

Kontaminanten in Speiseölen - Rechtliche Grundlagen

Christian Gertz,

Chemisches Untersuchungsamt Hagen

cgertz@cua-hagen.de

DGF-Workshop 2006-Weichmacher und andere Kontaminanten,
29.5.2006

Themen

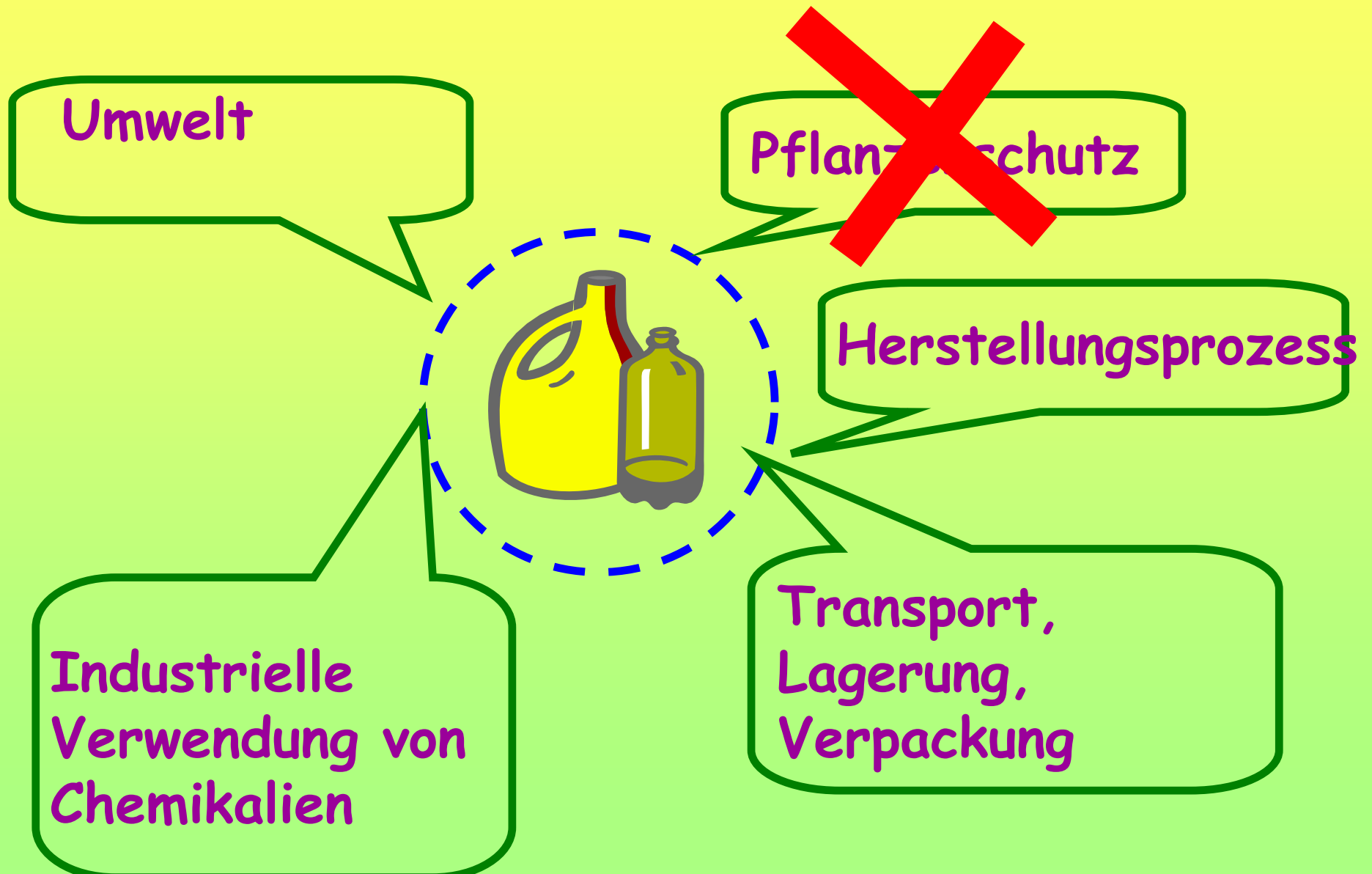
- 1. Definition eines Kontaminanten**
- 2. Quellen und Ursache einer Kontamination**
- 3. Kriterien für die Untersuchung von Ölen auf Kontaminanten**
- 4. Beurteilung von Kontaminationen**

VO(EWG) Nr. 315/93 zur Festlegung von gemeinschaftlichen Verfahren zur Kontrolle von Kontaminanten in Lebensmitteln v.8.2.1993 (ABl. Nr. L37/1)

- **Art.1:** *Als Kontaminant gilt jeder Stoff, der dem Lebensmittel **nicht absichtlich** hinzugefügt wird, jedoch als Rückstand der Gewinnung(einschließlich Behandlungsmethoden in Ackerbau, Viehzucht und Veterinärmedizin), Fertigung, Verarbeitung, Zubereitung, Behandlung, Aufmachung, Verpackung, Beförderung oder Lagerung des betreffenden Lebensmittels oder infolge einer Verunreinigung durch die Umwelt im Lebensmittel vorhanden ist.*

**Rückstände sind keine Kontaminationen =>
Rückstands - Höchstmengen-VO (RHmV)**

Kontaminationsquellen



Keine Kontaminanten: Pestizide

Pestizide: Insektizide, Fungizide, Herbizide (EN 1528-1,-2,-3,-4)

- **Organochlorpestizide: Lindane, Vinclozolin, Endosulfan, DDT, Chlordan ...**
- **Organophosphorspestizide: Fenthion, Malathion, Dichlorvos, Pirimiphos methyl ...**
- **Pyrethroide: Permethrin, Cypermethrin, Deltamethrin ...**

Kontaminanten (Herstellung, Gewinnung)

- **Nitrosamine in Bier**
- **Mykotoxine in Getreide, Fruchtsäfte**
- **PCB, Dioxine, Schwermetalle**
- **PAKs**
- **3-Monochlorpropan-1,2-diol (3-MCPD)**

Kontaminanten – Öl-Herstellung

Hydrierkatalysatoren

→ Nickel, Chrom

Extraktionsmittel:

→ Hexan (EN ISO 9832)

Abbauprodukte:

→ PAHs (ISO 15302, ISO/CD 15753)

→ TFA (EN ISO 15304)

→ Acrylamid

→ 4-Hydroxynonenal

Kontaminanten (Umwelt)

Schwermetalle

→ Cadmium, Blei

Polychlorierte Biphenyle (EN 1528-1,-4)

Dioxine

Polychlor-dibenzodioxine (PCDD)

Polychlor-dibenzofurane (PCDBF)

PAKs

Kontaminanten: Transport – Verpackung

Transport & Lagerung, Verpackung

- **Mineralöl: n-Alkane** (ISO/PWI 21034)
- **Organische Monomere: Styrol**
- **Chlorierte Kohlenwasserstoffe**
(ISO 16035, JOCE n° L248 p.1-83 5/09/91)
- **Druckfarben** in Getränken aus Kartonverpackungen
(BFR 044/2005)

Weichmacher

- **1999** Verbot der meisten Weichmacher in Spielzeugen und Babyartikeln (1999/815/EG, 2004/781/EG)
- **2004** Verbot in kosmetischen Mitteln und weitgehend in Farben (2004/93/EG)
- **DBP und DEHP** =fortpflanzungsgefährdend (2003/36/EG, 76/769/EWG)

Weichmacher

- **Orientierende Werte für Phthalate und Adipate in Bio-Olivenöl des Bundesverbandes für Naturkost Naturwaren (11.10.2005):**
 - Di(2-hexylhexyl)phthalat: 6 mg/kg
 - Diisodecyl-/Diisononyl-PhthalateIDP/DINP: 10 mg/kg
 - Butylbenzylphthalat 10 mg/kg
 - Andere (jeweils) 10 mg/kg
- **Stellungnahme des BFR v. 23.9.2005:**
 - Gefahr der Überschreitung der tolerierbaren Aufnahmemenge bereits bei geringen Verzehrsmengen (TDI (DIDP=Diisodecylphthalat: 0,05-0,15mg/kg/d)

VO(EWG) Nr. 315/93 zur Festlegung von gemeinschaftlichen Verfahren zur Kontrolle von Kontaminanten in Lebensmitteln v.8.2.1993 (ABl. Nr. L37/1)

- **Art.2:**

- (1) *Es darf kein Lebensmittel in den Verkehr, das Kontaminanten in einer gesundheitlich und insbesondere toxikologisch vertretbaren Menge enthält.*
- (2) *Die Kontaminanten sind ferner auf so niedrige Werte zu begrenzen, wie sie durch gute Praxis auf allen in Artikel 1 genannten Stufen sinnvoll erreicht werden können.*
- (3) *Zum Schutze der öffentlichen Gesundheit werden für bestimmte Kontaminanten ... Höchstwerte festgelegt, dazu..*
 - *analytische Nachweisbarkeitsgrenzen,*
 - *... verwendende Probenahme- und Analysenverfahren*

VO(EG) Nr. 466/2001 zur Festsetzung der
Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln
v.8.3.2001 i.d.F. v. 3.2.2006 (ABl. Nr. L32/34)

- Festsetzung von Höchstgehalte (Anhang I) für
 - Nitrat z.B. in Spinat, Kopfsalat, Beikost für Säuglingsnahrung
 - Mykotoxine:
 - Aflatoxin-Gehalte (z.B. in Gewürzen, Diätet.LM)
 - Ochratoxin A (z.B. Getreide, Wein, Kaffee)
 - Patulin (z.B. Fruchtsäfte)
 - Schwermetalle (**Blei**, Cadmium, Quecksilber)
 - 3-Monochlorpropan-1,2-diol (3-MCPD)
 - **Dioxine** (PCDD,PCDF, Mono-ortho PCB)

VO(EG) Nr. 466/2001 zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln v.8.3.2001 i.d.F. v. 3.2.2006 (ABl. Nr. L32/34) – **Abschnitt 5**

- **TEF = Toxizitätsäquivalente der WHO***

* Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and for Wildlife, Environmental Health Perspectives, 106(12) 775

zum Beispiel:

2,3,7,8 TCDD	TEF = 1
OCDD	TEF = 0,0001
PCB 105	TEF = 0,0001
PCB 169	TEF = 0,01

Dioxine in Ölen und Fetten

gemischte tierische Fette	2 pg/g bzw. 3,0 pg/g
Pflanzl.Öle und Fette	0,75 pg/g bzw. 1,5 pg/g
Öle von Meerestieren	2,0 pg/g bzw. 10 pg/g

VO(EG) Nr. 466/2001 zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln v.8.3.2001 i.d.F. v. 3.2.2006 (ABl. Nr. L32/34) – **Abschnitt 7**

- **Benzo(a)pyren** **max. 2,0 µg/kg**
 - zum direkten Verzehr oder zur Verwendung als Lebensmittelzutat bestimmte Öle und Fette (ausg.Kakaobutter)

Benzo(a)pyren als Marker für Auftreten und Wirkung
(siehe Fussnote)

VO(EG) Nr. 466/2001 zur Festsetzung der
Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln
v.8.3.2001 i.d.F. v. 3.2.2006 (ABl. Nr. L32/34)

- Probenahmeverfahren (98/53/EG, 2001/22/EG)
- Leistungskriterien für Analysenmethoden (98/53/EG, 2001/22/EG)

Vorgegebene Leistungskriterien für Analysemethoden

- Anwendungsbereich
- Messbereich
- Nachweisgrenze:
 - 1/10 des Höchstgehaltes (Pb, Hg, Cd)
- Bestimmungsgrenze:
 - 1/5 des Höchstgehaltes (Pb, Hg, Cd)
- Präzision
 - Horrat r oder Horrat R-Wert unter 1,5 gem. Ringversuch (Pb, Hg, Cd)
- Wiederfindungsrate
 - 80-120 % (Pb, Hg, Cd)
- Spezifität

Entscheidung 2002/657/EG zur Umsetzung von Richtlinie 96/23/EG betreffend die Durchführung von Analysenmethoden und die Auswertung von Ergebnissen

- Gleiche Leistungskriterien für Labors und Analysenmethoden
- Analysenmethoden für Stoffe ohne Grenzwert und mit Grenzwert

Konzept der Ungenauigkeitsfunktion für einzelne Labormethoden

- **$Uf = \text{Wurzel}([(\text{LOD}/2)^2 + (aC)^2])$**

Uf maximale Standardungenauigkeit

LOD Nachweisgrenze der Methode

C Jeweilige Konzentration

a numerischer Faktor als Funktion der Konzentration (z.B. $a = 0,12$ bei 1-10 mg/kg, BaP=0,2 siehe 2005/10/EG)

C jeweilige Konzentration

Angabe der Ergebnisse gem. Richtlinie

2001/22/EG: Wert +/- erweiterte Messunsicherheit

Vorgaben für die Analysen von Kontaminanten

**Dioxine und PCB : Richtlinie 2002/69/EC über
Probenahme und Analyse → Anwendung: 28/02/2003**

**Pb - Cd : Richtlinie 2001/22/EC über Probenahme
und Analyse → Anwendung: 05/04/2003**

**Aflatoxine : Richtlinie 98/53/EC über Probenahme
und Analyse → Anwendung: 31/12/2000**

Vorgaben für die Analysen von Kontaminanten

Wiederfindung:

- 60-120 % for Dioxine (CE)
- 70-110 % for *Pestizide (CE)* und Aflatoxine (CE)
- 50-120 % bis 70-110 % für *Pestizide (Codex)*
- 80-120 % for Pb-Cd (CE)

Arbeitsbereich:

- 0,5-2 fache des AL für Dioxin (CE)
- LCL- zweifache des MRL für *Pestizide (Codex)*

Bestimmungsgrenze (LOQ)/Kalibriergrenze (LCL):

- LOQ = 1/5 des AL für Dioxine (CE)
- LOQ = 1/5 des AL für Pb-Cd (CE)
- LCL = 1/2 bis 1/10 des MRL für *Pesticide (Codex)*

Vorgaben für die Analysen von Kontaminanten (3)

Präzision/ Vertrauensbereich von Messwerten:

→ R : Vergleichbarkeit (2,8 x *SDR*)

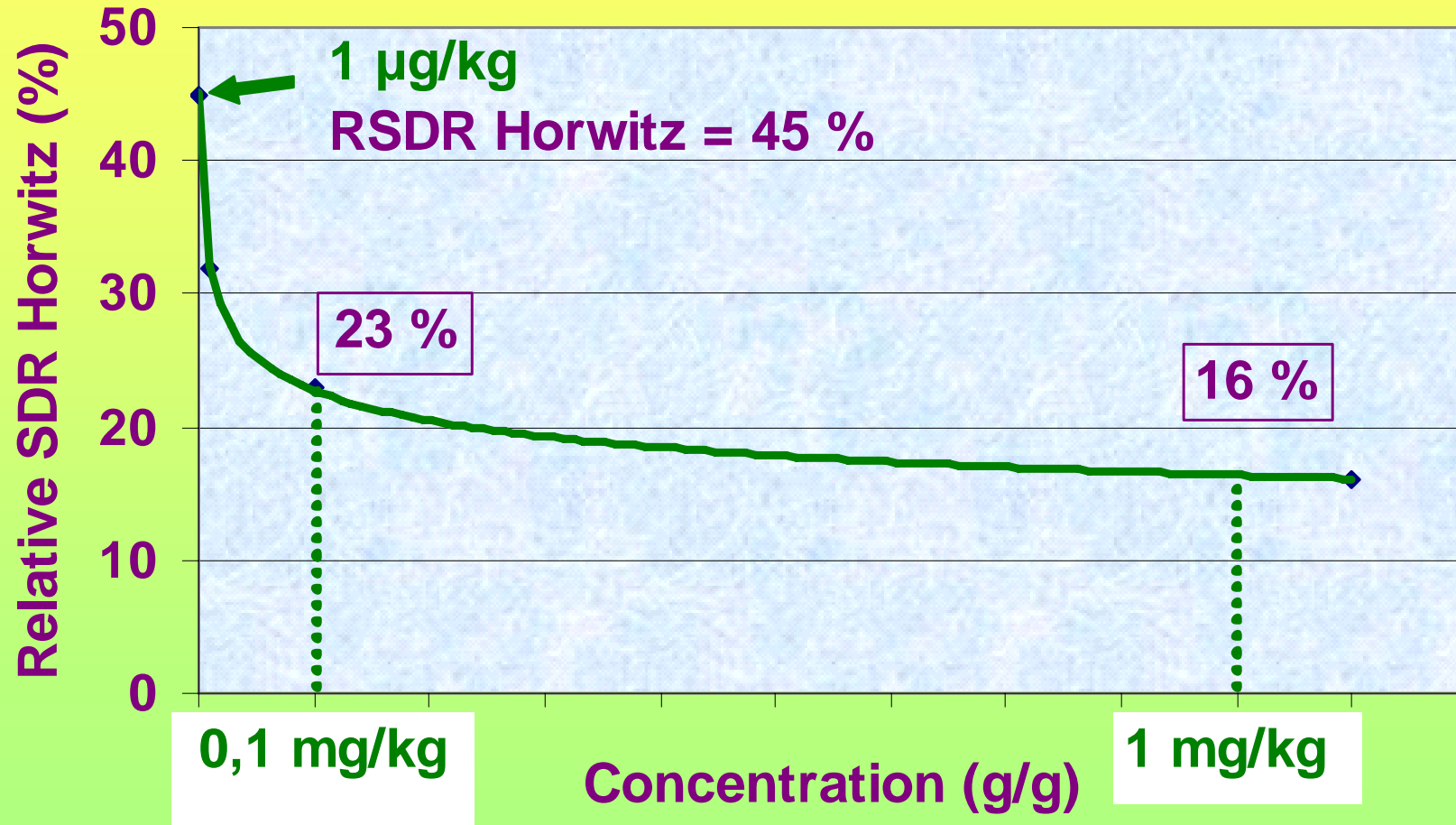
→ RSDR : Relative Vergleichs-Standardabweichung *SDR*

→ Horwitz-Standardabweichung (Anal. Chem., 1982)

“Evaluation of Analytical Methods Used for Regulation of Foods and Drugs” : Berechnung von *sdv* aus 150 RV der AOAC

$$\mathbf{RSDR\ Horwitz = 2^{(1-0,5 \log C)} \quad \text{mit } C \text{ in g/g}}$$

RSDR nach Horwitz // Analyt-Konzentration (g/g)



Vorgaben für die Analysen von Kontaminanten (4)

Horrat R -Wert : *RSDR* ring test/ *RSDR* Horwitz

- **RSDR = 15-20 % für Dioxine (CE)**
- **RSDR \cong RSDR Horwitz für Pesticide Rückstände (Codex)**
- **Horrat Kriterium < 1,5 bei Pb-Cd (CE)**
- **Horrat Kriterium 1 bis 2 bei Aflatoxinen(CE)**
- **Horrat Kriterium 0,5 – 2 (AOAC 2000 – Guidelines for collaborative study procedures to validate method of analysis)**

Blei -Bestimmung

- **EN ISO 12193 : AAS**
- **EC 466/2001)**
 - **Blei $\leq 0,1$ mg/kg (10^{-7} g/g) in Ölen**

Test method	ISO 12193	// Guidelines	
Bestimmungsgrenze	0,010	1/10 x AL	OK
Vergleichsgrenze R (0,1 mg/kg)	0,068	Horrat R = 3,0	NEIN
RSDR (0,1 mg/kg)	68 %		
RSDR Horwitz	23 %		

→ **ISO Standard ist empfindlich genug, aber schlechte Präzision**

Hexan

- EN ISO 9832: Headspace/GC/FID
 - EU (Richtlinie 97/60/CE)
- AL= Hexan : 1 mg/kg (10^{-6} g/g)

Test method	ISO	// Guidelines
LOQ mg/kg (scope)	10	> AL
LOQ (Ring test)	1,6	
RSDR (1,6 & 2 mg/kg)	39 %	Horrat R = 2,9
RSDR Horwitz	15 %	

→ ISO: nicht genug empfindlich, nicht präzise genug

PAHs (VO(EG) Nr. 208/2005)

ISO 15302 : Benzo(a)pyren Bestimmung
(*Extraktion - Alumina column – HPLC/fluorimetrisch*)

Test method	ISO 15302	Guidelines	2005/10/EG
LOQ B(a)P ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0,1	1/10 x AL	Max. 0,9/LOD:ma x.0,3
RSDR (1 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	41 %	Horrat R = 0,9	1,5 (wdf:50- 120 %.
RSDR Horwitz	45 %		

→ ISO 15302 standard empfindlich und präzise genug

PAHs – Proficiency Test

BIPEA Experim. Proficiency test : dotiertes Rapsöl

PAH (µg/kg)	Ref. value	Nb labs	RSD %	Horwitz %	Horrat
B(a)anthracene	4	10	50	37	1,4
B(b)Fluoranthene	10	10	70	32	2,1
B(K)Fluoranthene	22	12	48	28	1,7
B(a)Pyrene	16	13	62	30	2,1
DB(a,h)Anthracene	7	11	64	34	1,9
B(g,h,i)Perylene	12	12	54	31	1,7
I(1,2,3,c-d)Pyrene	12	12	54	31	1,7

→ AOAC 2000 (Horrat 0,5 – 2)

PAHs – Proficiency Test

DGF-LVU Proficiency Test 2005 : Fett

PAH ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Gehalt	Labors	RSD %	Horwitz %	Horrat
1,2-Benzanthracen	1,6	16	27	41	0,7
Benzo(b)Fluoranthen	1,85	20	31	73	0,4
Benzo(k)Fluoranthen	0,8	21	133	47	2,8
Benzo(a)Pyren	1,43	24	21	43	0,5
I(1,2,3,c-d)Pyrene	1,13	19	35	89	0,4

➔ AOAC 2000 (Horrat 0,5 – 2)

Zusammenfassung

- **Die rechtlichen Regelungen in der EU umfassen neben den Grenzwerten auch Vorgaben für die Probenahme und die Anforderungen an das Bestimmungsverfahren**
- **Die analytischen Vorgaben sind sehr heterogen**
- **Bereits vorhandene Standardmethoden erfüllen oft nicht die Anforderungen an die Präzision und Empfindlichkeit**