. So ist gemäß ISO 17780:2015 die MOSH-Untersuchung in Pflanzenölen aufgrund der großen Schwankungen der Messergebnisse erst ab 50 mg/kg sinnvoll (C10 bis C56). Eine weitere Standardisierung der Probenvorbereitung (Epoxidierung) und Messmethodik führte zu einer Reduzierung des empfohlenen „Limit of Application" auf 10 mg/kg MOSH und 10 mg/kg MOAH[12, 15]. Diese Werte liegen allerdings immer noch um eine Zehnerpotenz oberhalb der in dem aktuellen Entwurf der Mineralöl-Verordnung[13] vorgesehenen Bestimmungsgrenze.

4 Quellen für Mineralöle in Lebensmitteln

Mineralöle in Lebensmitteln können sehr verschiedene Quellen haben. Dazu gehören Tierfutter, Pestizide, Produkte zum Pflanzenwachstum, Belastungen des Bodens, Abgase von Erntemaschinen etc., die direkt zur Kontamination von tierischen und pflanzlichen Lebensmitteln führen, noch bevor diese geerntet bzw. verarbeitet werden. Auch die Mineralölkohlenwasserstoffe in der Umwelt, z. B. durch Abgase von Verbrennungsmotoren und Industrieanlagen oder Reifenabrieb etc. führen zu einer Belastung der Lebensmittel bereits zu Beginn der Wertschöpfungskette und zu einer Hintergrundbelastung, die in Abhängigkeit von der Art und Zusammensetzung der Lebensmittel und den regionalen Bedingungen bei Wachstum und Ernte unterschiedlich hoch sein kann. Während des Transports und der Verarbeitung von Lebensmitteln kommen weitere Kontaminationsmöglichkeiten dazu:

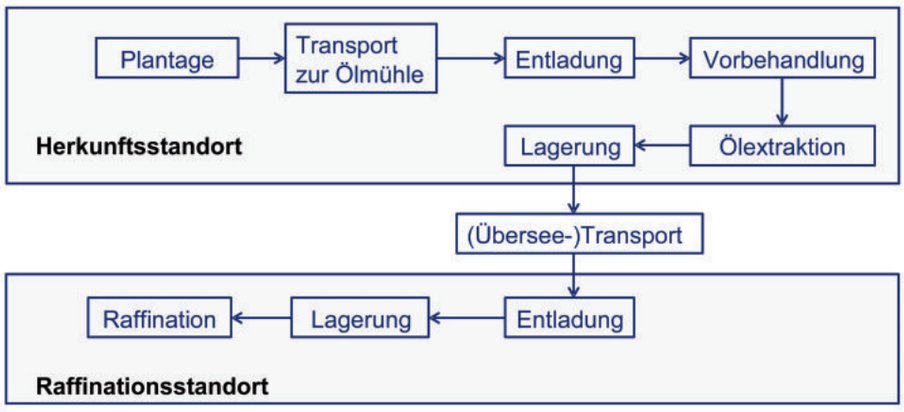

Abb. 3: Prozesse bei Transport und Lagerung von Ölsaaten, bei denen Mineralöle eingetragen werden können [16]

Maschinenöle aus Verarbeitungsmaschinen, Zusatzstoffe und Hilfsmittel für die Verarbeitung der Lebensmittel und zur Regulierung verschiedener Produkteigenschaften (Staubvermeidung, Farbstoffe, Konservierungsmittel, Antioxidantien, ...).

In *Abbildung 3* sind mögliche Kontaminationsquellen eines Lebensmittels auf dem Weg der Wertschöpfungskette von der Plantage bis zur Verarbeitung exemplarisch für die Herstellung von Pflanzenölen abgebildet. Die dargestellten Prozesse betreffen ausschließlich Transport- und Lagerungsvorgänge, weitere Kontaminationsquellen durch Verarbeitungsmaschinen, Produktionshilfsmittel und sonstige Zusatzstoffe kommen noch hinzu.

Bei der Verpackung und Lagerung von Roh- und Zusatzstoffen und insbesondere bei der Lagerung des Endproduktes spielen auch die Lebensmittelverpackungsmaterialien eine Rolle, von denen Mineralölkohlenwasserstoffe entweder durch direkten (benetzenden) Kontakt oder durch Gasphasentransfer in das verpackte Lebensmittel übergehen können. Wesentliche Quellen von Mineralöl in Lebensmitteln werden im Folgenden beschrieben.

Kontaminationen aus der Umwelt

Die wichtigsten Einträge von MOH aus der Luft entstammen den Autoabgasen, Rauch von Heizölen und Abrieb von Reifen und Asphalt [17]. Pflanzen sind mit MOH aus der Atmosphäre durch Absorption aus der Gasphase kontaminiert (Gleichgewichtsreaktion). Dies gilt für flüchtige MOH-Verbindungen bis ca. C24. Die Ablagerung von Feinstoffen aus Staub ist für MOH oberhalb von C16 möglich. Beide Mechanismen führen zu einem MOH-Eintrag in die Pflanzen und damit in die Nahrungskette von Mensch und Tier.

Neukom et al. [18] hat Untersuchungen zu Salatblättern und einem Baum vom Strand in der Region Zürich veröffentlicht und Konzentrationen an MOSH von ca. 4 mg/kg in den Pflanzenproben gemessen. Die Kettenlänge der MOSH in diesen pflanzlichen Proben stimmt mit der MOSH-Verteilung der Feinstoffe in der Luft überein.

In anderen Studien wurden Sonnenblumenkerne auf Mineralöle untersucht und die Ergebnisse mit dem MOSH-Gehalt und der Kettenlängenverteilung der Schmieröle in der Luft verglichen. Diese und die MOSH-Konzentrationen in pflanzlichen Futtermitteln sind wahrscheinlich verbunden mit der Aufnahme von MOSH aus Diesel und Heizöl [9, 19].

Pestizide

Einige Pestizide werden in ölbasierten Formulierungen dispergiert anstatt in wasserbasierten Formulierungen. Letztere sind zwar weiter verbreitet, aber nicht immer möglich und erwünscht. Außerdem hat Mineralöl einen insektiziden Effekt, bedingt durch die Erstickung der Insekten. Mineralöl aus dieser Verwendung ist besonders in Früchten mit hohem Fettgehalt angereichert (z. B. Oliven) [20].

Polieren von Früchten

In einigen Ländern ist es üblich, Obst wie z. B. Äpfel und Zitrusfrüchte mit Wachsen zu polieren, um sie zu schützen und ihr Erscheinungsbild zu verbessern. Einige exotische Früchte, z. B. Ananas, werden auch gewachst, um ihre Reifung zu verlangsamen. Auch getrocknete Früchte wie Pflaumen, Aprikosen und Rosinen können signifikante MOH-Gehalte aufweisen [21]. Sie werden teilweise mit Mineralölen eingesprüht, um ihnen ein glänzendes Aussehen zu verleihen.

Maschinenöle

Maschinenöle sind in nahezu allen industriellen Prozessen der Lebensmittelproduktion und -verarbeitung anzutreffen. So wurde z. B. gezeigt, dass Sonnenblumenkerne mit bis zu 3 mg/kg Dieselöl und bis zu 5 mg/kg Schmieröl aus dem Einsatz der Erntemaschinen kontaminiert sind [22]. In den Ölmühlen werden Mineralöle für verschiedene Anwendungen genutzt. Die wichtigsten Einsatzgebiete sind die Reinigung und Wartung von Maschinen. Die in großen Mengen hergestellten Speiseöle weisen dadurch MOH-Konzentrationen im Bereich von 10 bis 30 mg/kg auf. In speziellen Ölen, die nur in kleineren Mengen hergestellt werden, sind häufig sogar Konzentrationen im Bereich von 100 bis 1000 mg/kg gemessen worden [23]. Heutzutage geben die Hersteller an, bei Kontakt mit Lebensmitteln mehr Maschinenöle ohne MOAH einzusetzen.

In Getreide- und Schälmühlen werden alle Mahlerzeugnisse mittels Druckluft durch Rohrleitungen zu den verschiedenen Mahl- und Sortieraggregaten transportiert. Die dafür benötigte Druckluft wird durch einen zentralen Kompressor erzeugt. Ein gegen Ölnebel nicht entsprechend abgesicherter Kompressor kann hier fatale Folgen haben.

Zur Belieferung und Befüllung großer Siloanlagen mit trockenen, fließfähigen Getreidemahlerzeugnissen (Mehl, Stärke, Hartweizen-

grieß, u. a.) werden häufig Tanklastwagen eingesetzt. Der für die Silobefüllung notwendige Überdruck wird mit einem fahrzeugeigenen Kompressor erzeugt. Auch hier besteht die Gefahr einer Kontamination.

Schokolade und Schokoladenprodukte sind häufig mit Mineralölen im Bereich unter 10 mg/kg kontaminiert, jedoch maximal bis 100 mg/kg. Eine Ursache dafür könnten die Mineralöle in den Maschinen sein, die für das Mahlen der Kakaobohnen in den Mühlen verwendet werden [17]. Maschinen, die über Spritzendosiereinrichtungen verfügen (z. B. für die Dosierung von Eiscreme in Becher), verwenden Öle, um den Kolben zu schmieren. Durch die Automatisierung der Lebensmittel- und Getränkeproduktion im industriellen Maßstab ist der Kontakt von Lebensmitteln mit Maschinenölen alltäglich. Förderbänder, Kolben, Knetmaschinen, Schneidmaschinen, Rohrleitungen, bewegliche Teile von Rührgeräten, Messgeräten, Abfülleinrichtungen – Maschinenöle sind in allen industriellen Prozessen verbreitet.

Trennmittel

Bis vor einigen Jahren waren die Backtrennmittel die dominierende Quelle von Mineralölkohlenwasserstoffen in Lebensmitteln. Dank ihrer Eigenschaften wurden Mineralöle oft auf die Backbleche und Backformen gesprüht, um die Ablösung der fertigen Backprodukte zu verbessern. Die Konzentrationen an Mineralölkohlenwasserstoffen in den kontaminierten Backwaren lagen üblicherweise im Bereich von 500 bis 3 000 mg/kg. In Einzelfällen wurden z. B. in Biscuits auch Gehalte von bis zu 11 000 mg/kg gemessen [24]. Andere ähnliche Lebensmittelanwendungen fanden sich in der Herstellung von Süßwaren und Bonbons. Heute wird für diesen Zweck meistens Weißöl ohne aromatische Kohlenwasserstoffe eingesetzt [25].

Antistaubmittel

Stäube, die beim Transport und der Lagerung von Getreide oder Reis entstehen, können explosive Gemische bilden. Um den Staub zu binden, hat die Food and Drug Administration (FDA-Lebensmittelbehörde der USA) den Einsatz hochraffinierter Mineralöle zugelassen. Auch diese Mineralöle können vom Getreide aufgenommen werden und alle daraus hergestellten Lebensmittel kontaminieren. MOH-Konzentrationen bis zu 800 mg/kg in Reis waren die Folge. Derartige Praktiken waren in Europa nie zugelassen [17], betreffen aber importierte Lebensmittel.

Klebstoffe

Hotmelt-Klebstoffe werden vielfach verwendet, um Faltschachtelkartons für Lebensmittelverpackungen herzustellen. Die Rohstoffe für die Hotmelts bestehen häufig aus Paraffinwachsen, Kohlenwasserstoffharzen und Polyolefinen.

Kohlenwasserstoffharze, die als Tackifier eingesetzt werden, sind als wesentliche Quelle für flüchtige Kohlenwasserstoffe identifiziert worden, die in trockene Lebensmittel migrieren. In [26] sind 18 Kohlenwasserstoffharze auf ihre Gehalte an MOSH und MOAH (C16 bis C24) untersucht worden. Sie enthielten 8,2 bis 118 g/kg gesättigte und bis zu 59 g/kg aromatische Kohlenwasserstoffe, wesentlich mehr als in Paraffinwachsen und Polyolefinen messbar war. Die Migration in Lebensmittel wurde mit Polenta als Lebensmittelsimulanz abgeschätzt. Die Berechnungen wurden durch die Analyse von handelsüblichem Risotto-Reis bestätigt, der in einem Faltschachtelkarton aus Frischfasern, mit Holtmelt-Klebstoff verschlossen, verpackt war. Ungefähr 0,5–1,5 % der potenziell migrierfähigen Substanzen (zwischen C16 und C24) des Hotmelts wurden nach der Lagerung im Lebensmittel detektiert. Dies entspricht in etwa einer Kontamination des Lebensmittels in der Größenordnung von 1 mg Kohlenwasserstoffe pro kg Lebensmittel (abhängig vom Gehalt potenziell migrierfähiger Substanzen aus dem Hotmelt, der Hotmelt-Oberfläche, Menge an verpacktem Lebensmittel, Kontaktzeit, etc.). Migrierte Stoffe aus Hotmelts können leicht mit den Kohlenwasserstoffen aus Recyclingkarton verwechselt werden [26].

Jute- und Sisalsäcke

Große Tragesäcke werden im außereuropäischen Raum häufig aus stabilen Fasern von *Corchorus*- und *Agave*-Pflanzen hergestellt. Jutesäcke werden vielfach in den Ländern genutzt, die Lebensmittelrohstoffe wie Kaffee, Kakao, Nüsse, Teeblätter, Trockenfrüchte, Reis, Ölsaaten und andere herstellen [17]. Jute- und Sisalsäcke bestehen üblicherweise aus ca. 1,0 bis 1,5 kg Pflanzenfasern für ungefähr 50 kg Inhalt und werden mit ungefähr 7 % Mineralöl (im Vergleich zu der Masse des Fasermaterials) behandelt, damit sie besser versponnen werden können ("batching oil") [27]. Diese Mineralöle können während der Lagerung und des Transports der Lebensmittel in den Säcken leicht auf die verpackten Lebensmittel übergehen. Dies trifft insbesondere auf fettreiche Lebensmittel zu, zu denen die Mineralölkohlenwasserstoffe aufgrund ihres lipophilen Charakters eine besonders starke Affinität haben. Auf diese Art und Weise werden viele Produkte bereits auf der Ebene der Lebensmittelrohstoffe kontaminiert [17].

Ein derartiges "batching oil" enthält ca. 23 % MOAH mit mindestens zwei aromatischen Ringen, mehr als 99,5 % alkyliert [28]. Im Jahr 1997 hat die "International Jute Organisation" (IJO) spezielle Kriterien für die Herstellung von Jutesäcken für die Verpackung ausgewählter Lebensmittel beschlossen, darunter Kakaobohnen, Kaffeebohnen und Nüsse ohne Schale. Es wird davon ausgegangen, dass seit dieser Zeit die Verwendung von Mineralölen als "batching oils" für Jute- und Sisalsäcke und damit die Freisetzung von flüchtigen Mineralölen über die Gasphase stark zurückgegangen ist [29]. Heutzutage wird für Säcke für den europäischen Markt meistens Pflanzenöl verwendet, während Säcke für den asiatischen und afrikanischen Raum nach wie vor mit mineralölhaltigem "batching oil" behandelt werden. Dies hat unter anderem Auswirkungen auf die Konzentration an Mineralölkohlenwasserstoffen im Reis, der in diesen Regionen angebaut wird. Die Lebensmittel weisen daher häufig Kontaminationen von 0,5 bis 10 mg/kg MOH auf, die ca. 20–25 % MOAH enthalten [17].

Recyclingverpackungen

Die Freisetzung von Mineralölen aus Papier- und Kartonverpackungen ist ein ungerichteter Prozess, der thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten unterliegt. Die Änderung der Konzentrationen an MOH im Papier und Karton erfolgen bis zu einem Gleichgewichtszustand, sowohl innerhalb der Verpackung als auch nach außen.

Die folgenden Einflussfaktoren sind relevant, um das Ausmaß der Gasphasenmigration von MOH in Lebensmittel abzuschätzen:

- Ausgangskonzentration an MOH in der Lebensmittelverpackung
- Art des Lebensmittelkontakts (direkt oder indirekt)
- Temperatur und Dauer des Kontakts
- Chemische und physikalische Eigenschaften des Lebensmittels (Fettgehalt, Wassergehalt, Oberfläche zu Masse-Verhältnis, Porengrößen, etc.)

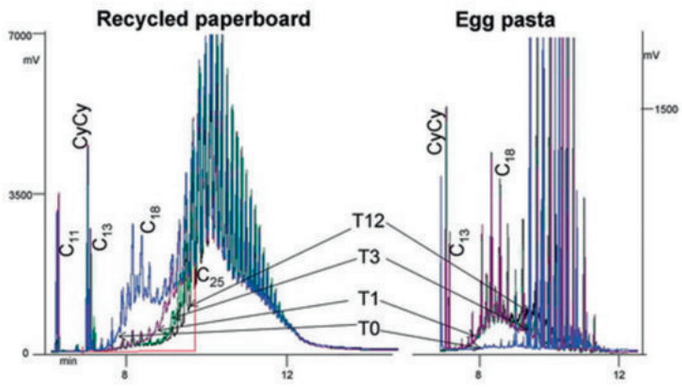

Abb. 4: Chromatogramm vom Recyclingkarton und verpackten Eiernudeln vor (blaue Linie T0) und nach (schwarze Linie T12) 24 Monaten Lagerung[35]

- Chemische und physikalische Eigenschaften der migrierenden Verbindung (Molmasse, Dampfdruck, Polarität, etc.)
- Oberfläche und Dicke des Lebensmittelverpackungsmaterials[20].

In verschiedenen Veröffentlichungen wurde die Simulation der Prozesse beim Gasphasenübergang und der anschließenden Rekondensation der Mineralöle im Lebensmittel beschrieben[30, 31, 32]. In anderen Publikationen wurden Experimente ausgewertet, in denen der Gasphasentransfer der MOH aus Recyclingpapier- und -kartonverpackungen in Lebensmittel unter verschiedenen Bedingungen gemessen wurde. Einige von ihnen werden im Folgenden kurz erläutert.

Biedermann und Grob haben bereits 2010 gezeigt, dass nach acht Monaten Lagerung aus einem Recyclingkarton die MOSH bis zu C24 und die entsprechenden MOAH größtenteils verschwunden sind, während genau diese MOSH und MOAH in dem verpackten Reis nach der Lagerung detektiert werden konnten[1].

Lorenzini et al.[33] haben einige Monate später eine umfangreiche Versuchsserie durchgeführt, in der mehr als 100 Papier- und Kartonverpackungen aus der Schweiz und Italien auf das Potenzial getestet wurden, die MOSH und MOAH aus dem Karton in das Lebensmittel abzugeben. Es wurde abgeschätzt, dass nach ca. einem Jahr Lagerung ungefähr 70 %, unter worst case-Bedingungen bis zu 80 % der MOH < C24 in das verpackte Lebensmittel übergehen können. Diese Ergebnisse wurden durch Arbeiten von Biedermann et al. im Jahr 2013 bestätigt[34].

Barp et al.[35] untersuchten den Übergang von MOH, Diisopropylnaphthalin (DIPN) und PAO aus Recyclingkarton in trockenen Grieß und Eiernudeln im direkten Kontakt. Die Migration wurde über die gesamte Lebensdauer des verpackten Lebensmittels untersucht (bis zu zwei Jahren). Dabei wurden die Lagerungsbedingungen aus dem Supermarkt möglichst nachgestellt (Lagerung in Regalen) und der Austausch mit der Umgebung durch das Einpacken der gesamten Verpackung in Aluminiumfolie verhindert.

Nach 24 Monaten Exposition wurden in den verpackten Lebensmitteln ca. 3,2 mg/kg MOSH und 0,6 mg/kg MOAH gemessen. In *Abbildung 4* sind die Gaschromatogramme von Recyclingkarton und darin verpackten Eierteigwaren dargestellt. Durch Vergleich der jeweiligen Peakhöhen ist die Abnahme der flüchtigen Kohlenwasserstoffe im Bereich C13 bis C25 im Recyclingkarton und die gleichzeitige Zunahme dieser Stoffe in den Eierteigwaren erkennbar.

Lorenzini et al. haben im Jahr 2013 neue Untersuchungen zur Migrationskinetik der MOH in trockene Lebensmittel veröffentlicht[36]. Dabei war vor allem der Einfluss der Temperatur auf die Migration von Interesse. Für die Simulation der Langzeitlagerung von Lebensmitteln bei Raumtemperaturen werden üblicherweise höhere Temperaturen von 40 °C genutzt, dafür werden die Lagerungsbedingungen stark verkürzt (z. B. für Tenax® Migrationstests). Bei diesen Lagerungsbedingungen findet eine beschleunigte Migration statt, allerdings führt sie zu höheren Werten als bei der realen Lagerung der Lebensmittel bei Raumtemperaturen nach einem Jahr. Insbesondere MOH höherer Molmasse (> C28) gehen bei der Lagerung bei 40 °C in deutlich höheren Mengen über als bei längerer Lagerung bei Raumtemperatur, so dass Tenax® Migrationsuntersuchungen in diesem Bereich zu ungerechtfertigt hohen Werten führen.

Im Rahmen des Entscheidungshilfeprojekts des BMELV „Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmitteln" wurde bei Lagerungsversuchen festgestellt, dass nach einer Lagerdauer des Lebensmittels in einer unbedruckten Kartonverpackung nach neun Monaten bei Raumtemperatur ca. 49–81 % des ursprünglich vorhandenen MOSH und ca. 35–58 % des Ausgangsgehaltes an MOAH (beides < C24) übergegangen sind[37].

Literaturhinweise

1 **Biedermann, M.; Grob, K.:** Is recycled newspaper suitable for food contact materials? Technical grade mineral oils from printing inks. Eur. Food Res. Technol. 230 (2010) S. 785-796.

2 **Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR):** Bestimmung von Kohlenwasserstoffen aus Mineralöl (MOSH und MOAH) oder Kunststoffen (POSH, PAO) in Verpackungsmaterialien und trockenen Lebensmitteln mittels Festphasenextraktion und GC-FID. Online recherchiert am 15.01.2018: http://www.bfr.bund.de/cm/343/bestimmung-von-kohlenwasserstoffen-aus-mineraloel-oder-kunststoffen.pdf

3 **BfR:** Stellungnahme Nr. 008/2010 vom 09. Dezember 2009: Übergänge von Mineralöl aus Verpackungsmaterialien auf Lebensmittel. Online recherchiert am 22.01.2018 unter http://www.bfr.bund.de/cm/343/uebergaenge_von_mineraloel_aus_verpackungsmaterialien_auf_lebensmittel.pdf

4 **Fiselier, K; Grundböck, F.; Schön, K.; Kappenstein, O.; Pfaff, K.; Luch, A.; Hutzler, C.; Grob, K.:** Development of a manual method for the determination of mineral oil in foods and paperboard. Journal of Chromatography A, 1271 (2013) S. 192–200

5 **Biedermann, M.; Grob, K.:** On-line coupled high performance liquid chromatography - gas chromatography for the analysis of contamination by mineral oil. Part 1: Method of analysis. Journal of Chromatography A, 1255 (2012) S. 56–75

6 **Biedermann, M.; Grob, K.:** On-line coupled high performance liquid chromatography - gas chromatography for the analysis of contamination by mineral oil. Part 2: Migration from paperboard into dry foods: Interpretation of chromatograms. Journal of Chromatography A, 1255 (2012) S. 76–99

7 **Fiselier, K.; Grob, K.:** Determination of mineral oil paraffins in foods by online HPLC–GC–FID: lowered detection limit; contamination of sunflower seeds and oils. Eur Food Res Technol 229 (2009) S. 679–688

8 **Fiselier, K.; Fiorini, D.; Grob, K.:** Activated aluminum oxide selectively retaining long chain n-alkanes. Part I: Description of the retention properties. Anal. Chim. Acta 634 (2009) S. 96–101

9 **Fiselier, K.; Fiorini, D.; Grob, K.:** Activated aluminum oxide selectively retaining long chain n-alkanes. Part II: Integration into an on-line HPLC–LC–GC–FID method to remove plant paraffins for the determination of mineral paraffins in foods and environmental samples. Anal. Chim. Acta 634 (2009) S. 102–109

10 **Biedermann, M.:** Mineral oil contaminated food: Analysis by online HPLC - GC. Presentation at Conference „Mineralöle in Lebensmittelverpackungen - Entwicklungen und Lösungsansätze" am 23. September 2011. Berlin. Germany. Online recherchiert am 18.01.2018 unter: http://www.bfr.bund.de/cm/343/mineral-oil-contaminated-food-analysis-by-on-line-hplc-gc.pdf

11 **BfR:** Kantonales Labor Zürich: Messung von Mineralölkohlenwasserstoffen in Lebensmitteln und Verpackungsmaterialien. Online recherchiert am 04.01.2018 unter: http://www.bfr.bund.de/cm/343/messung-von-mineraloel-kohlenwasserstoffen-in-lebensmitteln-und-verpackungsmaterialien.pdf

12 **Lacoste, F.:** Standardisation work with CEN for the determination of MOSH and MOAH in vegetable oils. Vortrag auf International Fresenius Conference „Residues of Mineral Oil and Synthetic Hydrocarbons in Food". Düsseldorf 28./29.03.2017

13 **N. N.:** Entwurf des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft: Zweiundzwanzigste Verordnung zur Änderung der Bedarfsgegenstände-Verordnung, recherchiert am 11.01.2018: http://www.bmel.de/SharedDocs/Downloads/Ernaehrung/Rueckstaende/Mineraloel-VO_Entwurf.pdf?__blob=publicationFile

14 **Ludwig, G.; Dietrich, R.:** Bestimmung von MOSH und MOAH im Karton. Vergleich unterschiedlicher Messstellen. BfR Workshop Mineralöle in Lebensmittelverpackungen–Entwicklungen und Lösungsansätze - Berlin 22./23.09.2011

15 **N. N.:** DIN EN 16995: 2017-08: Lebensmittel – Pflanzliche Öle und Lebensmittel auf Basis pflanzlicher Öle – Bestimmung von gesättigten Mineralöl-Kohlenwasserstoffen (MOSH) und aromatischen Mineralöl-Kohlenwasserstoffen (MOAH) mit on-line HPLC-GC-FID. Beuth Verlag GmbH, Berlin.

16 **Hinrichsen, N.:** MOSH/MOAH issue from the perspective of a vegetable supplier. Vortrag auf International Fresenius Conference „Residues of Mineral Oil and Synthetic Hydrocarbons in Food". Düsseldorf 28./29.03.2017

17 **CONTAM:** Scientific Opinion on Mineral Oil Hydrocarbons in Food. EFSA Journal 2012; 10 (6): 2704. Online recherchiert am 17.01.2018 unter: https://www.efsa.europa.eu/de/efsajournal/pub/2704

18 **Neukom, H.-P.; Grob, K.; Biedermann, M.; Noti, A.:** Food contamination by C20 – C50 mineral paraffins from the atmosphere. Atmospheric Environment, 36 (2002) S. 4839-4847

19 **Grundböck, F.; Fiselier, K.; Schmid, F.; Grob, K.:** Mineral oil in sunflower seeds: the sources. European Food Research and Technology, 231 (2010) S. 209-213

20 **Lorenzini**, R.: Food safety and mineral oil contaminated paperboard packaging: an analytical challenge and a migration study. Doctoral thesis. Università di Bologna. Italy, 2012

21 **Fiorini, D.; Paciaroni, A.; Gigli, F.; Ballini, R.:** A versatile splitless injection GC-FID method for the determination of mineral oil paraffins in vegetable oils and dried fruit, Food Control. 21 (2009) S. 1155-1160.

22 **Grundböck, F.; Fiselier, K.; Schmid, F.; Grob, K.:** Mineral oil in sunflower seeds: the sources. European Food Research and Technology, 231 (2010) S. 209-213

23 **Moret, S.; Populin, T.; Conte, L. S.; Grob, K.; Neukom, H.-P.:** Occurence of C15 – C45 mineral paraffins in olives and olive oils. Food Additives and Contaminants, 20 (2003) S. 417-426

24 **Grob, K.; Artho, A; Biedermann, M.; Egli, J.:** Food contamination by hydrocarbons from lubricating oils and release agents – determination by coupled LC-GC. Food Additives and Contaminants, 8 (1991) S. 437-446

25 **Grob, K.; Biedermann, M.:** How „white" was the mineral oil in the contaminated Ukrain sunflower oils? European Journal of Lipid Science and Technology, 111 (2009) S. 313-319

26 **Biedermann, M.; Grob, K.; Simat, T.:** Analysis of saturated and aromatic hydrocarbons migrating from a polyolefin-based hot-melt adhesive into food. Food Additives & Contaminants. Part A. 33 (2016) S. 473-488

27 **Grob, K.; Lanfranchi, M.; Egli, J.; Artho, A.:** Determination of food contamination by mineral oil from jute sacks using coupled LC-GC. Journal of the Association of Official Analytical Chemists, 74 (1991) S. 506-512

28 **Grob, K.; Biedermann, M.; Caramaschi, A.; Pacciarelli, B.:** LC-GC analysis of the aromatics in a mineral oil fraction-batching oil for jute bags. Journal of High Resolution Chromatography, 14 (1991) S. 33-39

29 **EFSA:** Scientific Opinion of the Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food (AFC) on a request from the Commission related the use of mineral oils in jute and sisal bags. EFSA Journal (2004), 162, S. 1-6

30 **Hauder, J.; Benz, H.; Rüter, M.; Piringer, O.-G.:** The specific diffusion behaviour in paper and migration modelling from recycled board into dry foodstuffs. Food Additives & Contaminants. Part A. 30 (2013) S. 599-611

31 **Zülch, A.; Piringer, O.-G.:** Measurement and modelling of migration from paper and board into foodstuffs and dry food simulants. Food Additives & Contaminants. Part A. 27 (2010) S. 1306-1324

32 **Ewald, C.:** Modellierung des Einflusses von Faser- und Füllstoffeigenschaften auf Diffusionsvorgänge hydrophober organischer Stoffe im Papier. Doctoral Thesis. Technische Universität Darmstadt, Germany, 2015, Shaker-Verlag, Aachen

33 **Lorenzini, R.; Fiselier, K.; Biedermann, M.; Barbanera, M.; Braschi, I.; Grob, K.:** Saturated and aromatic hydrocarbons from paperboard food packaging: estimation of long-term migration from contents in the paperboard and data on boxes from the market. Food Additives & Contaminants. Part A. 27 (2010) S. 1765-1774

34 **Biedermann, M.; Ingenhoff, J.-E.; Zurfluh, M.; Richter, L.; Simat, T.; Harling, A.:** Migration of mineral oil, photoinitiators, and plasticizers from recycled paperboard into dry foods: a study under controlled conditions. Food Additives & Contaminants. Part A. 30 (2013), S. 885-898

35 **Barp, L.; Suman, M.; Lamberti, F.; Moret, S.:** Migration of selected hydrocarbon contaminants into dry pasta packaged in direct contact with recycled paperboard. Food Additives & Contaminants. Part A. 32 (2015) S. 271-283

36 **Lorenzini, R.; Biedermann, M.; Grob, K.; Garbini, D.; Barbanera, M.; Braschi, I.:** Migration kinetics of mineral oil hydrocarbons from recycled paperboard to dry food: monitoring of two real cases. Food Additives & Contaminants. Part A. 30 (2013), S. 760-770

37 **N. N.:** Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmitteln. Entscheidungshilfeprojekt des BMELV. Schlussbericht. 2012. Online recherchiert am 22.01.2018 unter https://service.ble.de/ptdb/index2.php?site_key=141&delSuchSessn=1&stichw=09HS012