

## Statuspapier PAK

Geschäftsführer:  
Dr. Frank Amoneit  
Postfach 90 04 40  
60444 Frankfurt/ Main  
Tel: 069/ 7917 529  
Fax: 069/ 7917 564  
amoneit@dgfett.de  
www.dgfett.de

Frankfurt a. M., 22. Februar 2012

## Statuspapier der DGF-Fachgruppe (FG) „Produktsicherheit und Produktqualität“ zur Analytik von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Pflanzenölen

### Gesetzliche Regulierungen:

Für Benzo[a]pyren (BaP), einem typischen Vertreter der kanzerogenen PAK, die als Kontaminanten in bestimmten Lebensmitteln auftreten können, sind in der aktuellen Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 der Kommission Höchstmengen für einige ausgewählte Lebensmittel geregelt. Diese ersetzt die frühere Verordnung Nr. 466/2001, die im Hinblick auf PAK durch die Verordnung (EG) Nr. 208/2005 der Kommission zuletzt in 2005 geändert wurde. Demnach darf in Ölen und Fetten (ausgenommen Kakaobutter), die zum unmittelbaren menschlichen Verzehr oder zur Verwendung als Lebensmittelzutat bestimmt sind, eine Höchstmenge von 2,0 µg/kg (2 ppb) nicht überschritten werden (Abschnitt 6 der Verordnung Nr. 1881/2006). Dies erfolgte unter der Annahme, dass BaP als Leitkomponente für die Gruppe der PAK geeignet ist. Die Festlegung des Probenahmeverfahrens und spezifischer Verfahren der Probenvorbereitung sowie der Leistungskriterien für die Methoden zur Bestimmung von BaP in der amtlichen Kontrolle in Lebensmitteln ist in der Verordnung (EG) Nr. 333/2007 der Kommission erfolgt.

Aufgrund der Auswertung von Analyseergebnissen aus mehr als 10,000 Lebensmittelproben wurde vom Gremium der EFSA (European Food Safety Authority), welches sich mit Kontaminanten in der Lebensmittelkette befasst (CONTAM-Gremium), die Bewertung des BaP als die Leitkomponente für eine PAKKontamination verworfen. Das CONTAM-Gremium schlug stattdessen als eine mögliche Alternative die Bewertung eines Summenparameters bestehend aus einer Gruppe von 4 kanzerogenen PAK (PAK4) vor, die

BaP, Benzo[a]anthracen, Chrysen und Benzo[b]fluoranthen umfassen und hinreichend als Indikatoren für eine PAKKontamination erachtet werden. Die Europäische Kommission hat in 2010 entschieden, dieser Empfehlung zu folgen, und im August 2011 mit der Verordnung (EU) Nr. 835/2011 eine neue gesetzliche Regulierung getroffen, welche am 01.

September 2012 in Kraft treten und damit den Abschnitt 6 des Anhangs 1 der aktuellen Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 ersetzen wird. Weiterhin wird für Pflanzenöle und Fette (ausgenommen Kakaobutter und Kokosöl), die zum unmittelbaren menschlichen Verzehr oder zur Verwendung als Lebensmittelzutat bestimmt sind, eine Höchstmenge für BaP von 2,0 µg/kg (2 ppb) gelten (Abschnitt 6 des Anhangs der Verordnung Nr. 835/2011), während für die Summe PAK4 ein maximaler Gehalt von 10,0 µg/kg festgesetzt wird. Für Kokosöl gilt die gleiche BaPHöchstmenge, wohingegen die Summe PAK4 den Gehalt von 20,0 µg/kg nicht überschreiten darf. Kakaobohnen und daraus gewonnene Produkte müssen ab 01. April 2013 einer Höchstmengenanforderung von 5,0 µg/kg Fett genügen, während die Summe PAK4 ab diesem Zeitpunkt einen Wert von 35,0 µg/kg Fett nicht überschreiten darf. Ab dem 01. April 2015 wird der Wert für PAK4 auf 30,0 µg/kg Fett abgesenkt.

### **Instrumentelle Analytik:**

Die Verordnung (EG) 333/2007 der Kommission schreibt kein bestimmtes instrumentelles Analysenverfahren vor. Allerdings werden hinsichtlich der einzusetzenden Analytik einige Leistungsmerkmale verlangt, die am besten durch eine GC/MS Analyse nach dem Isotopenverdünnungsprinzip erfüllt werden.

Die **DGF-Einheitmethode C-III 17a(97)** zur „Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Fetten und Ölen“ mittels HPLC/Fluoreszenzdetektion kann sowohl zur Bestimmung von BaP als auch des Summenparameters (PAK4 nach EFSA - *European Food Safety Authority*) bestehend aus BaP, Benzo[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthen und Chrysen herangezogen werden. Zur Bestimmung der (15+1) - PAK-Prioritätsliste der europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (siehe unten) wird jedoch empfohlen, nur für die Aufarbeitung der Proben die DGF-Einheitmethode CIII 17a zu wählen, um dann die Bestimmung mit der selektiveren GC-MS nach der Methode der Isotopenverdünnung (Verwendung von isotopenmarkierten PAK als interne Standards, z.B. deuterierte PAK) durchzuführen, da insbesondere Cyclopenta[cd]pyren mittels HPLC/Fluoreszenzdetektion nicht erfasst werden kann. Es ist hierbei sicherzustellen, dass eine Kapillare zur Gaschromatographie eingesetzt wird, die in Verbindung mit einem geeigneten Temperaturprogramm in der Lage ist, eine Trennung von Triphenylen und Chrysen sowie der drei isomeren Benzofluoranthene zu erzielen<sup>1</sup>. Die Praxis hat gezeigt, dass ein Clean-UP der Proben mittels GPC nicht zu ausreichend fettfreien Extrakten führt, was schließlich zur pyrolytischen Bildung von PAKs im Injektionsblock führen kann. In Laboratorien mit HPLC-

Hochdurchsatzanalytik hat sich zur automatisierten on-line Bestimmung von PAK in Speiseölen auch ein Clean-UP mittels „Donor-Akzeptor-Komplex“-Chromatographie (DACC)<sup>2</sup> gemäß der Methode EN ISO 22959:2009 bewährt.

### **Bewertung einer PAK-Kontamination:**

Die zukünftigen gesetzlichen Regulierungen der EU legen Höchstmengen für BaP und den Summenparameter PAK4 als Indikatoren für eine PAK-Belastung von bestimmten Lebensmitteln fest, die auch Pflanzenöle und -fette einschließen. Als Gesamtschau und zur Ursachenforschung einer PAK-Belastung empfiehlt die FG gegebenenfalls das PAK-Profil der europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (*European Food Safety Authority - EFSA*) zur Klärung der Ursache einer möglichen Kontamination heranzuziehen. Dieses besteht aus einer sogenannten (15+1)-PAK-Prioritätsliste und setzt sich aus 15 kanzerogen wirkenden PAK zusammen (Benzo[*a*]pyren, Benzo[*a*]anthracen, Chrysen, Benzo[*b*]fluoranthen, Benzo[*j*]fluoranthen, Benzo[*k*]fluoranthen, 5-Methylchrysen, Cyclopenta[*cd*]pyren, Dibenz[*a,h*]anthracen, Indeno[1,2,3-*cd*]pyren, Benzo[*ghi*]perylen, Dibenz[*a,l*]pyren, Dibenz[*a,i*]pyren, Dibenz[*a,h*]pyren und Dibenz[*a,e*]pyren), die der Wissenschaftliche Lebensmittelausschuss der Europäischen Union (Scientific Committee on Food - SCF, 2002) als relevant erachtet hat, und die um Benzo[*c*]fluoren ergänzt wurde, welches das JECFA (*Joint WHO/FAO Expert Committee on Food Additives – JECFA, ein gemeinsamer WHO/FAO-Sachverständigenausschuss für Lebensmittelzusatzstoffe*) als kanzerogen einstuft.

Bei der im Jahre 2010 von der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft e.V. Frankfurt durchgeführten Laborvergleichsuntersuchung wurde auch die PAK-Analytik geprüft. Es wurden BaP, Benzo[*a*]anthracen, Chrysen und Benzo[*b*]fluoranthen in zwei Proben pflanzlicher Öle in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen bestimmt.

---

<sup>1</sup> Diese Anforderung wird z. B. durch die Varian Select™ PAH erfüllt. Auch andere kommerzielle GCKapillaren sind bei Anwendung eines geeigneten Temperaturprogramms in der Lage diese Trennungen zu gewährleisten.

<sup>2</sup> van Stijn, F.; Kerkhoff, M. A.; Vandeginste, B. G. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils and fats by on-line donor-acceptor complex chromatography and high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. *J. Chromatogr. A* **1996**, *750*, 263–273.

Folgende Laboratorien haben mit Erfolg an der Analyse der PAK4 teilgenommen:

*Biochemisches Institut für Umweltcarcinogene, Großhansdorf, Deutschland*

*Bunge Italia spa, Ravenna, Italien*

*Chemisches Untersuchungsamt, Hagen, Deutschland*

*CLL GmbH, Lübeck, Deutschland*

*CVUA Stuttgart*

*Elais Unilever Hellas, Piraeus, Griechenland*

*Landesbetrieb Hessisches Landeslabor, Kassel, Deutschland*

*Landeslabor Berlin-Brandenburg, Berlin, Deutschland*

*Institute of Agriculture and Food Biotechnology, Warschau, Polen*

*Institut Kirchhoff Berlin GmbH, Berlin*

*Institut Nehring GmbH, Braunschweig*

*SGS Germany GmbH, Hamburg, Deutschland*

*Silliker Netherlands, Rotterdam, Niederlande*