

Wieviel Mineralöl ist in den Lebensmitteln tolerierbar? = How much food contamination with mineral oil must be tolerated?

Autor(en): **Grob, Konrad / Artho, Anna / Biedermann, M.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **83 (1992)**

Heft 1

PDF erstellt am: **29.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982250>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Konrad Grob, Anna Artho, M. Biedermann, Jnes Egli, M. Lanfranchi, A. Caramaschi, R. Etter und E. Romann, Kantonales Laboratorium Zürich

Wieviel Mineralöl ist in den Lebensmitteln tolerierbar?

How much Food Contamination with Mineral Oil Must Be Tolerated?

Einleitung

Wiederholt analysierten wir Speiseöle auf Mineralölrückstände, weil diese angeblich in Tanks für Heizöl oder andere Mineralölprodukte transportiert worden waren. Solche Proben rufen überall Empörung hervor und werden bei nachgewiesenem Tatbestand «selbstverständlich» vernichtet. Ob giftig oder nicht, das Lebensmittel gilt als verunreinigt und nicht mehr geniessbar. In diesem Fall stimmt Gesetzgebung und «Volksempfinden» überein. Falls die Konzentrationen der Ölrückstände trotzdem interessieren: In den letzten zwei derartigen Proben lagen sie bei 3 und 10 mg/kg (in den früheren Proben waren sie nicht messbar, da eine wesentlich weniger empfindliche Methode verwendet wurde).

Vor zwei Jahren stiessen wir zufällig auf mit Mineralölbestandteilen verunreinigte Haselnüsse: Im Gaschromatogramm waren vor allem im Bereich der Alkane C₁₅–C₂₀ viele kleine Peaks auf einem Buckel von unaufgelösten Isoalkanen («hump») zu sehen. In einigen, aber bei weitem nicht in allen Fällen waren darauf n-Alkane als prominente Peaks zu sehen. Stets sichtbar waren aber Pristan (2,6,10,14-Tetramethylpentadecan) und das um ein C-Atom verlängerte Phytan, jene verzweigten C₁₉- und C₂₀-Alkane, die als Marker für Erdöl gelten. Die Konzentrationen dieser Mineralölrückstände in den Nüssen lagen wesentlich über jenen des Heizöls im Speiseöl und lösten entsprechende Beunruhigung aus. Allerdings wurden bald in anderen Lebensmitteln noch sehr viel höhere Gehalte an Mineralölbestandteilen festgestellt. Das Maximum lag knapp unter 5%.

«Paraffinöle» (aromatenfreie Erdölfraktionen) gelten verbreitet als untoxisch. Allerdings herrscht diesbezüglich keine Einigkeit. In England wird sogar ein Verbot von Mineralölprodukten in Lebensmitteln in Erwägung gezogen. Bei der EG liegt ein Entwurf über eine Beschränkung der Abgabe von Kohlenwasserstoffen aus Verpackungsmaterialien vor (1), mit dem die Migration von Kohlenwasserstoffen aus Verpackungsmaterialien stark eingeschränkt werden soll. Die WHO

äussert Bedenken zu Mineralölprodukten in Lebensmitteln, gelangte aber bisher zu keiner Stellungnahme, weil die Mineralöle zu wenig genau spezifiziert seien (2). Jedenfalls stellen Mineralölrückstände in Lebensmitteln in den meisten Fällen eine Verunreinigung dar, welche vermieden werden sollte.

Für die Beurteilung von Verunreinigungen steckt viel in der Terminologie. Natürlich verwendet in der Lebensmittelindustrie niemand den Ausdruck «fraktioniertes Erdöl», sondern eher z. B. «Oberflächenbehandlungsmittel». Was ist Beschönigung und wo beginnt die «reisserische Aufmachung»? Wir bleiben beim Ausdruck «Mineralölprodukt», wo immer das Material ohne wesentliche chemische Umwandlung aus dem Erdöl gewonnen wird. Natürlich unterscheidet sich ein fraktioniertes und hydriertes Erdöl (was häufig für lebensmitteltauglich gehalten wird) von einem nur destillativ aus Erdöl erzeugten Produkt, das typischerweise 10–25% Aromaten enthält. Dieser Unterschied verliert allerdings an Bedeutung, wenn Verunreinigung und nicht Toxikologie als Bedenken angeführt wird.

Diese Arbeit soll einen Überblick geben über Lebensmittel, in denen wir hohe Gehalte an Mineralölprodukten fanden. Eine genaue Beschreibung der Methodik sowie eine eingehendere Darstellung der Resultate wurde verschiedentlich anderswo veröffentlicht.

Methodik

Die empfindliche Analyse von Mineralölprodukten wird dadurch erschwert, dass Mineralöle aus einer sehr grossen Anzahl von Komponenten bestehen und nicht als homogene Gruppe detektiert werden können (3). In der Flüssigchromatographie werden sie zwar als Gruppe abgetrennt, sind aber nicht quantifizierbar. Umgekehrt in der Gaschromatographie (GC): Mineralöle sind via Flammenionisationsdetektor (FID) problemlos quantifizierbar, aber sie lassen sich kaum von anderen Probenkomponenten abtrennen, da sie über einen Temperaturbereich von leicht über 100° eluiert werden. Allerdings ist es wegen der mässigen Empfindlichkeit des FIDs und der breiten Verteilung der Komponenten im Chromatogramm schwierig, eine Nachweisgrenze von 1 mg/kg zu erreichen (was bei anderen Verunreinigungen bereits einer hohen Konzentration entspricht).

In dieser Situation bietet sich die Kombination von selektiver Vortrennung mittels Flüssigchromatographie und Detektion durch GC an. Die Vortrennung muss Gewähr bieten, dass keine Materialien in die GC gelangen, welche Mineralöl vortäuschen könnten. Dafür ist die HPLC (LC) auf Kieselgel geeignet. Die Schwäche dieser Technik ist jedoch die beschränkte Kapazität der Säulen: Um genügend GC-FID-Empfindlichkeit zu erzeugen, müssen grosse Mengen von extrahiertem Material (meist Fett) in die LC eingespritzt werden. Tatsächlich wird in einem stark fetthaltigen Lebensmittel eine Nachweisempfindlichkeit von 1 mg/kg nur dann erreicht, wenn die Kapazität einer 5-mm-ID-LC-Säule (4) ausgenützt und die ganze Fraktion der Kohlenwasserstoffe in die GC übertragen wird.

Die on-line gekoppelte LC-GC (5) drängt sich für diese Analyse auf, weil sie die LC-Fraktion der Kohlenwasserstoffe vollständig in die GC überführt, aber auch weil sie die Verunreinigung der Probe durch im Labor verbreitet vorkommende Mineralölprodukte weitgehend ausschliesst. Schliesslich ist sie wegen des geringen Arbeitsaufwandes für Routineuntersuchungen bestens geeignet: Die Proben wurden in Pentan oder Hexan eingelegt oder darin aufgelöst; die zentrifugierten Extrakte wurden über einen Autosampler automatisch analysiert (6, 7).

Lebensmittelverunreinigung durch Jute- und Sisalsäcke

Jute- und Sisalsäcke

Eine Reihe von Lebensmitteln wird in Jute- oder Sisalsäcken in die Schweiz importiert und darin gelagert: Kaffee, Kakaobohnen, Haselnüsse, Mandeln sowie ein Teil des Reises. Jute- und Sisalfasern werden mit einem «Batching Oil» eingewalkt, bevor sie versponnen werden können. Im Falle der Jutefasern wird dazu eine rohe Mineralölfraction eingesetzt, die mit einer Alkanverteilung von ca. C₁₅ bis C₂₅ ungefähr einem Heizöl mittel entspricht (6). Das Öl wird als Emulsion so aufgetragen, dass schliesslich ca. 7% Öl auf den Fasern verbleibt. Davon dampfen ca. 2% ab, bevor die Säcke benützt werden. Nach der Verwendung der Säcke (sie werden nur für einen einzigen Transport eingesetzt) findet man noch 2–4% Batching Oil auf dem Gewebe. Da die Säcke ein Gewicht von 750–1500 g aufweisen, entsprechen 5% einer Menge von ca. 50 g Öl.

Ein typisches Batching-Öl für Jute wurde auf die enthaltenen Aromaten untersucht (8). Die Summe aller Aromaten entsprach 23% des Öls. Das Öl enthielt 7,5% alkylierte Benzole, 8% Naphthaline, 2% Fluorene, 3% Dibenzthiophene, 2% Anthracene und Phenanthrene, 1% Fluoranthene und Pyrene, 0,06% Chrysene sowie 60 mg/kg Benzpyrene, wobei die Konzentration des unalkylierten Benzo(a)pyrens 0,5 mg/kg unterschritt. Über 99% der Aromaten waren alkyliert.

Auf Sisalsäcken haben wir stark unterschiedliche Batching-Öle gefunden (9). Einige Säcke enthielten Öle der gleichen Art und in ähnlicher Konzentration, wie wir sie auf Jutesäcken fanden. Andere aber waren mit Wachs (kristallisiertes Mineralöl) behandelt, wobei die Konzentrationen auf den Säcken ca. 10mal niedriger waren; die Aromatengehalte der Wachse sind allgemein tief. Ein dritter Typ von Säcken enthielt höhere Konzentrationen von Ölen ähnlich jener, welche auch als Schmier- oder Hydrauliköle Verwendung finden. In diesem Falle war die Konzentration der Aromaten ca. 10mal tiefer als in einer entsprechenden rohen Mineralölfraction, was wiederum auf die Verwendung von etwas höherwertigeren Ölen hinweist. Schliesslich fanden wir Säcke mit nur einigen 100 mg/kg einer scheinbar rohen Mineralölfraction, was die Frage offen lässt, ob tatsächlich soviel weniger Batching-Öl eingesetzt wurde oder aber ein Öl nicht mineralischer Art (das Mineralöl also nur eine Verunreinigung darstellt).

Verunreinigung von Nüssen

Vom Batching-Öl werden in den Lebensmitteln vor allem die flüchtigsten Bestandteile gefunden, wohl weil die Übertragung weitgehend über die Gasphase erfolgt. Daneben wird aber im Gaschromatogramm immer ein breites Band von höher siedenden Komponenten, vorwiegend von Isoalkanen gefunden. Das Beispiel der Haselnüsse in Abbildung 1 ist dafür typisch: Die Verunreinigung besteht vor allem aus Verbindungen, welche zwischen den n-Alkanen C₁₄ und C₂₂ eluiert wurden. Sie bilden einen Hügel unvollständig getrennter Isoalkane mit Peaks von n-Alkanen darauf (in gewissen Proben sind die n-Alkane weitgehend verschwunden, wohl durch mikrobiellen Abbau). An diesen Signalhaufen schliesst ein «Sockel» von höher siedendem Material an, der leicht übersehen wird, wenn darauf keine scharfen Peaks sitzen, und der genaue Verlauf der Basislinie nicht bekannt ist. In diesem Falle betrug die Konzentration der Mineralölbestandteile 22 mg/kg.

In den vergangenen drei Jahren wurden viele hundert Proben von Haselnüssen analysiert. Die meisten enthielten 10–80 mg/kg Mineralölrückstände. Einige wenige Proben enthielten über 100 mg/kg, mit einem Maximum von 500 mg/kg. Die Rückstände waren etwa fünfmal höher am Sackrand als im Sackzentrum.

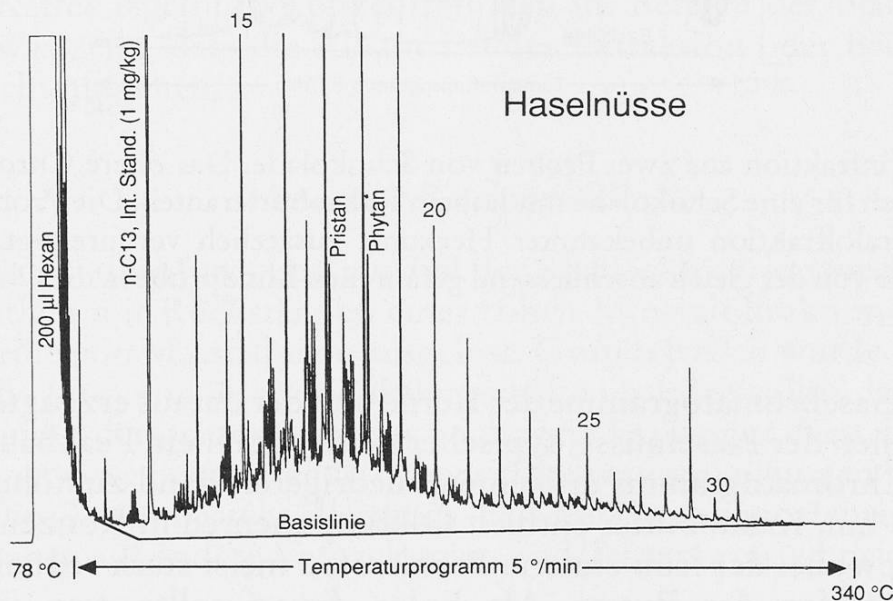


Abb. 1. LC-GC-FID-Chromatogramm der Paraffine aus einer Haselnussprobe mit einer durchschnittlichen Belastung von Mineralölrückständen (22 mg/kg). 15, 20, 25, 30: n-Alkane entsprechender Anzahl Kohlenstoffatome

Kakaoprodukte

Kakaobohnen werden fast ausschliesslich in Sisal- oder Jutesäcken importiert und häufig über viel längere Zeiten darin gelagert als Haselnüsse. Die Schalen und Kerne von Kakaobohnen wurden getrennt analysiert. Die (normalerweise nicht verwendeten) Schalen enthielten meistens rund 100–150 mg/kg Rückstände von Batching-Öl, mit einem Maximum bei 1300 mg/kg, die Kerne jedoch nur

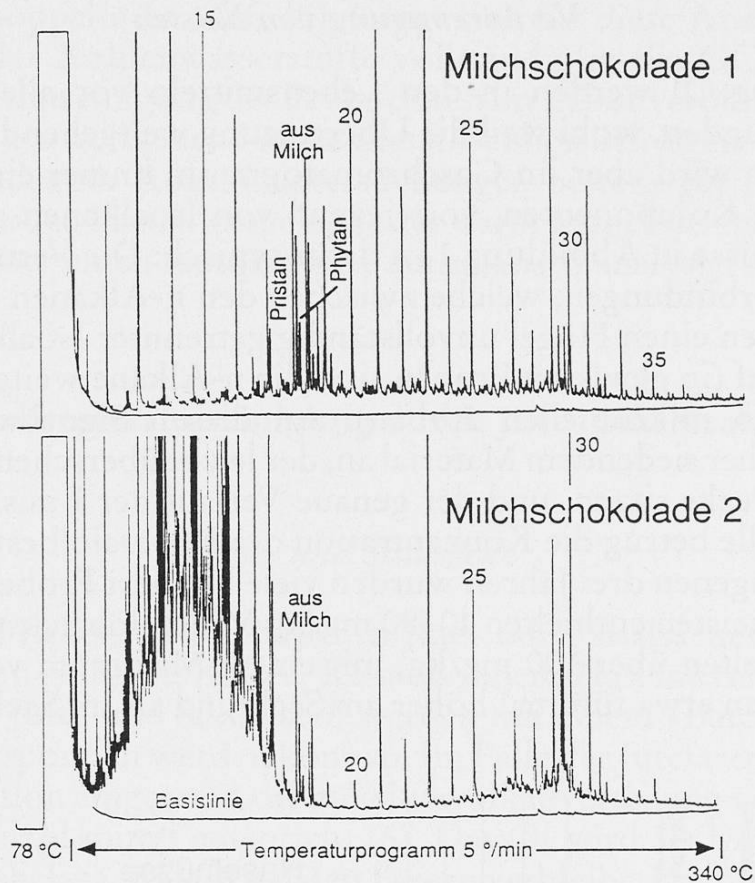


Abb. 2. Paraffinfraktion aus zwei Proben von Schokolade. Das obere Chromatogramm ist typisch für eine Schokolade mit hohem Kakaobutteranteil. Die Probe 2 ist mit einer Mineralölfraction unbekannter Herkunft zusätzlich verunreinigt. Die Basislinie wurde von der gleich anschliessend gefahrenen Blindprobe in die Chromatogramme kopiert

5–30 mg/kg. Gaschromatogramme der Kerne und der daraus erzeugten Kakaomassen glichen jenen der Haselnüsse, typischerweise mit einem Peakhaufen im frühen Bereich des Chromatogramms und einem niedrigeren Band zu höheren Elutionstemperaturen hin. Kakaobutter enthielt Ölkomponenten in Konzentrationen von 15–50 mg/kg, wobei der früh eluierte Peakhaufen meist stark reduziert war, wohl durch Ausdämpfen der Butter. Als Folge davon sollte man in Schokolade 5–20 mg/kg Mineralöl erwarten. Tatsächlich wurden meistens Werte zwischen 10 und 40 mg/kg gefunden.

Die Milchsokolade 1 in Abbildung 2 zeigt eine Verunreinigung, die als typisch für die Mehrzahl der analysierten ca. 80 Schokoladeproben gelten darf. Der Gehalt an Mineralölkomponenten betrug 17 mg/kg, lag also im unteren Bereich des Durchschnitts. Viele der prominenten Peaks sind natürlichen Kohlenwasserstoffen zuzuordnen: Die Peakgruppe um C₁₈ schliesst Neophytadien ein und stammt aus der Milch (mit Ausnahme des Phytans). Die meisten der folgenden n-Alkane stammen natürlicherweise aus den Kakaobohnen: n-C₂₃ ist das dominierende Alkan aus fermentierten Bohnen, begleitet vor allem von einigen ungeradzahligem n-Alkanen. Die früh eluierten n-Alkane sowie ein gewisser Sockel der späteren

n-Alkane gehören aber einem Mineralöl an. Die Hauptmenge des Öls wird allerdings wiederum nur erkannt, wenn mittels unterlegten Blindchromatogrammen der genaue Verlauf der Basislinie festgelegt wird. Das Band von unaufgelösten Isoalkanen ist typisch für die durch Kakaobutter eingeschleppte Verunreinigung. Viele Chromatogramme von Schokoladen zeigen einen grösseren Peakhaufen im früh eluierten Bereich, sind also ähnlicher jenem der Haselnüsse in Abbildung 1. Das Mengenverhältnis von Kakaobutter und Kakaomasse spielt dabei eine Rolle.

Kakaopulver und daraus hergestellte Getränkpulver enthielten 10–135 mg/kg Mineralölrückstände. Ein typisches Chromatogramm wurde in (10) gezeigt. Die gefundenen Konzentrationen erscheinen merkwürdig hoch, wenn man in Betracht zieht, dass die Rückstände der Batching-Öle aus den Kakaobohnen vorwiegend mit der Fettphase (Kakaobutter) weitergezogen werden.

Kaffee, Reis

Geröstete Kaffeebohnen sowie in Jutesäcken transportierter Reis enthielten rund 100 mg/kg Ölrückstände. Typische Chromatogramme für Kaffee und Reis, charakterisiert durch Peakhaufen im Bereich von C₁₄–C₂₄, wurden in (6) gezeigt. Im löslichen Kaffee lagen die Konzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze (1–2 mg/kg), was zeigt, dass die Alkane bei der Extraktion oder beim Aufsetzen des Kaffees nicht mitgehen.

Neuartige Batching-Öle

Die Erkenntnis, dass Jute- und ein Teil der Sisalsäcke darin verpackte Lebensmittel beträchtlich mit Rückständen einer rohen Mineralölfraction belasten, hat bereits eine Reihe von Massnahmen ausgelöst. Grundsätzlich wurde davon ausgegangen, dass die Jute- und Sisalproduktion erhalten werden sollte, da solche Säcke für gewisse Länder der dritten Welt das wichtigste Exportgut darstellen. Entsprechend werden gewisse resultierende Lebensmittelverunreinigungen bis auf weiteres toleriert. Die Gefahr besteht allerdings, dass die Grossimporteure das Problem durch Ausweichen auf andere Verpackungs- und Transportarten rasch lösen wollen.

Ausgehend von der schweizerischen Schokoladenindustrie und einer schweizerischen Jutesackhandelsfirma wurde intensiv nach Ersatzprodukten für das mineralische Batching-Öl gesucht. Bereits für die Ernte 1991 von Haselnüssen kommen Zehntausende von Säcken zum Einsatz, welche mit einem teilweise sulfonierten Pflanzenöl behandelt sind. Auf derartigen Säcken ist etwa 100mal weniger Mineralöl zu finden, wobei die verbleibenden Rückstände nicht vom Batching-Öl, sondern von anderen Quellen in der Faserverarbeitung stammen. Diese schnelle Umstellung wurde möglich, weil der Einkauf von Nüssen in Italien und in der Türkei durch direkte Kontrakte zustande kommt, damit also direkt Einfluss auf das verwendete Verpackungsmaterial ausgeübt werden konnte. Es werden aber noch einige Jahre vergehen, bis das mineralische Batching-Öl auch für die Kakao- und

Kaffeesäcke ersetzt wird, da der Handel dieser Produkte weniger direkt verläuft, und eine Umstellung der insgesamt enormen Produktion von Jutesäcken (einige hundert Millionen Stück pro Jahr) längere Zeit benötigt.

Andere Verpackungsmaterialien

Aber auch andere Verpackungsmaterialien enthalten beträchtliche Mengen von Mineralölprodukten (11). Karton, der mit Lebensmitteln in Kontakt kommt, wird normalerweise mit Mineralölprodukten, häufig mit einem Paraffinwachs (kristallisiertes Mineralöl), wasserabstossend gemacht. In Kartonschachteln schwankten die typischen Gehalte zwischen 500 und 1500 mg/kg, in den Foodtainers (Schalen z.B. für Äpfel, Peperoni oder verpacktes Fleisch) zwischen 0,1 und 2%. Im Fett eines rohen Fleischstückes, das direkt in eine derartige Schale gelegt war, wurden weniger als 1 mg/kg Wachsrückstände festgestellt. Dagegen enthielten alle direkt in Karton verpackten Reisproben rund 50 ppm Mineralölkomponenten im Bereich der Alkane C₁₅-C₂₀.

Abbildung 3 zeigt die Kohlenwasserstoffe aus Reis, der in einer Kartonschachtel verpackt war. Der Reis stand nie in Kontakt mit Jutesäcken, so dass die Imprägnierung des Kartons als wahrscheinliche Quelle der Verunreinigung angesehen werden muss. Das Chromatogramm zeigt einen breiten Peakhaufen von C₁₃ bis C₂₅, der einer nicht kristallisierten Mineralölfraktion zugehört. Die dominierenden Peaks zwischen den n-Alkanen C₂₅ und C₃₃ sind auch im nicht kontaminierten Reis zu sehen. Die Konzentration der Mineralölkomponenten betrug 60 mg/kg. Diese Verunreinigung ist also in der Menge mit jener vergleichbar, die durch Jute- und Sisalsäcke verursacht wird.

Polyethylen- und Polypropylenfolien enthalten normalerweise 0,1-1% flüchtige Kohlenwasserstoffe, lösliche Oligomere und/oder Mineralölprodukte. Allerdings ist das Gesamtgewicht der Folie meistens niedrig und die mögliche Abgabe

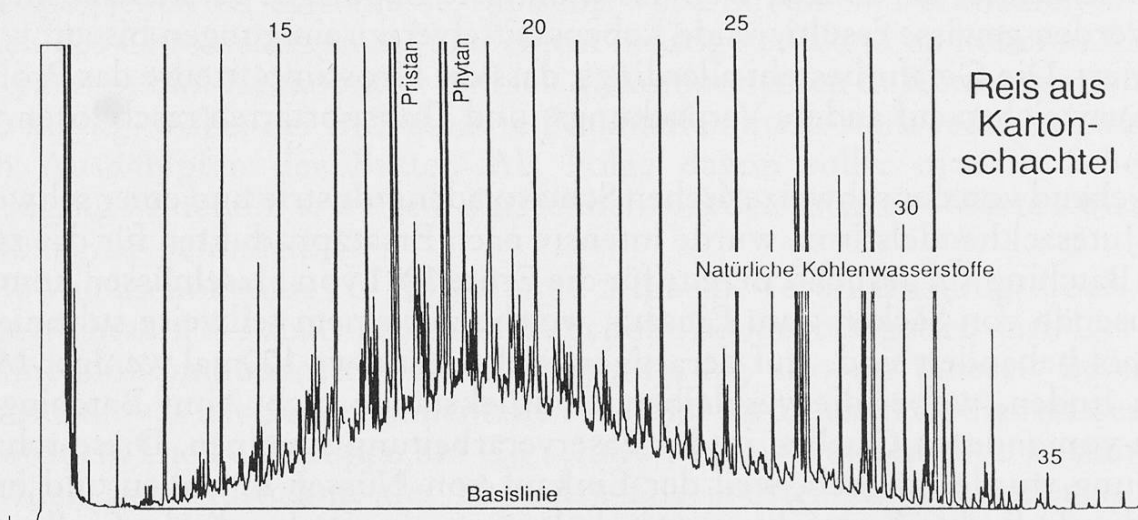


Abb. 3. Paraffinfraktion aus Reis, der direkt (ohne Papiersack) in einer Kartonschachtel verpackt war

ans verpackte Lebensmittel damit vergleichsweise gering. Die stärkste Verunreinigung wurde bei vakuumverpackten Produkten erwartet, weil entsprechende Folien relativ dick sind und in intensivstem Kontakt zum Lebensmittel stehen. In der obersten 5-mm-Schicht von vakuumverpacktem Käse wurden 4 mg/kg flüchtige Kohlenwasserstoffe aus einer Polyethylenfolie mit 830 mg/kg solchen Materials gefunden. In der exponierten Salamischeibe in einer Folie mit 0,17% Mineralölmaterial wurden 35 mg/kg Rückstände festgestellt (11).

Wachspapier und -karton

Die stärksten Verunreinigungen mit Mineralölkomponenten aus Verpackungsmaterialien gingen von Wachspapieren und wachsbeschichtetem Karton aus. Wachspapiere, wie sie noch immer häufig zur Verpackung von Käse und Fleisch verwendet werden, enthalten ca. 25% Paraffin, entsprechend ca. 50–100 mg/dm². Paraffine bestehen aus Mineralölkristallisaten, d. h. enthalten fast nur n-Alkane.

Die Übertragung der Paraffine von Wachspapieren auf das Lebensmittel ist stark temperaturabhängig: Nach Lagerung im Kühlschrank fanden wir in einer mit dem Wachspapier direkt in Kontakt stehenden Scheibe Salami knapp 100 mg/kg Mineralölmaterial. Bei Temperaturen um 25 °C wird das Salamifett aber ziemlich flüssig, und bis zu 75% des Wachses wurden übertragen. Damit erreichten die Wachskonzentrationen in der exponierten Salamischeibe mehrere Promille. Typische Chromatogramme wurden in (7) und (11) gezeigt.

Starke Verunreinigung wurde auch bei Bonbons, insbesondere bei Weichcaramels, festgestellt. Diese werden z. T. warm im Wachspapier geformt, womit ebenfalls Konzentrationen im Bereich einiger Promille erreicht wurden (11).

Honig wird teilweise in Bechern aus Wachskarton angeboten. Im vermischten Inhalt wurden etwa 20 mg/kg Paraffine gemessen. In einer 5-mm-Schicht entlang der Wand lag die Konzentration aber bei 300 mg/kg, wobei mit dem Messer zusätzliches Paraffin von der Wand gekratzt werden kann (11).

Interessant war die Beobachtung, dass direkt in Paraffin gehüllter Käse (z. B. Edamer) nur relativ wenig Kohlenwasserstoffe aufnimmt. In der äussersten 5-mm-Schicht von 8 Proben verschiedener Käsesorten schwankten die Konzentrationen zwischen 3 und 25 mg/kg und fielen in der folgenden 5-mm-Schicht bereits unter die Nachweisgrenze (11).

Schmier- und Trennmittel

In der Lebensmittelindustrie werden verbreitet Schmier- und Trennmittel eingesetzt. Geschmiert werden beispielsweise Kolben, welche Lebensmittel ansaugen und austossen. Damit das Produkt nicht zwischen die bewegten Teile dringt, wird zuweilen auch unter Druck geschmiert, d. h. es fliesst eher Schmiermittel ins Produkt als Produkt in den Zwischenraum zwischen Kolben und Zylinder.

In sehr viel grösseren Mengen werden Öle und Wachse als Trennmittel eingesetzt, um das Kleben von pastösen oder zähflüssigen Lebensmitteln an Geräteoberflächen zu verhindern; derartige Öle werden auch per Tanklastwagen angeliefert

und gehen schliesslich weitgehend in die Lebensmittel über. Grosse Mengen werden als Backtrennmittel verwendet, damit das Backgut nicht in der Backform, auf dem Band oder am Rost kleben bleibt. Ähnlich wird bei der Produktion von Zuckerwaren geschmiert, damit der Zucker nicht klebt. Teig wird mit Geräten portioniert, die ständig geschmiert werden müssen.

In einem Kleingebäck wurden 2% eines wohl als Backtrennmittel verwendeten Mineralöls gefunden. In einem Brot enthielt die Kruste an der Aufliegefläche 330 mg/kg Öl (Schicht von 1 cm Dicke), während die obere Kruste sowie das Zentrum des Brotes davon frei waren. Derartige Befunde sind aber die Ausnahme, da mineralische Backtrennmittel heute nur noch selten eingesetzt werden; sie sind meistens durch mehr oder weniger natürliche Triglycerid- oder Wachsestergemische ersetzt worden. Mineralölprodukte findet man allerdings häufig in Zuckerwaren. In vielen Bonbons fanden wir 1000–1500 mg/kg von Ölen, deren LC-GC-FID-Chromatogramme in (7) und (12) gezeigt wurden. Sie bestanden aus einer eng geschnittenen Fraktion von Isoalkanen (C_{20-26}), ähnlich den Mineralölen, welche die Grundsubstanz vieler Schmier- und Hydrauliköle bilden. In einigen Fällen befanden sich die Öle vorwiegend auf der Oberfläche, meistens jedoch verteilt über die ganze Bonbonmasse.

Abbildung 4 zeigt die Paraffine aus einem Schleckstengel, vermutlich bestehend aus zwei verschiedenen Mineralölprodukten: einem Trennöl bestehend aus Isoalkanen C_{18-32} sowie einem Wachs vorwiegend aus n-Alkanen C_{27} bis über C_{45} . Die Gesamtkonzentration betrug 3500 mg/kg. Die Verpackung des Schleckstengels bestand nicht aus Wachspapier, kommt also als Quelle des wachsartigen Produkts nicht in Frage.

Die grössten Konzentrationen von Mineralölen wurden jedoch in Kaugummi gefunden. In den 8 analysierten Proben schwankten die Gehalte zwischen 2000 und

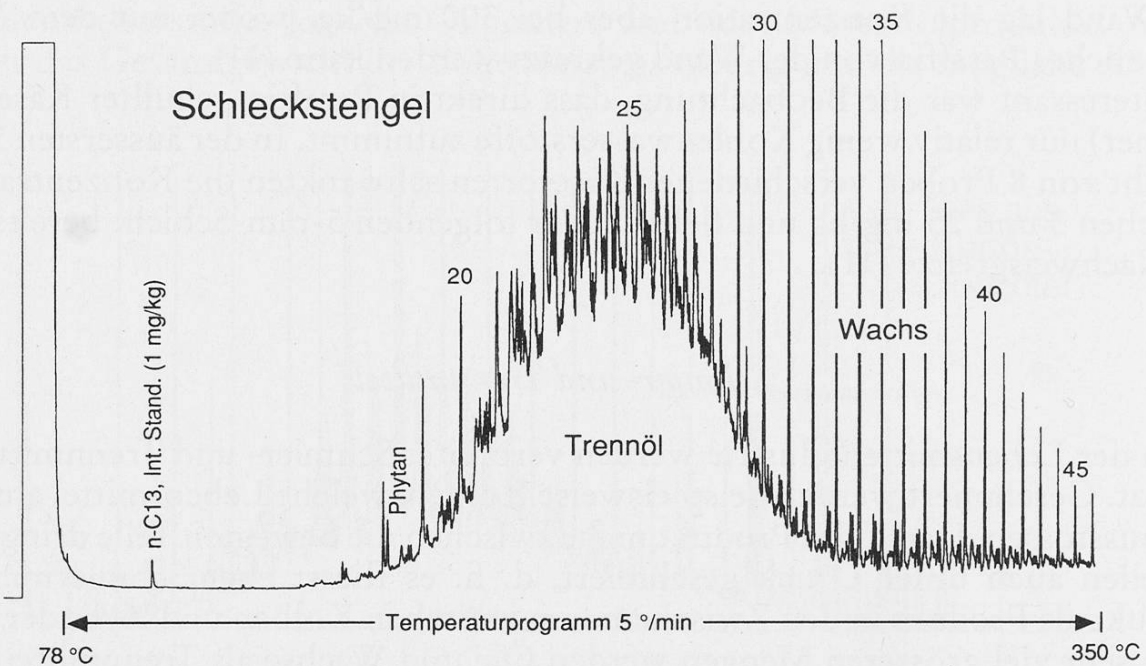


Abb. 4. Schleckstengel verunreinigt durch wahrscheinlich zwei Mineralölprodukte, ein Trennöl (ca. 3400 mg/kg) sowie ein Wachs (ca. 100 mg/kg)

45 000 mg/kg. Abbildung 5 zeigt die Paraffine aus einem Kaugummi mit 2,2% Mineralölgehalt. In einem Versuch zeigte es sich, dass beim Kauen die Paraffine kaum extrahiert werden. Hingegen verschlucken gerade Kinder Kaugummis relativ häufig.

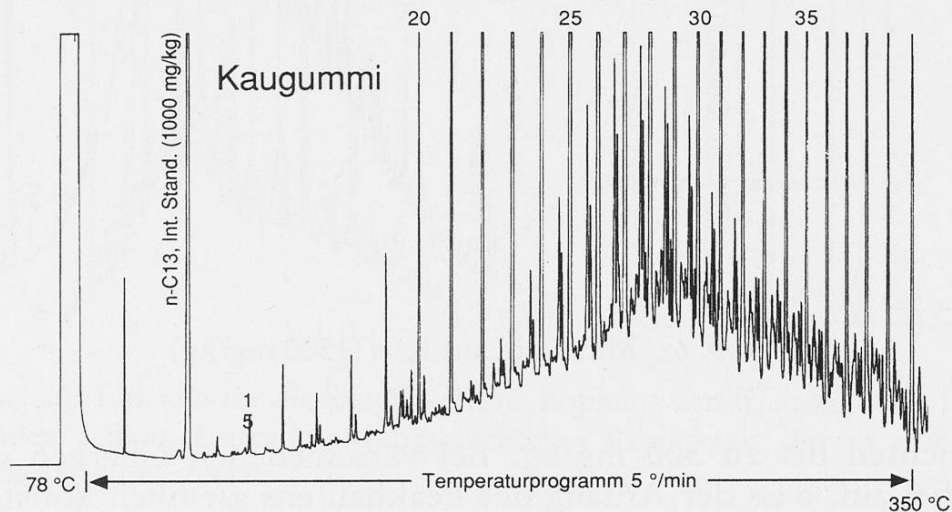


Abb. 5. Paraffin in einem Kaugummi

Mineralölverunreinigungen aus weiteren Quellen

Reis

Bis vor kurzem wurde in der Schweiz geschliffener Reis geölt, was mit dem Aussehen des Produktes, aber auch mit der Staubentwicklung bei der Verarbeitung begründet wurde. Die gemessenen Ölkonzentrationen lagen zwischen 450 und 2000 mg/kg, was auf ein Kilogramm Reis immerhin bis zu 2 g Öl ausmacht. Die Ölung von Reis wurde 1990 in der Schweiz gestoppt, wird im umliegenden Ausland aber teilweise noch praktiziert.

Abbildung 6 zeigt ein aus Reis extrahiertes Öl. Die Konzentration betrug 1500 mg/kg. Das Öl bestand fast ausschliesslich aus Isoalkanen, wahrscheinlich um bei hohem Siedepunkt dünnflüssige Eigenschaften zu erzielen.

Rückstände in pulverförmigen Lebensmitteln

Eine noch nicht befriedigend abgeklärte Verunreinigung wurde in vielen Produkten gefunden, welche durch Papiersäcke geschützt in Kartonschachteln verpackt waren, z. B. in pulverförmigen Lebensmitteln wie Flocken für die Saugflasche oder Kakaopulver, aber auch in Corn Flakes oder Meringues. Sie bestand aus einem Kohlenwasserstoffgemisch von C₁₅–C₂₀ und glich der Verunreinigung durch Jutesäcke oder Kartonschachteln, wobei das spät eluierte Band fehlte. Die Konzentra-

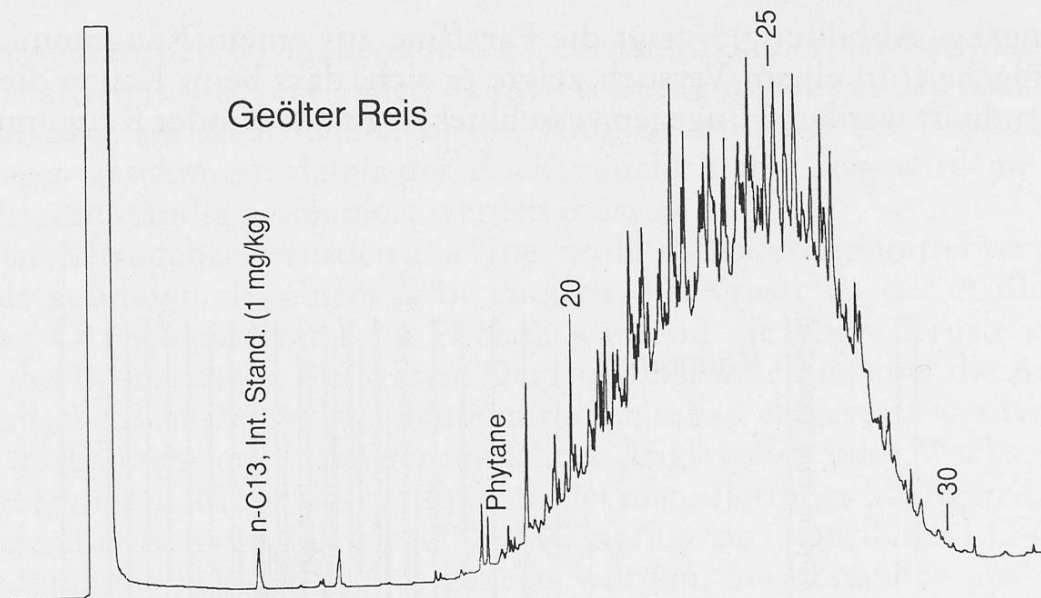


Abb. 6. Mineralöl aus Reis (1500 mg/kg)

tionen erreichten bis zu 300 mg/kg. Bei verschiedenen Chargen des gleichen Produktes fiel auf, dass der Anfang des Peakhaufens ziemlich konstant war, das höher siedende Ende aber leicht um 3 Kohlenstoffatome variierte, was darauf hinweist, dass das Gemisch über die Gasphase übertragen wurde. Auffällig war auch, dass Produkte in Papiersäcken, nicht aber jene in aluminiumbeschichteten Säcken, verunreinigt waren. Die Herkunft dieser Mineralölkomponenten ist nicht gesichert, könnte aber mit dem Kleber zusammenhängen, der zum Verschliessen der Verpackung Verwendung fand.

Für die Verpackung von Lebensmitteln verwendete Kleber bestehen häufig aus hochschmelzenden Paraffinen, die heiss aufgetragen werden und beim Abkühlen schnell fest werden («Hotmelt»). Die Paraffine reichen von etwa C_{17} bis weit über C_{40} hinaus. Da die Temperaturen des aufgetragenen Klebers hoch sind, verdampft ein flüchtiger Anteil und gelangt auch durch einen Papiersack (nicht aber via aluminiumbeschichtete Säcke) ins abgepackte Lebensmittel.

In (7) wurde ein Chromatogramm von Paraffinen aus 7-Korn-Flocken gezeigt. Abbildung 7 stammt von Flocken für Babyschoppen eines anderen Produzenten, doch die Verunreinigung ist weitgehend die gleiche.

Mit Wachs an Alufolie geklebtes Papier

Paraffine werden auch dazu verwendet, Papier an Alufolien zu kleben. In Pralinés fanden wir 30–100 mg/kg von hochsiedendem Paraffin (Wachs, vor allem bestehend aus n-Alkanen), die von einer solchen papierbeschichteten Alufolie stammten (11).

Schokolade

Die Liste der Quellen von Mineralölverunreinigungen ist wohl noch bei weitem nicht vollständig. So scheint Schokolade ein Produkt zu sein, das mit vielerlei

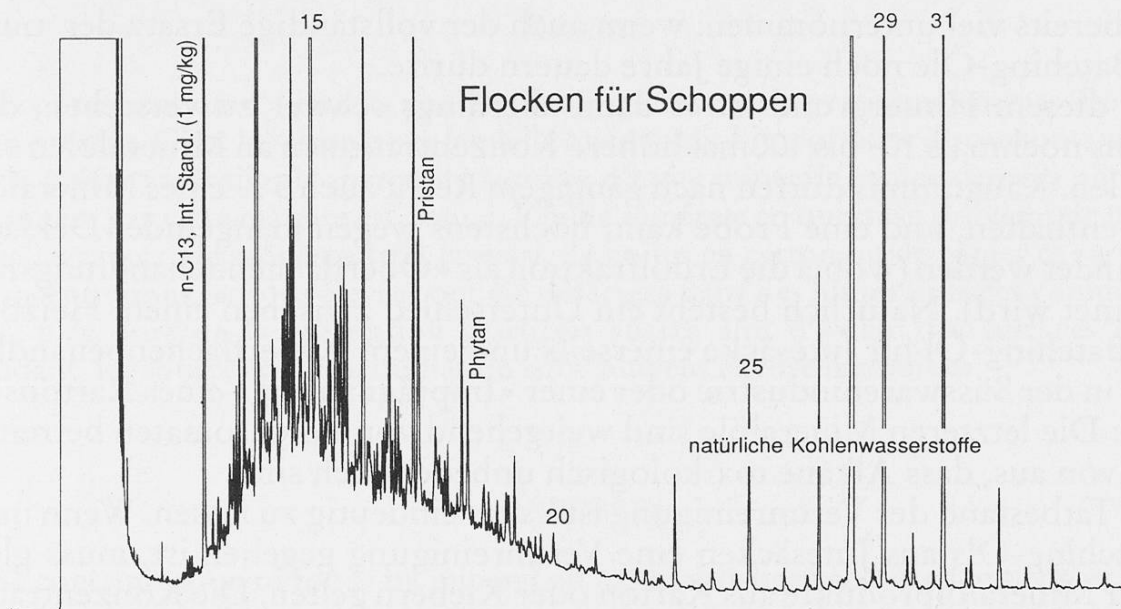


Abb. 7. Alkane aus Flocken für die Saugflasche (Schoppen) von Kleinkindern. Die Flocken befanden sich in einem plastikbeschichteten Papiersack, der in einer geklebten Kartonschachtel steckte

Mineralölprodukten belastet sein kann. Rückstände aus den Jute- und Sisalsäcken in den Kakaobohnen und Nüssen sind in allen Schokoladen zu finden, sollten aber Konzentrationen von 30 mg/kg nicht überschreiten (siehe oben). In Wirklichkeit wurden aber häufig Konzentrationen von 50–270 mg/kg gefunden. Wir nehmen an, dass diese erhöhten Konzentrationen auf verschiedene weitere Quellen von Verunreinigungen zurückzuführen sind.

Speiseöle

In Speiseölen wurde bis zu 1000 mg/kg Mineralöl gefunden. In zwei Proben befanden sich Öle einer Zusammensetzung ähnlich wie Heiz- oder Dieselöl, bei drei anderen Speiseölen war die Verunreinigung weitgehend frei von n-Alkanen und glich deswegen Trenn- oder Schmieröl.

Schlussfolgerungen

Wie eingangs erwähnt, muss ein Salatöl, das in einem Heizöltankwagen transportiert wurde, vernichtet werden, auch wenn die Verunreinigung kaum 10 mg/kg erreicht. Der Verursacher wird hart bestraft, nicht weil solches Salatöl giftig wäre, sondern weil es verunreinigt ist. An dieser Regelung soll nicht gekratzt werden.

Die Rückstände von Batching-Ölen aus Jute- und Sisalsäcken erreichen gegen 10mal höhere Konzentrationen. Auch sie werden überall als Verunreinigung betrachtet, welche möglichst schnell eliminiert werden soll – allerdings ohne dabei die Jute- und Sisalindustrie in der dritten Welt zu zerstören. In dieser Angelegenheit

wurde bereits viel unternommen, wenn auch der vollständige Ersatz der mineralischen Batching-Öle noch einige Jahre dauern dürfte.

Auf diesem Hintergrund ist es dann allerdings schwer zu verstehen, dass in Bonbons nochmals 10- bis 100mal höhere Konzentrationen an Mineralölen erlaubt sein sollen. Kaugummis dürfen nach gängigem Recht auch 5% eines Mineralölproduktes enthalten, und eine Probe kann höchstens wegen mangelnder Deklaration beanstandet werden (wobei die Erdölfraction als «Oberflächenbehandlungsmittel» bezeichnet wird). Natürlich besteht ein Unterschied zwischen einem Heizöl oder einem Batching-Öl für Jutesäcke einerseits und einem «Oberflächenbehandlungsmittel» in der Süßwarenindustrie oder einer «Imprägnierung» eines Kartons andererseits: Die letzteren Mineralöle sind weitgehend von Polyaromaten befreit. Man geht davon aus, dass Alkane toxikologisch unbedenklich sind.

Der Tatbestand der Verunreinigung ist kaum eindeutig zu fassen. Wenn im Falle des Batching-Öls aus Jutesäcken eine Verunreinigung gegeben ist, muss gleiches auch für Mineralölprodukte aus Karton oder Klebern gelten. Die Konzentrationen dieser Rückstände in Lebensmitteln sind vergleichbar. Im Falle von Wachspapieren oder -karton sind sie sogar häufig 10- bis 100mal höher. Wenn in der Produktion ein Schmieröl von einem Lager auf ein Lebensmittel heruntertropft, wird das als Verunreinigung gewertet. Gilt das auch für ein Schmiermittel, das kontinuierlich von einem bewegten Kolben ins Produkt übertragen wird? Auch dann, wenn der Maschinist seine Aufgabe gewissenhaft ausführt und als Schmiermittel in der Apotheke Medizinalvaseline besorgt?

Und wenn schliesslich ein Mineralöl praktisch gleicher Zusammensetzung als Trennöl auf Oberflächen geschichtet wird, die mit dem Lebensmittel in direktem Kontakt stehen? Sind das noch immer Verunreinigungen oder sind das nun «Produktionshilfsmittel», wofür weder Mengen- noch Konzentrationsbeschränkungen bestehen? Deren Einsatz ist überhaupt nicht geregelt.

Geht man davon aus, dass ein durchschnittlicher Konsument z. B. mineralöhlaltige Schokolade, Salamischeiben oder Babynährmittel ablehnt, muss man den Ersatz von Mineralölen in Verpackungen und Trennölen sowie eine Begrenzung der gedulteten Verunreinigung fordern.

Zusammenfassung

Mineralölverunreinigungen in Lebensmitteln wurden bisher kaum analysiert; ihre weite Verbreitung blieb deswegen unbemerkt. Eine Übersicht wird gegeben über identifizierte Quellen solchen Mineralöls sowie über die damit verunreinigten Lebensmittel. Mineralölkomponenten werden von Verpackungsmaterialien übertragen, z. B. von Jute- und Sisalsäcken, aber auch von Kartonschachteln sowie von Wachspapier und -karton. Die grössten Konzentrationen wurden von Ölen erreicht, welche als Trennmittel verwendet werden. Diese werden z. B. in der Herstellung von Zuckerwaren benützt, um Kleben an Oberflächen zu verhindern. In vielen Fällen sind aber die Quellen der Verunreinigung noch unbekannt.

Résumé

La contamination d'aliments par de l'huile minérale n'a pratiquement pas été analysée jusqu'à présent. C'est la raison pour laquelle on ignorait l'importance de ces contaminations. Dans le présent travail, un aperçu de sources d'huile minérale et des denrées alimentaires contaminées par cette matière est donné. L'huile minérale en question provient de matériaux d'emballage, p.ex. de sacs en jute et en sisal, de boîtes en carton ou de papier et carton cirés. Les concentrations les plus élevées ont été détectées dans des huiles utilisées comme antiadhérent, p.ex. lors de la fabrication d'articles sucrés afin d'éviter des surfaces collantes. Cependant, les sources de contamination sont souvent encore inconnues.

Summary

The contamination of foods by mineral oil has hardly been analyzed in the past, which is the reason why its wide spread occurrence was not detected. A survey is given on identified sources of mineral oil material as well as on the foods contaminated thereby. Mineral oil components are transferred from packaging materials, such as jute and sisal bags, cardboard boxes, or wax-coated paper and cardboard. The highest concentrations were reached by release agents, used, e.g., in the production of sweets to prevent sticking to surfaces. In many cases, however, the source of contamination is still largely unknown.

Literatur

1. *Commission of the European Communities: Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Foodstuffs, Draft, Brüssel, 25. Juli 1990.*
2. *Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants: WHO Technical Report Series 776, Genf 1989.*
3. *Castle, L., Gilbert, J., Jickells, S. M. and Kelly, M.: Migration from food contact materials – Strategies for food safety and consumer protection. Strategies for food quality control and analytical methods in Europe. Proceedings Euro Food Chem. VI, Hamburg, Sept. 22–26, 1991, p. 675. Behr, Hamburg 1991.*
4. *Grob, K., Kaelin, I. and Artho, A.: Coupled LC-GC: Capacity of silica gel (HP)LC columns for retaining fat. HRC 14, 373–376 (1991).*
5. *Grob, K.: On-line coupled LC-GC. Hüthig, Heidelberg 1991.*
6. *Grob, K., Lanfranchi, M. and Artho, A.: Determination of food contamination by mineral oil from jute sacks using coupled LC-GC. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 74, 506–512 (1991).*
7. *Grob, K., Artho, A. and Biedermann, M.: Toward high technology in chromatography: Determination of mineral oil products in foods by on-line LC-GC. Intl. Laboratory Sept. 1991, 12–16.*
8. *Grob, K., Biedermann, M., Caramaschi, A. and Pacciarelli, B.: LC-GC Analysis of the aromatics in a mineral oil: Batching oil for jute bags. HRC 14, 33–39 (1991).*
9. *Grob, K., Artho, A., Biedermann, M. and Mikle, H.: Batching oils on sisal bags used for racking foods; Analysis by coupled LC-GC. J. Assoc. Off. Anal. Chem. (im Druck).*
10. *Grob, K.: LC for sample preparation in coupled LC-GC; A review. Chimia 45, 109–113 (1991).*

11. *Grob, K., Biedermann, M., Artho, A. and Egli, J.:* Food contamination by hydrocarbons from packaging materials determined by coupled LC-GC. *Z. Lebensm. Unters. -Forsch.* **193**, 213–219 (1991).
12. *Grob, K., Artho, A., Biedermann, M. and Egli, J.:* Food contamination by hydrocarbons from lubricating oils and release agents; Determination by coupled LC-GC. *Food Additives and Contaminants* **8**, 437–446 (1991).

Dr. Konrad Grob
Kantonales Laboratorium
Postfach
CH-8030 Zürich