

Biphenyl in Muskatnuss – Ursachenforschung zur Klärung erhöhter Gehalte in Hinblick auf exogene Eintragungsquellen

Koordinierung:	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Bonn
Forschungsstelle:	Technische Universität Braunschweig Institut für Lebensmittelchemie Prof. Dr. Ulrich H. Engelhardt
Industriegruppe(n):	Fachverband der Gewürzindustrie e.V., Bonn
	Projektkoordinator: Dr. Helmut Mank FUCHS Gewürze GmbH, Dissen
Laufzeit:	2015 - 2018
Zuwendungssumme:	€ 249.000,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

Ausgangssituation:

Biphenyl (E 230) wurde in der Vergangenheit im Lebensmittelbereich u. a. als Fungizid zur Schalenbehandlung bei Citrusfrüchten eingesetzt. Seit 2005 sind biphenylhaltige Fungizide allerdings in der Europäischen Union nicht mehr zugelassen; entsprechend wurde der Grenzwert von Biphenyl für Gewürze und andere Lebensmittel mit 0,01 bzw. später mit 0,05 mg/kg festgelegt. Kontrollen ergaben aber, dass Muskatnüsse aus fast allen Ursprungsländern Biphenyl-Konzentrationen aufweisen, die weit über dem Grenzwert liegen, lediglich in Muskatnüssen aus Grenada und einigen Proben aus Sri Lanka war Biphenyl nur in Spuren enthalten. Als Konsequenz empfahl die EFSA (European Food Safety Authority), den Grenzwert von 0,05 auf 1,0 mg/kg heraufzusetzen, um zu vermeiden, dass alle auf dem Markt befindlichen Muskatnuss-Chargen aus dem Verkehr gezogen werden müssen. Da die Produktion in Grenada aufgrund der Zerstörungen durch den Hurrikan Ivan 2004 fast vollständig zum Erliegen gekommen ist, stellt ein Ankauf von Muskatnüssen aus Grenada für absehbare Zeit keine Alternative dar.

Ein von der EFSA veröffentlichtes Monitoringprogramm zeigte, dass von 105 untersuchten Muskatnuss- und Macisproben lediglich 19 den ursprünglichen Grenzwert für Kräuter und Gewürze von 0,05 mg/kg nicht überschritten. Um die Ursachen dieser übergreifenden Belastung ermitteln zu können, müssen verschiedene exogene Kontaminationspfade überprüft werden. Zum einen könnte es sich bei der Belastung um Rückstände von illegal eingesetzten Biphenyl-Fungiziden handeln, zum anderen besteht die Möglichkeit, dass die Betriebe aufgrund einer früheren Biphenyl-Verwendung so stark kontaminiert sind, dass diese Rückstände noch immer zu erhöhten Gehalten in den Samen führen. Weiterhin sind Kontaminationen aus belastetem Wasser, Düngemitteln oder belasteter Luft möglich. In diesen Fällen müsste das aufgenommene Biphenyl in der Pflanze in die wachsenden Samen transportiert und dort akkumuliert werden.

Muskatnüsse werden nur auf Grenada in Plantagen angebaut, während in Asien die Bäume in privaten Hausgärten kultiviert werden oder wild wachsen. Letzteres macht eine durchgängige illegale Behandlung mit unerlaubten Pflanzenschutzmitteln beim Anbau unwahrscheinlich.

Die nach bisheriger Erkenntnis unterschiedlich starke Belastung von Muskatnüssen aus Grenada und anderen Anbauregionen lässt vermuten, dass die Kontamination durch die verschiedenen Produktionsbedingungen sowie durch Unterschiede in den Nachernte- und Behandlungsprozessen beeinflusst sein könnten. Es ist möglich, dass es im Zuge dieser Prozesse zu illegalen Fungizideinsätzen, z. B. durch eine direkte Biphenyl-Applikation oder durch biphenylhaltige Folien, kommt, um einen möglichen Befall mit Schimmelpilzen zu verhindern. Auch eine Rauchgasbehandlung während des Trocknungsprozesses wäre eine denkbare Eintragsmöglichkeit, da Biphenyl, genau wie PAK (Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe) bei unvollständigen Verbrennungsprozessen entsteht.

Aufgrund der besonderen Struktur des Muskatnuss-Handels über Zwischenhändler kann eine weitere Kontaminationsmöglichkeit durch illegalen Fungizideinsatz nicht ausgeschlossen werden. Die Zwischenhändler kaufen die geernteten Muskatnüsse, lagern sie und verkaufen sie an Exporteure. Auch hier könnte Biphenyl illegal eingesetzt werden, um z. B. einer Aflatoxin-Kontamination vorzubeugen.

Ziel des Forschungsvorhabens war es, die Ursachen für das Auftreten von Biphenyl in Muskatnüssen und Muskatblüte (Macis) zu untersuchen und aufzuklären. Zur Klärung des Sachverhaltes sollten zunächst ausschließlich exogene Kontaminationsquellen untersucht und wissenschaftlich bewertet werden.

Forschungsergebnis:

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurde zunächst eine Methode für die Quantifizierung von Biphenyl in Muskatnüssen und Macis entwickelt und validiert. Mit dieser Methode wurden 126 Handelsproben auf ihren Biphenylgehalt untersucht. Während 43 % der Proben den ursprünglichen Grenzwert von 0,01 mg/kg unterschritten, zeigt die durchgeführte Bestandsaufnahme eine höhere Belastung von Macisproben. Etwa ein Drittel der untersuchten Macisproben wies einen Biphenylgehalt von 0,4-0,69 mg/kg auf. Die mittlere Belastung der Muskatnussproben ergab einen Gehalt von 0,09 mg/kg,

von Macisproben 0,33 mg/kg. Weiterhin zeigte sich eine Abhängigkeit des Biphenylgehalts von der Herkunft der Proben. Muskatprodukte aus Sri Lanka und Indien weisen in der Regel keinen bestimmbar biphenylgehalt auf, während Proben aus Indonesien im Durchschnitt stärker belastet sind. Muskatproben von den westindischen Inseln zeigen eine große Schwankungsbreite bezüglich des Biphenylgehalts auf, sind jedoch mehrheitlich nicht belastet. Ebenfalls möglich ist ein Einfluss der Anbauart auf den Biphenylgehalt, da fast die Hälfte aller unbelasteten Proben aus ökologischem Anbau stammt. Eine differenzierte Betrachtung des Einflusses von Anbauart und Herkunftsland ist bei der vorliegenden Probenanzahl jedoch nicht möglich gewesen.

Im Rahmen der Ursachenforschung erfolgte eine Untersuchung der Proben auf ihre PAK-Belastung. Mit einer in der Forschungsstelle entwickelten und validierten Quantifizierungsmethode wurden lediglich geringe Kontaminationen festgestellt, welche nicht mit dem Biphenylgehalt korrelierten. Es konnten folglich keine Hinweise auf einen Kontakt der Proben mit Rauchgasen erhalten werden.

Eine Anwendung von Biphenyl als Pestizid während des Anbaus und der Einfluss von Biphenylrückständen bzw. -belastungen in der Umwelt wurde mit Hilfe von Pflanzenversuchen untersucht. Bei diesen Eintragswegen müsste das Biphenyl zunächst in die Pflanze aufgenommen und in die wachsenden Samen transportiert werden. In Modellversuchen konnte eine Aufnahme von Biphenyl während der Vegetationsphase weder über die Blätter noch über die Wurzeln aus dem Boden in die Pflanze festgestellt werden. Dies wurde durch Versuche in Hausgärten in Indonesien bestätigt. Im Zuge dieser Freilandversuche konnte ebenfalls gezeigt werden, dass eine Behandlung der Frucht unter den gegebenen Versuchsparametern nicht zu signifikanten Steigerungen des Biphenylgehalts in der Muskatnuss führt.

Um eine Kontamination durch belastete Kontakt- oder Transportmaterialien zu überprüfen, wurde eine Aufnahme aus mit Biphenyl imprägnierten Jutematerialien in die Muskatnuss untersucht. Eine solche Aufnahme ist zwar prinzipiell möglich, setzt

jedoch hohe Gehalte in den Transportmaterialien und eine große Kontaktdauer und -fläche zwischen dem Jutematerial und den Muskatnüssen voraus. Mit einer entwickelten und validierten Analysenmethode wurden die Biphenylgehalte verschiedener, auch aus Indonesien stammender, Jutematerialien bestimmt. Es konnten keine Biphenylkontaminationen festgestellt werden, so dass eine Aufnahme von Biphenyl aus mineralisierten Transportmaterialien nicht wahrscheinlich scheint.

Die Trocknung der Muskatnüsse erfolgt in den Ursprungsländern traditionellerweise ungeschält in der Sonne, lediglich Fruchtfleisch und Macis werden vorher abgetrennt. Hierbei kann es zu einer umweltbedingten Kontamination kommen oder zu einer Kontamination durch eventuell angewendete Lagerschutzmittel. Denkbar wäre hierbei die Verwendung von Pestiziden, die eine Fermentation verhindern sollen. Voraussetzung für diese Kontaminationswege ist eine Migration des Biphenyls durch die Schale der Muskatnuss, da die Trennung von Kern und Schale erst nach der Trocknung erfolgt. In Modellversuchen wurde folglich überprüft, ob eine Kontamination von Biphenyl durch die Muskatnusschale möglich ist. Durch die Behandlung ungeschälter Muskatnüsse mit Biphenyllösung konnte in Abhängigkeit der Konzentration der Lösung und der Behandlungsdauer eine signifikante Steigerung des Biphenylgehalts erhalten werden. Eine Migration des Biphenyls durch die Schale ist folglich möglich. In verschiedenen Versuchen zeigte sich, dass bei höheren Konzentrationen der Behandlungslösung Biphenylkonzentrationen in der Nuss erreicht werden können, welche der mittleren Belastung der Handelsproben entsprechen.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass eine Aufnahme von Biphenyl aus der Umwelt oder durch Pflanzenschutzmittel in die Pflanze nicht wahrscheinlich ist. Auch konnten keine Hinweise auf eine Rauchgasbehandlung der Muskatnüsse und Macis erhalten werden.

Eine Kontamination aus belasteten Kontakt- oder Transportmaterialien ist zwar möglich, jedoch wären hohe Belastungen der Materialien notwendig. Eine Migration von Biphenyl durch die Schale konnte bewiesen werden. Eine Behandlung von Muskatnüs-

sen mit Schale kann hierbei zu Biphenylkonzentrationen führen, die im Zuge dieses Forschungsvorhabens in Handelsproben festgestellt wurden.

Wirtschaftliche Bedeutung:

In Deutschland wurden im Jahre 2016 etwa 2.000 Tonnen Muskatprodukte im Wert von ca. 20 Mio. € importiert. Falls die zulässigen Biphenyl-Grenzwerte auf den ursprünglichen Stand zurückgesetzt werden, ist ein Großteil der Muskatprodukte nicht mehr verkehrsfähig, wodurch ein erheblicher wirtschaftlicher Schaden für die betroffenen Unternehmen entsteht. Darüber hinaus resultiert hieraus auch ein erheblicher Imageschaden, da Gewürze als gesunde Lebensmittelzutaten gelten. Die deutsche Gewürzindustrie ist überwiegend mittelständisch strukturiert. Die Probleme betreffen alle in der Branche tätigen Unternehmen.

Im Rahmen des Projekts wurden erstmalig die potentiellen Quellen der Biphenylbelastung von Muskatnuss und Macis untersucht. Die Ergebnisse des Projektes geben Aufschluss über wahrscheinliche Kontaminationsquellen und haben gezeigt, dass andere Eintragswege, welche vor Beginn des Projektes als möglich oder wahrscheinlich erachtet wurden, nicht wahrscheinlich sind. So wurde die Aufnahme von Biphenyl in die Pflanze, sowohl aus Behandlungsmittel als auch durch Belastungen der Umwelt, als nicht wahrscheinlich erachtet. Ebenso scheint eine Rauchgasbehandlung der Gewürze oder ein Eintrag durch kontaminierte Kontaktmaterialien keine nennenswerten Biphenylbelastungen hervorzurufen. Eine Kontamination zwischen Ernte und Trocknung oder der Lagerung scheint jedoch wahrscheinlich zu sein. Auf Grundlage der Ergebnisse ist es Unternehmen der Gewürzindustrie möglich, die Produzenten auf die Wahrscheinlichkeit einer Kontamination zu diesen Zeitpunkten der Nachernteprozesse zu sensibilisieren. Hierdurch können vermeidbare Kontaminationen aktiv bekämpft und hieraus resultierende wirtschaftliche Schäden vermieden werden.

Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2018.
2. Stark, J., Himstedt, T. & Engelhardt, U. H.: Bestimmung von Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen in Muskatnuss und Macis. 47. Dt. Lebensmittelchemikertag Berlin, ISBN 978-3-947197-08-8, 261 (2018).
3. Stark, J., Kühne, J. J., Himstedt, T. & Engelhardt, U. H.: Bestimmung von Biphenyl in Muskatnussblättern mittels ZrO₂/PSA-basierter QuEChERS-Aufarbeitung nach Aufnahmeversuchen in die Muskatnusspflanze. 46. Dt. Lebensmittelchemikertag Würzburg, ISBN 978-3-947197-03-3, 205 (2017).
4. Stark, J., Tröndle, C. & Engelhardt, U. H.: Untersuchung des Vorkommens von Biphenyl in Muskatnuss und Macis. 45. Dt. Lebensmittelchemikertag Freising, ISBN 978-3-936028-98-0, 137 (2016).

Weiteres Informationsmaterial:

Technische Universität Braunschweig
Institut für Lebensmittelchemie
Schleinitzstraße 20, 38106 Braunschweig
Tel.: +49 531 391-7203
Fax: +49 531 391-7230
E-Mail: u.engelhardt@tu-bs.de

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)
Godesberger Allee 125, 53175 Bonn
Tel.: +49 228 3079699-0
Fax: +49 228 3079699-9
E-Mail: fei@fei-bonn.de

... ein Projekt der **Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)**

gefördert durch/via



Das o. g. IGF-Vorhaben der Forschungsvereinigung Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Godesberger Allee 125, 53175 Bonn, wird/wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.