

## Mineralölkohlenwasserstoffe in pflanzlichen Speiseölen und -fetten

Pflanzliche Speiseöle und -fette (nachfolgend Speiseöle genannt) bestehen hauptsächlich aus Fettsäuren, die in Triglyceriden gebunden vorliegen und meist etwa 98 % eines pflanzlichen Öles ausmachen. In ihnen werden häufiger Spuren an Verunreinigungen mit Mineralölbestandteilen gefunden. So werden in Speiseölen oftmals Mineralölkohlenwasserstoffe in einem Bereich von 1 bis 10 mg/kg gemessen. Vereinzelt wurden auch Gehalte bis 700 mg/kg gefunden [1].

Mineralöle bestehen hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Kettenlängen und Strukturen. Man unterscheidet grundsätzlich zwischen zwei verschiedenen Typen von Mineralölkohlenwasserstoffen: gesättigte Kohlenwasserstoffe aus Mineralölen (Mineral Oil Saturated Hydrocarbons - MOSH;) und aromatische Kohlenwasserstoffe aus Mineralölen) (Mineral Oil Aromatic Hydrocarbons – MOAH).

Hinsichtlich eventueller Festlegung von Höchstgehalten von Mineralölbestandteilen in Speiseölen sei auf folgende Aspekte hingewiesen.

### Vorkommen

#### *Gesättigte Kohlenwasserstoffe aus Mineralölen – MOSH*

Gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe aus Mineralölen (MOSH) als Verunreinigung wurden in Speiseölen nachgewiesen. Zu den Eintragswegen von MOSH als Kontaminanten in Speiseölen ist bislang noch wenig bekannt, so dass hier Forschungsbedarf besteht, um entsprechende Ansätze zur Vermeidung definieren zu können. Diskutiert werden folgende Eintragswege: technische Maschinenöle (z.B. bei der Ernte, Produktion), Transportverpackungen (z.B. Recyclingkarton, Jute- oder Sisalsäcke), Umwelt und Pestizidanwendungen.

Eine Untergruppe der MOSH bilden die mikrokristallinen Paraffine. Sie sind unter dem Namen mikrokristallines Wachs als Lebensmittelzusatzstoff E 905 für Überzüge bei bestimmten Lebensmitteln ohne Höchstmengen zugelassen. Oft werden sie auch zusammen mit Kunststoffen wie Polyethylen eingesetzt, um nicht zum Verzehr bestimmte, ablösbare Überzüge für Würstchen und Käse herzustellen.

Die Oberfläche der folgenden Obstsorten können mit mikrokristallinem Paraffin behandelt werden: Melone, Papaya, Mango und Avocado. Diese Früchte werden üblicherweise vor dem Verzehr geschält, so dass eine Aufnahme über die Schale nicht stattfindet. Außerdem werden mikrokristalline Paraffine in Kaugummi und Süßwaren eingesetzt. Die mikrokristallinen Paraffine sind unverdaulich und werden unverändert wieder ausgeschieden. Diese Substanzklasse wird als unbedenklich eingestuft und daher hat das Joint WHO/FAO Expert Committee on Food Additives (JECFA) bisher auch keinen ADI-Wert speziell für mikrokristallines Wachs festgelegt.

Gleichwohl existiert noch ein ADI-Wert für die Gruppe der Mineralöle, Paraffine und mikrokristallinen Wachse aus dem Jahre 1995 von 20 mg/kg Körpergewicht und Tag. Allerdings konstatierte JECFA für die mikrokristallinen Wachse (E 905) weder eine Genotoxizität noch andere gesundheitliche Auswirkungen. Durch Abschätzung der Aufnahme ergibt sich ein

ausreichender Sicherheitsabstand zur der Menge, unter der keine unerwünschten Wirkungen (No observable adverse effects level, NOAEL) beobachtet werden. So sieht JECFA beim derzeitigen Gebrauch mikrokristalliner Wachse als Lebensmittelzusatzstoff E905 keine Sicherheitsbedenken [1].

### *Aromatische Kohlenwasserstoffe aus Mineralölen – MOAH*

In den aromatischen Kohlenwasserstoffen aus Mineralölen (MOAH) finden sich die unterschiedlichsten Substanzklassen. Die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), bilden eine Untergruppe der MOAH. Für einige Vertreter der PAK ist eine karzinogene Wirkung nachgewiesen. Daher vermutet man aufgrund von Strukturanalogien auch bei einzelnen anderen Verbindungen aus der Gruppe der MOAH ein solches Risiko. Ein abgesicherter, wissenschaftlicher Nachweis steht allerdings noch aus. Es gibt keine Konzentration, unterhalb derer eine karzinogene Wirkung ausgeschlossen werden kann. Deshalb wird für diese Substanzklasse oft gefordert, dass sie im Lebensmittel nicht nachweisbar sein sollen. In der Praxis hat sich diese Vorgehensweise bei den PAK aber nicht bewährt, sondern es wurden sehr geringe Höchstgehalte festgelegt, um für Hersteller und Handel Handlungssicherheit zu gewährleisten und für den Verbraucher im Sinne des Vorsorgeprinzips eine Gefährdung zu limitieren.

Die einzelnen Verbindungen der MOAH werden toxikologisch unterschiedlich bewertet. Wie im folgenden Abschnitt beschrieben, kann die Analytik zurzeit jedoch noch nicht zwischen den einzelnen (risikoreichen und risikolosen) Verbindungen unterscheiden. Dies erschwert aus Sicht des risikobasierten Verbraucherschutzes die Festlegung von Höchstgehalten für diese Substanzklasse insgesamt.

### **Analytik**

Aufgrund ihrer chemischen Ähnlichkeit zu natürlich vorkommenden Kohlenwasserstoffen ist die Analytik von MOSH/MOAH insbesondere in Speiseölen sehr anspruchsvoll.

Die E DIN EN 16995:2016 – Vegetable oils and foodstuff on basis of vegetable oils – Determination of mineral oil saturated hydrocarbons (MOSH) and mineral oil aromatic hydrocarbons (MOAH) with on-line HPLC-GC-FID analysis – wird voraussichtlich im Juli 2017 veröffentlicht. Die Ergebnisse des Ringversuches ergaben, dass sich das Verfahren bei Gehalten über 10 mg/kg eignet.

Die Analysen-Methode ISO 17780 (Animal and vegetable fats and oils — Determination of saturated aliphatic hydrocarbons in vegetable oils) ist mittlerweile als Normverfahren veröffentlicht, aber für Gehalte unter 50 mg/kg nicht geeignet. Diese Methode beschränkt sich auf die Bestimmung der MOSH nach Isolierung über eine mit Silbernitrat imprägnierte Kieselgelsäule sowie anschließender gaschromatographischer Bestimmung und wird in einigen Handelslaboren – als ISO-Methode oder in abgewandelter Form – angewandt. Dabei werden die Bestimmungsgrenzen fallweise in der Größenordnung von 10 mg/kg bis 20 mg/kg angegeben.

Im Gegensatz zu den oben genannten Ringversuchen zur Validierung von genau beschriebenen Analysemethoden bieten Laborvergleichsuntersuchungen einen Vergleich von Ergebnissen aller teilnehmenden Laboratorien, die ihre jeweils frei gewählte Untersuchungsmethode an identischen Proben anwenden können. Die

Laborvergleichsuntersuchung 2016 der DGF zeigt, dass auch bei einem Gehalt von 50 mg/kg mit Messunsicherheiten bis 100 % gerechnet werden muss. Dies zeigt, dass in der Praxis die Abweichungen von Ergebnissen aus unterschiedlichen Laboratorien bei Gehalten im niedrigen Bereich teilweise unakzeptabel hoch sein können. Hier ist darauf zu achten, dass entsprechende Expertise bei dem Labor vorliegt.

Mittlerweile bieten die meisten Laboratorien die on-line gekoppelte LC-GC Methode mit Bestimmungsgrenzen von 4 mg/kg (MOSH), 1 mg/kg (MOAH) und darunter an. Der international ausgeführte Ringversuch zur Validierung der DIN EN 16995 zeigt bei einem Gehalt an MOSH von 53,9 mg/kg eine Vergleichspräzision von 23 %, bei einem Gehalt an MOAH von 50,7 mg/kg eine Vergleichspräzision von 31 %. Laborintern sind demnach Wiederholpräzisionen zu erwarten, die mindestens um den Faktor 1,5 niedriger liegen ( $23\%/1,5 = 15\%$  bzw.  $31\%/1,5 = 21\%$ ). Mit dem Erweiterungsfaktor  $k = 2$  resultieren somit abgeschätzte Messunsicherheiten von 30 bis 40 %. Die Interpretation der Ergebnisse bedarf daher besonderer Sorgfalt.

Zurzeit führen unterschiedliche Bestimmungsgrenzen in den einzelnen Laboratorien zu einer unterschiedlichen Bewertung von identischen Proben im Markt. Ein Speiseöl, das bei einem angenommenen wahren Gehalt von 0,7 mg/kg MOAH einmal mit einer Bestimmungsgrenze von 1 mg/kg und ein anderes Mal mit einer Bestimmungsgrenze von 0,5 mg/kg untersucht wird, führt einmal zum Ergebnis  $< 1$  mg/kg (keine Reklamation, da unterhalb der Bestimmungsgrenze) und das andere Mal zu einem Befund, der teilweise weitreichende Folgen nach sich ziehen kann. Hier wäre ein gesetzlicher Grenzwert, der sich an einer zurzeit für alle am Markt beteiligten Parteien praktikablen Bestimmungsgrenze orientiert, sehr hilfreich.

Zur Beurteilung einer Kontamination oder der Kontrolle von Höchstmengen sollte nach einem validierten Analysenverfahren gearbeitet werden [siehe Art. 11 der Verordnung (EG) Nr. 882/2004 Anhang III und ISO/IEC 17025] [2, 3].

## Risikobewertung

### *Europäische Union*

Die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) hat in ihrer Stellungnahme vom 3. Mai 2012 in Bezug auf die Exposition gegenüber gesättigten Mineralölkohlenwasserstoffen sowie gegenüber aromatischen Mineralölkohlenwasserstoffen aufgrund ihres möglichen karzinogenen Potentials Bedenken erhoben [1]. In ihrer Stellungnahme vom 17. Januar 2013 hat die EFSA für MOSH mit einer Kettenlänge über 25 Kohlenstoffatomen kein karzinogenes Potential festgestellt [4].

### *Bundesinstitut für Risikobewertung - BfR*

Bei der Bewertung von Analyseergebnissen für MOSH sollten die jeweiligen Anteile mit unterschiedlicher Kettenlänge (Anzahl der Kohlenstoffatome) bei der gefundenen Kettenlängenverteilung berücksichtigt werden. Während Anteile mit einer Kettenlänge von über 35 Kohlenstoffatomen vom Körper überwiegend nicht mehr resorbiert werden, wird der Anteil mit einer Kettenlänge von weniger als 16 Kohlenstoffatomen zwar aufgenommen, aber im

Körper nicht mehr akkumuliert. Problematisch sind MOSH mit Kettenlängen zwischen 16 und 35 Kohlenstoffatomen.

Für eine **Migration von MOSH aus Verpackungsmaterialien in Lebensmittel** hat das BfR für MOSH mit einer Kettenlänge von 10 bis 16 Kohlenstoffatomen einen Grenzwert von 12 mg/kg Lebensmittel [5] und für MOSH mit einer Kettenlänge von 17 bis 20 Kohlenstoffatomen einen Grenzwert von 4 mg/kg Lebensmittel [6] empfohlen. Für MOSH mit einer Kettenlänge von 20 bis 35 Kohlenstoffatomen ist bislang keine Empfehlung eines zulässigen Höchstgehaltes gegeben worden.

Diese Empfehlungen des BfR wurden ursprünglich zur Beurteilung der Höchstmengen von MOSH ausgesprochen, die aus Verpackungsmaterialien in Lebensmittel übergehen können. Hier stehen besonders Pappe und Papier im Vordergrund, welche aus Recyclingmaterial hergestellt oder mit mineralöhlhaltigen Farben bedruckt wurden. In diesen Verpackungen werden allerdings meist fettarme Lebensmittel gelagert. Bedingt durch den niedrigen Fettgehalt in fettarmen Lebensmitteln lassen sich deutlich niedrigere Gehalte von 0,1 mg/kg bis 0,2 mg/kg nachweisen.

## 22. Verordnung zur Änderung der Bedarfsgegenständeverordnung

Gemäß des 3. Entwurfes der 22. Verordnung zur Änderung der Bedarfsgegenständeverordnung vom 25. Juli 2014 [7] soll der Übergang (Migration) von Mineralölen aus Papier- und Pappverpackungen in Lebensmittel begrenzt werden. Dazu wird ein Höchstgehalt für MOSH (24 mg/kg) und MOAH (6 mg/kg) in Papier, Pappe oder Karton vorgeschlagen. Diese Bedarfsgegenstände für die Verwendung im Zusammenhang mit Lebensmitteln dürfen nur dann in den Verkehr gelangen, wenn die o. g. Höchstgehalte in den Verpackungsmaterialien nicht überschritten werden. Sollten diese Höchstgehalte in der Verpackung überschritten werden, so hat der Inverkehrbringer durch geeignete Maßnahmen sicherzustellen, dass ein möglicher Übergang auf das Lebensmittel weniger als 2 mg/kg MOSH (C20 bis C35) und 0,5 mg/kg MOAH (C16 bis C35) beträgt [11]. Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, dass die Gesamtmenge an MOSH und MOAH im Lebensmittel aufgrund anderer Eintragswege deutlich höher sein kann.

## MOSH und MOAH in Speiseölen

MOSH und MOAH können in Speiseölen in Gehalten vorkommen, die sich nicht durch Migration aus Verpackungsmaterialien (s. o.) erklären lassen [5]. Allerdings ist die Minimierung des Eintrages dieser Verbindungen aus anderen Quellen schwierig, da MOSH und MOAH ubiquitär vorkommen und sich – vom landwirtschaftlichen Anbau über die Verarbeitung bis hin zum fertigen Produkt – aufgrund der chemischen und physikalischen Ähnlichkeit zu Speiseölen in diesen anreichern. So ist reines Paraffinöl als Pflanzenschutzmittel im ökologischen Landbau der EU zugelassen und wird beispielsweise auch bei der Mandel- und Walnussproduktion in Kalifornien eingesetzt [8, 9]. Die Hersteller und die Nahrungsmittelindustrie arbeiten gemeinsam an Minimierungsstrategien und –maßnahmen.

Für eine rechtliche Beurteilung von Mineralölbestandteilen in Speiseölen ist es notwendig zu unterscheiden, ob diese aus Verpackungsmaterial infolge einer Migration oder anderweitigen Quellen stammen.

Der Herkunftsnachweis für die ungewünschte Kontamination ist nicht in allen Fällen sicher zu führen. Erste Ansätze bedienen sich des Nachweises von Diisopropylnaphthalin bzw. Hopanen und Steranen als Marker, da diese Verbindungen als Zusatzstoffe bei der Kartonagenherstellung bzw. originär in Produkten auf Mineralölbasis enthalten sind [10].

### **Daraus ergibt sich:**

1. Die Bestimmungsgrenzen der bisher in der Validierung geprüften Methoden (ISO 17780, Animal and vegetable fats and oils — Determination of saturated aliphatic hydrocarbons in vegetable oils sowie E DIN EN 16995:2016 – Vegetable oils and foodstuff on basis of vegetable oils – Determination of mineral oil saturated hydrocarbons (MOSH) and mineral oil aromatic hydrocarbons (MOAH) with on-line HPLC-GC-FID analysis) sind für die Bestimmung von MOSH und MOAH in Speiseölen noch nicht ausreichend niedrig, um die Einhaltung der genannten Höchstgehalte sicher zu bestätigen.
2. Die angebotenen Methoden können nicht unterscheiden, ob die Mineralölbestandteile aus der Verpackung migriert sind oder ob diese im Speiseöl schon enthalten waren.
3. Es ist zu befürchten, dass die diskutierten Höchstgehalte für Mineralölbestandteile in Lebensmitteln infolge von Migration auch auf Speiseöle übertragen werden, obwohl die Kontamination dieser Produkte oftmals aus anderen Quellen stammt. Die Eintragswege sind häufig nicht vollständig aufgeklärt, so dass hier dringender Forschungsbedarf besteht.
4. Aktuelle Untersuchungen des BDSI [12] zeigen, dass sehr viele – insbesondere fetthaltige Lebensmittel – Verunreinigungen an MOSH und MOAH zeigen (Nüsse, Butter, Kakao, Gewürze, Getreide, Zucker, Milchpulver, Mandeln). Am Ende der Nahrungskette können diese Substanzen im Laufe des Lebens im Körperfett anreichert werden. Die Gehalte in diesen Lebensmitteln überschreiten in sehr vielen Fällen die diskutierten Höchstgehalte.

Stand: Dezember 2016

## Interpretationshilfe Mineralöl Analysenergebnisse

(T. Simat, TU Dresden, Stand 05.07.2016)

GC-Elutionsbereich	Limits (BMEL, BfR)		Art des Übergangs auf Lebensmittel
	MOSH	MOAH	
n-C <sub>10</sub> – n-C <sub>16</sub>	12 mg/kg Lbm (n-C <sub>10</sub> – n-C <sub>16</sub> ) BfR (2011) <sup>2</sup>	---	Gasphasentransfer (bei Raumtemperatur) möglich (ohne direkten Kontakt) sowie Übergang im direkten Kontakt (MOH < n-C <sub>24</sub> )
> n-C <sub>16</sub> – n-C <sub>20</sub>	4 mg/kg Lbm (n-C <sub>17</sub> – n-C <sub>20</sub> ) BfR (2012) <sup>3</sup>	0,5 mg/kg Lbm (n-C <sub>16</sub> – n-C <sub>35</sub> ) BMEL 2014) <sup>1</sup>	
> n-C <sub>20</sub> – n-C <sub>24</sub>	2 mg/kg Lbm (n-C <sub>20</sub> – n-C <sub>35</sub> ) BMEL 2014) <sup>1</sup>		
> n-C <sub>24</sub> – n-C <sub>35</sub>	---	---	Übergang <b>nur</b> im direkten Kontakt (MOH > n-C <sub>24</sub> )
> n-C <sub>35</sub>	---	---	

**MOSH:** Mineral Oil Saturated Hydrocarbons

**MOAH:** Mineral Oil Aromatic Hydrocarbons

**MOH:** Mineral Oil Hydrocarbons, Mineralölkohlenwasserstoffe

- <sup>1</sup> **BMEL** 24.07.2014) Entwurf: Zweiundzwanzigste Verordnung zur Änderung der Bedarfsgegenständeverordnung (MineralölIV) *Risikomanagement: nicht toxikologisch abgeleitete Werte, ALARA Prinzip nur für FCM aus Recyclingfaser (Papier und Pappe), analytische Machbarkeit*
- <sup>2</sup> BfR (2011) Protokoll der 7. Sitzung der BfR-Kommission für Bedarfsgegenstände vom 14. April 2011 *toxikologisch abgeleitet, Sicherheitsfaktor 500, ohne Beschränkung für spezifische Expositionsquellen (wie Papier und Pappe)*
- <sup>3</sup> BfR (2012) Protokoll der 10. Sitzung der BfR-Kommission für Bedarfsgegenstände vom 29. November 2012 *toxikologisch abgeleitet, Sicherheitsfaktor 200, ohne Beschränkung für spezifische Expositionsquellen (wie Papier und Pappe)*

- [1] EFSA: *Scientific Opinion on the re-evaluation of microcrystalline wax (E 905) as a food additive*. EFSA Journal 2013, 11:3146.
- [2] *Verordnung (EG) Nr. 882/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 29. April 2004 über amtliche Kontrollen zur Überprüfung der Einhaltung des Lebensmittel- und Futtermittelrechts sowie der Bestimmungen über Tiergesundheit und Tierschutz*. ABl. L 165, 30.4.2004, 1.
- [3] DIN EN ISO/IEC 17025: *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien*.
- [4] EFSA: *Scientific opinion on the safety assessment of medium viscosity white mineral oils with a kinematic viscosity between 8.5 – 11 mm<sup>2</sup>/s at 100 °C for the proposed uses as a food additive*. EFSA Journal 2013,11:3073.
- [5] Bundesinstitut für Risikobewertung: *7. Sitzung der BfR-Kommission für Bedarfsgegenstände*, Protokoll der Sitzung vom 14. April 2011; S. 9.
- [6] Bundesinstitut für Risikobewertung: *10. Sitzung der BfR-Kommission für Bedarfsgegenstände*, Protokoll vom 29. November 2012; S. 6.
- [7] Entwurf einer Zweiundzwanzigsten Verordnung zur Änderung der Bedarfsgegenständeverordnung (BedGgstV),

<http://www.bmel.de/SharedDocs/Rechtsgrundlagen/Entwuerfe/Entwurf22teVerordnungAenderungBedarfsgegenstaendeverordnung.html>, Stand: 24.07.2014.

- [8] Anhang II, Nr. 6 der *Verordnung (EG) Nr. 889/2008 der Kommission vom 5. September 2008 mit Durchführungsvorschriften zur Verordnung (EG) Nr. 834/2007 des Rates über die ökologische/biologische Produktion und die Kennzeichnung von ökologischen/biologischen Erzeugnissen hinsichtlich der ökologischen/biologischen Produktion, Kennzeichnung und Kontrolle*. ABl. L 250, 18.9.2008.
- [9] DPR 2012: California Department of Pesticide Regulation: *Summary of Pesticide Use Report Data 2012*.
- [10] 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*. *J. Chromatogr. A*. 2012,1255: 76-99.
- [11] Simat T. :*Interpretationshilfe Mineralöl Analysenergebnisse (siehe Anhang) vom 05.07.2016*.
- [12] Matissek, R.; Dingel, A.; Schnapka, J.: *Minimierung von Mineralölbestandteilen in Lebensmitteln*. *Moderne Ernährung Heute*, Nr. 4/Juli 2016, Bundesverband der Deutschen Süßwarenindustrie, Köln, 2016.