

EC- und EPA-PAK in Milchprodukten und Nahrungsfetten: Vorstellung eines neuartigen Routineverfahrens für den Ultrapurenbereich

Lebensmittel

Jens Lütjohann, Jürgen Kuballa, Eckard Jantzen

GALAB Laboratories GmbH
 Max-Planck-Str. 1; D-21502 Geesthacht; Germany
 www.galab.de
 info@galab.de
 Tel ++49 4152-889-400
 Fax ++49 4152-889-401

Einleitung

Bei polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) handelt es sich um eine Gruppe von Kohlenwasserstoffverbindungen, die durch unvollständige Verbrennungsprozesse als auch petrochemische Aktivitäten in die Umwelt und schließlich in unsere Nahrung gelangen. Eine zusätzliche PAK-Belastung wird durch bestimmte Arten der Lebensmittelzubereitung wie z.B. Grillen, Braten und Räuchern hervorgerufen.

Die Substanzen Benzo[a]pyren, Benzo[a]anthracen und Dibenzo[a,h]anthracen gelten als wahrscheinlich karcinogen für den Menschen, Benzo[b,j,k]fluoranthen und Indeno[1,2,3-cd]pyren als möglicherweise karcinogen.

Mit der Änderungsverordnung EG 208/2005 wurden zum einen Höchstmengen für Benzo[a]pyren festgelegt, zum anderen ein Focus auf 14 weitere Marker-PAK gelegt, die es in Lebensmitteln zu bestimmen gilt.

Im Folgenden wird ein neuartiges Verfahren zur Bestimmung eines Spektrums von 24 PAK-Komponenten (16 EPA-PAK, 15 EC-PAK und 1 JECFA Priority PAK) in Milchpulver und Nahrungsfetten präsentiert.

Material und Methoden

Nach Zudotierung deuterierter interner Standards findet eine Extraktion der Lebensmittelproben mit einem heterogenen Lösemittelgemisch statt, gefolgt von einem Cleanup-Schritt. Die Analyse der aufgereinigten Probenextrakte erfolgt mittels HRGC-LRMS (5975C inert XL MSD; 7890A GC; DB-17HT).

Ergebnisse und Diskussion

I. Verfahrensvalidierung

Nach Entwicklung dieses Analysenverfahrens wurde eine Validierung nach DIN 32645 (10-Punkt Kalibriergeradenmethode) in verschiedenen Lebensmittelmatrices durchgeführt. In Tabelle 1 werden Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen, die Daten für die Wiederholpräzision und Wiederfindungsraten in einer Milchpulvermatrix dargestellt. Die typischen Nachweisgrenzen liegen im Bereich von 10 ng/kg Lebensmittel, die Bestimmungsgrenzen bei 50 ng/kg Lebensmittel. Die Wiederholpräzision der Methode wurde durch sechsfache Aufarbeitung und Messung einer Probe mit VK = 1 bis 2 % und die Wiederfindungsraten mit 80 bis 100 % ermittelt.

Tabelle 1: Validierungsdaten für die Bestimmung von PAH in Lebensmitteln nach DIN 32645

Substanz	NWG [µg/kg]	EG [µg/kg]	BG [µg/kg]	VK [%]	Wiederfindung [%]
Naphthalin	0,013	0,026	0,047	1,8	92,5
Acenaphthylen	0,013	0,025	0,046	1,6	99,1
Acenaphthen	0,011	0,022	0,040	1,7	87,5
Fluoren	0,014	0,028	0,051	1,9	92,1
Phenanthren	0,014	0,027	0,048	1,8	87,6
Anthracen	0,007	0,013	0,025	1,0	94,8
Fluoranthen	0,011	0,022	0,041	2,0	94,1
Pyren	0,013	0,026	0,047	1,9	99,3
Benzo[c]fluoren	0,016	0,031	0,055	1,9	90,0
Cyclopenta[c,d]pyren	0,011	0,022	0,040	1,9	93,4
Benzo[a]anthracen	0,007	0,013	0,025	1,0	94,8
Chrysen	0,014	0,027	0,048	1,8	96,3
5-Methylchrysen	0,009	0,019	0,034	1,0	93,2
Benzo[b]fluoranthen	0,015	0,030	0,053	1,6	91,1
Benzo[k]fluoranthen	0,012	0,024	0,043	1,6	93,4
Benzo[j]fluoranthen	0,017	0,034	0,061	1,9	86,1
Benzo[a]pyren	0,008	0,016	0,029	1,1	97,1
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	0,011	0,022	0,040	1,7	88,3
Dibenz[a,h]anthracen	0,010	0,020	0,037	1,6	87,1
Benzo[g,h,i]perylen	0,017	0,034	0,060	2,3	96,0
Dibenzo[a,i]pyren	0,012	0,025	0,044	1,3	95,8
Dibenzo[a,e]pyren	0,015	0,030	0,053	1,5	92,2
Dibenzo[a,i]pyren	0,016	0,033	0,058	2,0	87,5
Dibenzo[a,h]pyren	0,013	0,025	0,045	1,7	86,2

II. Gehalte an polyaromatischen Kohlenwasserstoffen in Milchpulver

In Abbildung 1 sind die gemittelten Gehalte und Verteilungsmuster für Milchpulver dargestellt, die im Rahmen der Routineanalytik der letzten 6 Monate analysiert wurden. Deutlich ist eine Prädominanz leichter PAK-Kongenerer (Phenanthren, Pyren, Fluoren) neben Naphthalin festzustellen. Benzo[g,h,i]perylen als Vertreter der schweren PAK wurde nur sehr vereinzelt (3 von 219 Proben) oberhalb der Bestimmungsgrenze festgestellt. Benzo[a]pyren oberhalb der Bestimmungsgrenze (29 ng/kg) konnte in allen Proben sicher ausgeschlossen werden.

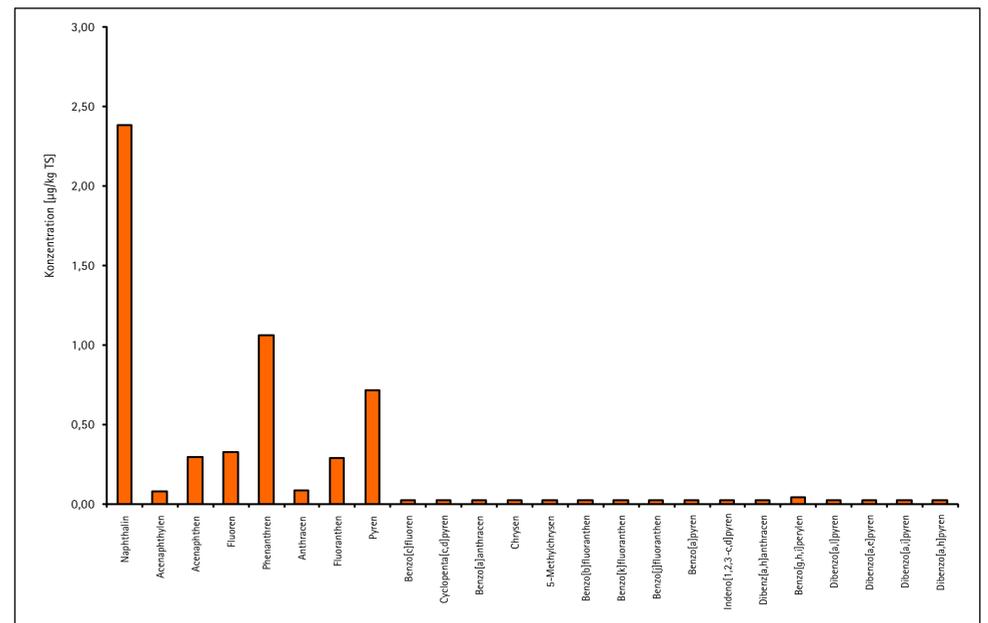


Abbildung 1: Mittlere PAK-Konzentrationsverteilung in Milchpulverproben (n=219)

III. Gehalte an polyaromatischen Kohlenwasserstoffen in Nahrungsfetten

In Abbildung 2 sind die Gehalte und Verteilungsmuster polyaromatischer Kohlenwasserstoffe in Nahrungsfetten gezeigt. Neben der Prävalenz leichter PAK (Phenanthren, Fluoranthen, Pyren) und Naphthalin sind ebenfalls schwere PAK (Benzo[g,h,i]perylen, Indeno[1,2,3-c,d]pyren, Benzo[a]pyren, Benzo[b]fluoranthen, Benzo[j]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen) oberhalb der Bestimmungsgrenze bestimmt worden. In einem Fall (1 von 237 Proben) wurde ein Wert von über 1 µg/kg für Benzo[a]pyren festgestellt.

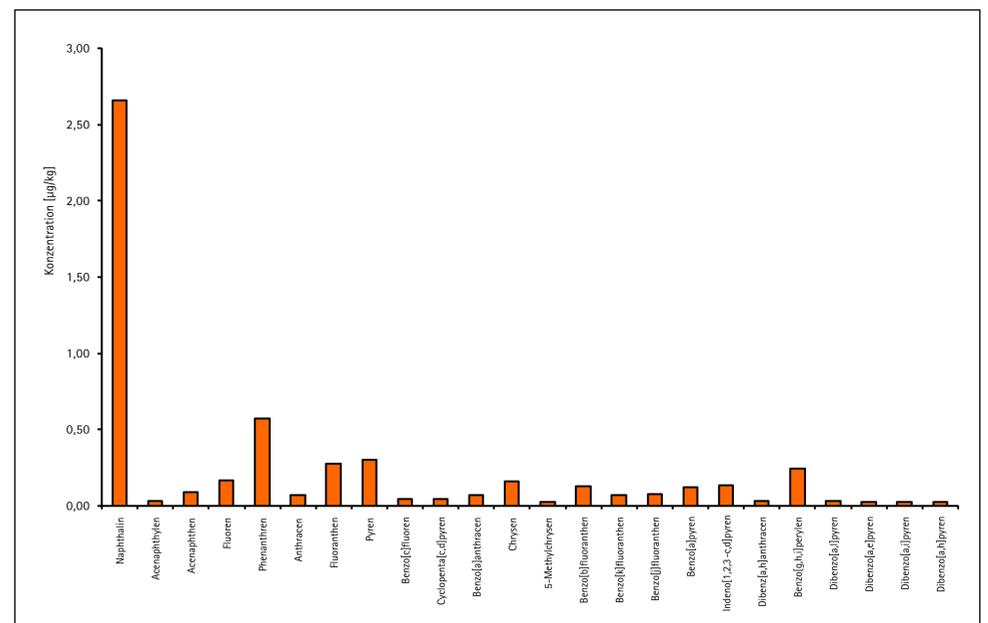


Abbildung 2: Mittlere PAK-Konzentrationsverteilung in Speisefetten (n=237)

Zusammenfassung

- Es wurde ein schnelles und reproduzierbares Routineverfahren zur Bestimmung der 16 EPA-PAK, der 15 EC-PAK und 1 JECFA Priority PAK entwickelt. Die ermittelten Nachweisgrenzen lagen im Bereich um 10 ng/kg Lebensmittel.
- Das gemittelte PAK-Verteilungsmuster in Milchpulverproben wird von leichten PAK und Naphthalin dominiert. Benzo[g,h,i]perylen wurde in seltenen Fällen positiv bestimmt.
- Das Verteilungsspektrum der PAK in Speisefettproben wird von leichten PAK und Naphthalin beherrscht. Darüber hinaus wurden geringe Gehalte schwerer PAK wie Benzo[a]pyren gemessen.