



## Mineralölanalytik in Lebensmitteln

Lydia Richter

Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Stuttgart

Nach vier Jahren wurde das 2017 gestartete Forschungsvorhaben zur Etablierung der Mineralölanalytik in der amtlichen Lebensmittelüberwachung in Baden-Württemberg [1] nun offiziell abgeschlossen. Im erweiterten Projektzeitraum standen die Entwicklung der Analytik im Bereich komplexer Lebensmittelmatrizes, die Mitarbeit in Arbeitsgruppen und die Teilnahme an Methodenringversuchen zur Erarbeitung einer einheitlichen Methode für Öle und Fette sowie zur Weiterentwicklung der Charakterisierung der aromatischen Mineralölfraction (MOAH) mittels zweidimensionaler Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GCxGC-Tof-MS) im Fokus. Dabei wurden zwischen August 2019 und Juli 2021 ca. 290 Lebensmittel und Bedarfsgegenstände untersucht.

### Ergebnisse des Forschungsprojektes

#### Einführung

2017 startete das Forschungsvorhaben zur Etablierung der Mineralölanalytik in Lebensmitteln und Bedarfsgegenständen in der amtlichen Lebensmittelüberwachung in Baden-Württemberg. Ziel war es, die komplexe Analytik der gesättigten und aromatischen Mineralölkohlenwasserstoffe (MOSH und MOAH – siehe Infokasten 1) als Routineverfahren für Bedarfsgegenstände (Papierverpackungen) sowie fettarme und fettreiche Lebensmittel zu etablieren.

Nach Abschluss der ersten Projektphase im Juni 2019 wurde deutlich, dass die Mineralölanalytik auch weiterhin eine große Rolle in der amtlichen Lebensmittelüberwachung spielen wird. Das seit 2017 beabsichtigte, europäische Vorhaben zur Datensammlung (Monitoring) verzögerte sich und wurde verlängert.

Ebenso bestand die Notwendigkeit, weitere Lebensmittelmatrizes in die Analytik einzubeziehen, um der Vielfalt an Lebensmitteln Rechnung zu tragen und

**Mineralölkohlenwasserstoffe** sind chemische Verbindungen, die überwiegend aus Rohöl, aber auch synthetisch aus Kohle, Erdgas oder Biomasse hergestellt werden [5]. Sie werden aufgrund ihrer chemischen Struktur in gesättigte Kohlenwasserstoffe (MOSH) und aromatische Kohlenwasserstoffe (MOAH) gegliedert. MOSH werden wiederum anhand ihrer Struktur in offenkettige, üblicherweise verzweigte Kohlenwasserstoffe (Paraffine) und ringförmige Kohlenwasserstoffe (Naphthene) unterteilt. MOAH bestehen überwiegend aus einem und/oder mehreren aromatischen Ringen mit langen Seitenketten [2]. Darüber hinaus gibt es Verbindungen, die zwar strukturell insbesondere denen der MOSH ähnlich und von mineralischem Ursprung, jedoch keine Mineralölbestandteile im ursprünglichen Sinn sind (d. h. kein unmittelbarer fossiler Ursprung). Diese Verbindungen bezeichnet die von der Wirtschaft und dem Lebensmittelverband Deutschland (ehemals BLL) erarbeitete Toolbox als MOSH-Analoga [4]. Zu diesen MOSH-Analoga zählen u. a. Polyalphaolefine (PAO), Bestandteile aus Kunststoff (POH) und Mineralölraffinationsprodukte (MORE) als zugelassene Hilfs- und Zusatzstoffe. PAO sind u. a. Bestandteile aus im Lebensmittelbereich eingesetzten synthetischen Schmierstoffen und Heißklebstoffen. POH sind Oligomere aus Polyolefin-Kunststoffen wie Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP) [6]. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit ist die Anreicherung von MOSH-Analoga im Körper, unabhängig vom Ursprung, denkbar. Derzeit ist allerdings noch nicht abschließend bewertet, was die genauen gesundheitlichen Auswirkungen auf den menschlichen Körper sind.

weitere Erkenntnisse über Eintragswege und Quellen der Kontamination zu gewinnen. Daher war es erforderlich, auch über den Zeitraum des ersten Forschungsprojektes hinaus die Analytik von Lebensmitteln am CVUA Stuttgart nicht nur aufrecht zu erhalten, sondern weiter auszubauen.

So konnte das Forschungsprojekt, gefördert durch Personalmittel des Ministeriums für Ernährung, Ländlichen Raum und Verbraucherschutz (MLR) Baden-Württemberg, für weitere eineinhalb Jahre bis Juni 2021 fortgesetzt werden.

#### Beteiligung am EU-Monitoring

Die Bereitstellung von Untersuchungsergebnissen für das europäische Monitoring war eine der wichtigen Aufgaben innerhalb des Projektes. 2019 existierten nach wie vor keine gesetzlichen Grenzwerte für Rückstandhöchstmengen von Mineralöl in der EU. Dies liegt daran, dass die toxikologische Beurteilung durch die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) aufgrund der komplexen Zusammensetzung der Mineralöl-

komponenten noch nicht abgeschlossen ist. Es fehlte zudem an Daten, um eine Expositionsabschätzung der Bevölkerung durchführen zu können. Auf Grund dessen bat die EU-Kommission um Beteiligung der Mitgliedstaaten an einem europäischen Monitoring [2]. Dieses Monitoring endete zum 30.06.2021.

Das CVUA Stuttgart hat dafür Proben innerhalb der letzten 3 Jahre untersucht und die gewonnenen Untersuchungsergebnisse bereitgestellt. Die von den Mitgliedstaaten übermittelten Daten werden nun vom wissenschaftlichen Panel der EFSA ausgewertet.

#### Orientierungswerte

Da toxikologisch abgeleitete und rechtlich verbindliche Grenzwerte aus oben genannten Gründen nach wie vor fehlen, wurde auf nationaler Ebene weiterhin an den gemeinsamen Orientierungswerten der Wirtschaft und der amtlichen Lebensmittelüberwachung gearbeitet, an denen sich auch das CVUA Stuttgart durch Bereitstellung von Untersuchungsergebnissen beteiligt. Diese sind

nicht toxikologisch begründet, sondern statistisch aus bereits vorhandenen Daten abgeleitet.

Die Werte geben eine Orientierung, welcher quellenunabhängige Gehalt an mineralölartigen Kohlenwasserstoffen (MOH als Summe von MOSH und MOSH-Analoga (wie POH, PAO, MORE) und MOAH, Erläuterung siehe Infokasten „Mineralölkohlenwasserstoffe“) bei guter Herstellungspraxis in Lebensmitteln zu erwarten ist [4].

Im Zeitrahmen des Projektes wurde ein weiterer Orientierungswert für die Kategorie „Nüsse, Schalenfrüchte, Ölsaaten, Kokosnuss, Erdnüsse und Trockenfrüchte sowie Mischungen daraus“ durch die Arbeitsgruppe verabschiedet und veröffentlicht (Tabelle 1).

Nachfolgend dargestellte Untersuchungsergebnisse von Proben wurden als Datenbasis über die nationale Meldestelle dem EU-Monitoring zugeführt und dienen gleichfalls für die weitere Etab-

lierung von nationalen Orientierungswerten.

#### Untersuchung von Proben

In Abbildung 1 sind die Untersuchungen von Proben nach Lebensmittelkategorie bzw. Bedarfsgegenstand sortiert und hinsichtlich ihrer Auffälligkeit im Gehalt von MOSH und MOAH unterschieden. Für die Beurteilung der Untersuchungsergebnisse wird der Grundsatz der Orientierungswerte herangezogen: Ein Zweifel an einer Produktion nach Guter Herstellungspraxis (GMP) besteht dann, wenn der Orientierungswert für MOSH deutlich überschritten ist oder MOAH in den Proben nachgewiesen wird.

Existieren für die Produktgruppe noch keine Orientierungswerte, dann wird der verantwortliche Unternehmer über die Kontamination ebenfalls informiert, um geeignete Schritte zur Ursachenforschung im Rahmen von Eigenkontrollen der Prozessschritte einleiten zu können. 26 der rund 290 untersuchten Proben

(rund 10 %) waren unter diesen Bedingungen auffällig.

#### Fazit aus den Untersuchungsergebnissen

##### Bedarfsgegenstände

Die bereits im ersten Internetbeitrag zum Projekt [1] festgestellte positive Entwicklung bei der Minimierung der Mineralöleinträge in Lebensmittel und Bedarfsgegenstände konnte auch im fortgesetzten Projektzeitraum beobachtet werden. Vor allem das Follow-up zur Untersuchung von Muffinförmchen aus Papier zeigte einen Rückgang der Benutzung mineralöhlaltiger Druckfarbe. Bei der Untersuchung 2019 war keine der sieben Proben mehr mit mineralöhlaltiger Druckfarbe bedruckt (siehe Abbildung 1), was als Erfolg der Untersuchungskampagne im Bereich der Bedarfsgegenstände 2018 [2] gewertet werden kann.

Tab. 1: Orientierungswerte für vier Lebensmittelkategorien (Stand Juni 2020) [4]

#### LAV und Lebensmittelverband: MOH-Orientierungswerte (Stand Juni 2020)

Nr.	Produktgruppe Lebensmittelkategorie (Endverbraucherprodukte)	MOSH und Analoga [mg/kg] C <sub>10</sub> –C <sub>50</sub>	MOAH [mg/kg] C <sub>10</sub> –C <sub>50</sub>	Hinweise zu Anwendung (Hinweise zu den erfassten Lebensmittelgruppen / zu nichterfassten Produkte und Abgrenzungen/ ggf. zu Begründungen, Datenbasis oder sonstige Besonderheiten) MOH-Orientierungswerte sind immer in Verbindung mit der beschriebenen Definition anzuwenden.
1	Pflanzliche Öle, (wie Rapsöl, Sonnenblumenöl, Leinöl, Olivenöl) (außer Öle/Fette tropischer Pflanzen und Sojaöl)	13	n.b. (2)	diese Orientierungswerte sind nicht zur Anwendung für Öle/Fette, die aus tropischen Pflanzen gewonnen wurden (z. B. Kokosöl), vorgesehen, aufgrund ungenügender statistischer Datenbasis (im Dez. 2018)
2	Brot und Kleingebäck, Feine Backwaren, Getreideerzeugnisse und getreidebasierte Produkte, Cerealien, Reis, Teigwaren	6	n.b. (3)	nicht für Rohwaren oder Rohteige
3	Süßwaren (Zuckerwaren außer Kaugummi), Schokolade und kakaobasierte Süßwaren	9	n.b. (3)	
4	Nüsse, Schalenfrüchte, Ölsaaten, Kokosnuss, Erdnüsse und Trockenfrüchte sowie Mischungen daraus	4	n.b. (3)	

n.b.: nicht bestimmbar, d. h. Gehalte < Bestimmungsgrenze (hier: LOQ<sub>max</sub> in mg/kg gemäß der JRC Guidance on sampling, analysis and data reporting for monitoring of mineral oil hydrocarbons in food and food contact materials, Stand 2019)

(2) LOQ<sub>max</sub> für jede Fraktion (vgl. JRC Technical Report1) für Fette / Öle entspricht 2 mg/kg

(3) LOQ<sub>max</sub> für jede Fraktion (vgl. JRC Technical Report1) für fettarme Lebensmittel < 4 % Fett entspricht 0,5 mg/kg; > 4 % Fett entspricht 1 mg/kg

## Öle und Fette

Insgesamt kann eine positive Bilanz bei der Untersuchung von Ölen und Fetten gezogen werden. Proben wurden als unauffällig beurteilt, wenn der derzeit bestehende Orientierungswert von 13 mg/kg MOSH und „nicht bestimmbar“ für MOAH mit einer Bestimmungsgrenze von 2 mg/kg [4] eingehalten wurde; dies war bei 59 der insgesamt 66 Proben der Fall, die in der Regel aus den Supermärkten stammten.

Die 5 auffälligsten Olivenöle wurden meist über kleinere Einzelhandelsgeschäfte oder über das Internet vertrieben. Eines der Öle stammte vom Wochenmarkt. Es wird vermutet, dass diese Öle direkt bei kleineren handwerklichen Herstellern bezogen wurden und Eigenkontrollen dort noch nicht in dem Umfang stattfinden, wie sie bei den großen Einzelhandelsketten mittlerweile Standard sind, bevor Öle an den Endverbraucher abgegeben werden.

Auch die Befunde von auffälligen Fischerzeugnissen in Öl sind vermutlich mit unzureichenden Eigenkontrollen zu erklären. Hier wurde das in der Konservendose abgefüllte Öl getrennt vom Fisch untersucht und es stellte sich heraus, dass der Fisch meist unauffällig war. Das als Zutat verwendete Öl wies hingegen bei der Hälfte der untersuchten Proben (vier von acht Proben) deutliche Mengen an Mineralölrückständen auf. Hier erscheint es möglich, dass in Fischkonserven Öl verwendet wird, das nicht den gleichen Qualitätsanforderungen unterliegt, wie Öl, das über große Handelsketten an den Endverbraucher abgegeben wird. Es handelte sich hierbei zumeist um Hersteller aus Drittländern, jedoch ist die Zahl an erhobenen Proben noch nicht als repräsentativ anzusehen. Da davon auszugehen ist, dass das Öl mitverzehrt wird, sollte durch ein besonderes Augenmerk bei der Auswahl des Öls für die Konserven die Qualität des Produktes deutlich verbessert werden.

## Gewürze

Die Untersuchung von Gewürzen stellt auf Grund ihrer komplexen Matrix und Inhaltsstoffe, wie Aromakomponenten, eine analytische Herausforderung dar. Eine gute Nachricht vorweg: Pfeffer, gemahlen oder als ganzes Korn, zeigte eine positive Bilanz in den Untersuchungen. Nur eine der 17 untersuchten Proben war auffällig.

Probenübersicht August 2019 – Juli 2021  
sortiert nach Kategorien

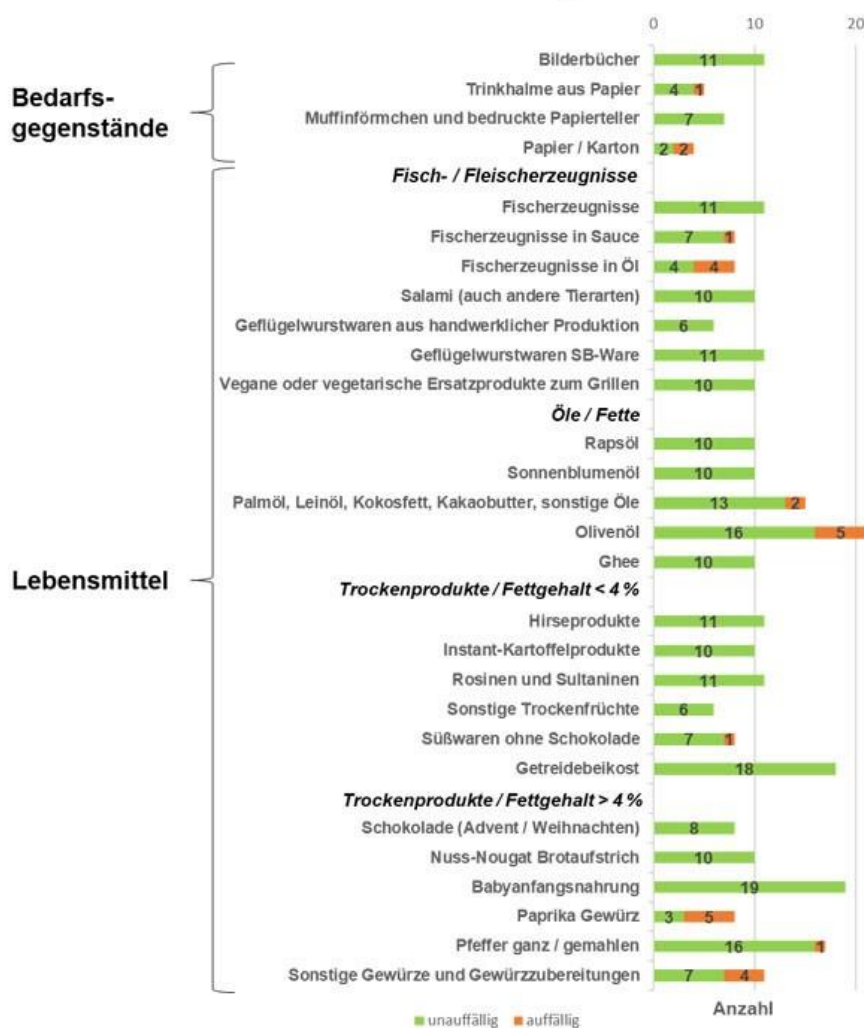


Abb. 1: Auf Mineralölrückstände untersuchte Proben sortiert nach Bedarfsgegenständen und Lebensmittel. Grün dargestellt die Anzahl unauffälliger Befunde, orange dargestellt die Anzahl auffälliger Befunde in Lebensmitteln und Bedarfsgegenstände.

**Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe** sind Verbindungen, die aus mehreren aromatischen Ringsystemen aufgebaut sind und bei unvollständiger Verbrennung entstehen. Sie können so über Böden, aber auch bei Verarbeitungsprozessen, die Hitze einwirken erfordern, wie trocknen oder räuchern in Lebensmittel gelangen. Sie sind gleichwohl auch in Rohöl und einigen Mineralölfraktionen, z. B. Diesel, zu finden und können durch weitere Aufreinigung der Mineralölprodukte entfernt werden.

### EFSA-Stellungnahme zu Mineralöl, 2012 [5]

Laut der Stellungnahme „Scientific Opinion on Mineral Oil Hydrocarbons in Food“ der EFSA können MOSH mit einer Kettenlänge von C16 bis C35 im menschlichen Fettgewebe sowie in Milz, Leber und Lymphknoten akkumulieren. MOAH werden von der EFSA als potentiell kanzerogen eingestuft. Dies wird auf die in der MOAH-Fraktion enthaltenen 3 bis 7 aromatischen Ringe zurückgeführt. Diese PAKs, die nicht oder nur in geringem Maße alkyliert sind, geben angesichts ihrer genotoxischen und karzinogenen Eigenschaften am meisten Anlass zur Sorge. Aufgrund dessen wird die Kontamination von Lebensmitteln als besorgniserregend angesehen und gefordert, dass eine weitgehende Minimierung des Gehaltes anzustreben ist.

In einigen Gewürzproben, vor allem getrockneten Paprikagewürz, konnten Mineralölrückstände nachgewiesen werden. Besonders auffällig hinsichtlich 3-bis-7-Ring-PAK (siehe Infokasten 2) war ein Paprikapulver, welches zusätzlich geräuchert war. Hier kann das ebenfalls bestimmte Mineralöl einen Beitrag leisten, muss jedoch nicht zwingend Ursache für den Eintrag von polyzyklischen aromatischen Ringverbindungen sein. Vielmehr ist in diesem Fall von einem zusätzlichen Eintrag durch den Räucherprozess auszugehen. Ganz gleich aus welcher Eintragsquelle die PAKs stammen: Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe sind auf Grund ihrer Toxikologie (siehe Infokasten „PAK und Stellungnahme“) in Lebensmitteln unerwünscht und sollten so gering als möglich vorhanden sein.

Die tägliche Verzehrmenge an Gewürzen ist im Vergleich zu z. B. Ölen und Fetten vergleichsweise gering. Gewürze können jedoch einen Beitrag zur Kontamination in Lebensmitteln beitragen.

## Analytik

Die Bemühungen um einheitliche Analysemethoden tragen zu präziseren Ergebnissen bei. Die zunächst in jedem Labor eigens entwickelten Methoden wurden in den letzten Jahren erfolgreich in Arbeitsgruppen gemeinsam verbessert und weiterentwickelt. Nach Validierung durch Ringversuche einigte man sich auf einheitliche Vorgehensweisen. Im Dezember 2020 konnte so die Deutsche Einheitsmethode zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen durch die Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaften e.V. (DGF) publiziert werden [7]. Das CVUA Stuttgart wirkte an deren Erstellung mit. Vorteil dieser Methode ist eine niedrigere Bestimmungsgrenze von 1 mg/kg und eine für Fette optimierte Probenaufreinigung.

Zu dem seit Anfang der 2010er Jahre erfolgreich angewandten Verfahren mittels online-gekoppelter Flüssig- und Gaschromatographie (LC-GC-FID) zur Bestimmung der MOSH und MOAH rücken aber auch immer speziellere Methoden, z. B. zur Charakterisierung einzelner Komponenten der Mineralöle, in den Fokus. Gerade um die Bemühung der EFSA hinsichtlich der toxikologischen Bewertung der MOAH-Fraktion zu unterstützen, sind spezielle Analyseverfahren notwendig.

Um die 3-bis-7-Ring PAKs besser in den Proben zu charakterisieren und auch empfindlicher zu detektieren, wurde im Rahmen einer Masterarbeit in Kooperation mit der Universität Hohenheim eine spezielle Aufreinigungsmethode entwickelt, die es ermöglicht, die in der MOAH-Fraktion erhaltenen 1- und 2-aromatischen Ringsysteme von den 3-bis-7-Ringsystemen abzutrennen und letztere aufzureinigen. Dadurch ist es mittels zweidimensionaler Gaschromatographie und Massenspektrometrie gelungen spezifischer und empfindlicher nach diesen PAKs zu suchen und diese in den Proben zu charakterisieren. Eine wissenschaftliche Publikation für diese Methode befindet sich derzeit in Arbeit.

Zudem wird im Rahmen einer derzeit laufenden Bachelorarbeit diese Methode an technischen Ölen und Schmierstoffen angewandt, um weitere Erkenntnisse über Art und Menge der enthaltenen PAK zu erforschen, die möglicherweise über diese Produkte in Lebensmittel gelangen können.

## Wie geht es weiter?

Nach Abschluss des Forschungsprojektes wird das CVUA Stuttgart die Untersuchung von Lebensmitteln und Bedarfsgegenständen auf Mineralölrückstände im Rahmen der amtlichen Lebensmittelüberwachung in Baden-Württemberg durchführen. Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, dass Mineralölrückstände in Lebensmitteln und Bedarfsgegenständen häufig auftreten und ein vermeidbares Risiko für den Verbraucher darstellen. Gleichzeitig wurde sichtbar, dass konsequentes Untersuchen und ein aktiver Dialog mit der Wirtschaft eine signifikante Verbesserung der Situation bewirkt.

Die Methode für Öle und Fette wird nun als europäische Norm weiter etabliert; das CVUA Stuttgart arbeitet an dieser Weiterentwicklung mit. Darüber hinaus beteiligt sich das CVUA Stuttgart aktuell an Ringversuchen zur Entwicklung harmonisierter Untersuchungsverfahren für Säuglingsanfangs- und Folgenahrung, um niedrige Bestimmungsgrenzen und vergleichbare und richtige Analyseergebnisse auch in komplexen Matrices sicherzustellen. So soll die Qualität der Untersuchungen in allen Laboratorien auf hohem Niveau erreicht werden.

Derzeit sind weitere Orientierungswerte z. B. für tierische Lebensmittel in Bearbeitung, zu denen auch das CVUA Stutt-

gart Daten zur Verfügung gestellt hat. Zudem sind derzeit Untersuchungen im Rahmen des Ökomonitoring 2021 in Ölen geplant.

Auf Grund der Unterstützung des Ministeriums für Ernährung, Ländlichen Raum und Verbraucherschutz Baden-Württemberg ist es mit diesem Forschungsprojekt gelungen, die überaus komplexe und zeitaufwendige Analytik innerhalb kurzer Zeit zu etablieren und in den letzten anderthalb Jahren erfolgreich weiter auszubauen. Die Vielzahl an Untersuchungen von Lebensmitteln und Bedarfsgegenständen sowie darüber hinaus die stetige Weiterentwicklung der Analytik belegen die Leistungsfähigkeit des CVUA Stuttgart im Rahmen der amtlichen Lebensmittelüberwachung. Hierdurch wird auch in Zukunft dem vorbeugenden, gesundheitlichen Verbraucherschutz in hohem Maße Rechnung getragen.

## Quellen

[1] Koospal, *Mineralölanalytik in Lebensmitteln und Bedarfsgegenständen – ein zweijähriges Forschungsprojekt am CVUA Stuttgart*, 2019.

[2] *Empfehlung (EU) 2017/84 der Kommission vom 16. Januar 2017 Überwachung von Mineralölkohlenwasserstoffen in Lebensmitteln und Materialien und Gegenständen, die dazu bestimmt sind mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen.*

[3] Koospal, Richter, Kaiser, Lang, *Bunt bedruckte Muffinförmchen – ein Hingucker mit Beigeschmack*, 2018.

[4] *Länderarbeitsgemeinschaft Verbraucherschutz (LAV) Arbeitsgruppe ALB; Orientierungswerte für Mineralölkohlenwasserstoffe (MOH) in Lebensmitteln*, 2020.

[5] *EFSA 2012: EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain, Scientific Opinion on Mineral Oil Hydrocarbons in Food*, EFSA Journal, 10(6):2704, 2012.

[6] *BfR und Kantonales Labor Zürich, Kompendium, Messung von Mineralöl - Kohlenwasserstoffen in Lebensmitteln und Verpackungsmaterialien.*

[7] *Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaften, Deutsche Einheitsmethode zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen, Methode C-VI 22 aus dem Gesamtwerk mit 26. Aktualisierungslieferung*