

Prüfbericht

Die Ergebnisse des vorliegenden Prüfberichtes sind Eigentum des Auftraggebers. Bei der auszugsweisen Vervielfältigung oder der Veröffentlichung der Ergebnisse ist die schriftliche Zustimmung des Fraunhofer-Instituts für Verfahrenstechnik und Verpackung einzuholen.

Untersuchung von in PET-Flaschen gelagertem Mineralwasser

Auftraggeber:	LAURETANA Das leichteste Wasser Vertriebs GmbH 83382 Freilassing
Auftragsnummer:	PA-1542-23
Auftragsdatum:	25.08.2023
Probeneingang:	25.08.2023
Prüfzeitraum:	06.10.2023 – 11.09.2023
Datum des Berichts:	28.11.2023
Probenlagerung:	Restliches Prüfmaterial wird für die Dauer von sechs Monaten im Institut aufbewahrt.
Seitenanzahl:	7

Die Ergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die untersuchten Prüfmuster wie erhalten.

1 Zielsetzung

In PET Flaschen abgefüllt Mineralwasser sollte auf Acetaldehyd, Benzol, Limonen, Weichmacher (Phthalsäureester) und Bisphenol A untersucht werden.

2 Prüfmaterial

Der Auftraggeber stellte folgendes Probenmaterial zur Verfügung:

Muster: 1,5l PET- Flaschen, blau „Lauretana (das leichteste Wasser Europas) ungefiltert ohne Kohlensäure- natürliche

3 Methoden

3.1 Quantifizierung von Acetaldehyd, Benzol und Limonen in Mineralwasser

Fraunhofer IVV Methode 1.4003:2020-11 (Acetaldehyd) und 1.4187:2017-03 (Benzol) (akkreditiert)

Die Proben wurden auf 1 °C gekühlt. Anschließend wurde mittels "purge & trap" Gaschromatographie analysiert (Dreifachmessung).

Gaschromatograph: Thermo Ultra Trace, Trennsäule: RXI 624, 60 m lang, 0.32 mm Innendurchmesser, 1.8 µm Schichtdicke, Trägergas (FID): 120 kPa Helium, Temperaturprogramm: 40 °C für 6 min, mit 5 °C min⁻¹ bis 90 °C, mit 10 °C min⁻¹ bis 260 °C für 15 min. Purge & Trap Bedingungen VSP 4000): Probe: 40 °C, Purgezeit: 20 min, Purgefluss: 20 ml min⁻¹, Traptemperatur: -35 °C, Desorbtiostemperatur: 240 °C, Desorbtiionszeit: 7 min, Wasserfalle: peltiergekühlt -15 °C, Trap: mikrogepackt mit Tenax®. Die Kalibrierung erfolgte mit externen Acetaldehyd- und Benzolstandards.

Der Gehalt an Limonen im Mineralwasser wurde mittels purge&trap in Anlehnung an die Fraunhofer IVV Methode 1.4003:202-11 bestimmt (Kalibrierung mit externen Limonen-Standards). Limonen ist im Rahmen dieser Messungen kein akkreditierter Analyt.

3.2 Quantifizierung von Bisphenol A in Mineralwasser

Fraunhofer IVV Methode PA 1.631:2022-08 (akkreditiert)

Es wurden jeweils 100 ml Wasser entnommen und mit einer definierten Menge der internen Standardsubstanz (¹³C-Bisphenol A) versetzt und entsprechend der Machery und Nagel SPE-Applications Note MN303211/303212 aufbereitet. Die gewonnenen Eluate wurden im Stickstoffstrom soweit wie möglich eingblasen und in Acetonitril aufgenommen. Von jeder Probe wurde eine Doppelbestimmung und mittels LCMS durchgeführt. Die Ionisierung erfolgt durch Chemische Ionisierung bei Atmosphärendruck (APCI-Quelle). Die chromatographische Trennung der Probenextrakte erfolgte auf einer Restek Raptor Biphenyl Säule, 2.7 µm, 50 x 2 mm bei 40 °C. Zur Identifizierung und Quantifizierung wurde ein LC-Tandem-Massenspektrometer (Thermo Finnigan TSQ Quantum Ultra AM) im MRM-Modus

unter Verwendung der substanzspezifischen Massenübergänge (Parent Ion (m/z): 227.1, Daughter Ion (m/z): 212.1 + 133.1) verwendet.

3.3 Quantifizierung von Weichmachern in Mineralwasser

Fraunhofer IVV Methode PA 1.632:2022-08 (akkreditiert)

Die gelieferten Proben wurden, nach Zugabe einer definierten Menge der internen Standardsubstanzen (D4-DMP, D4-DEP, D4-BBP, D4-DBP, D4-DnPropylP, D4-DcyclohexylP, D4-DhexylP, D4-DEHP, D4-DiDP), mittels SPE (Solid Phase Extraction), entsprechend der EPA-Methode 506 („Plasticisers phthalates and adipates from drinking water“) aufbereitet und aufkonzentriert.

Die quantitative Bestimmung erfolgte durch Vermessen gegen externe Standardlösungen und die internen Probenaufbereitungsstandards. Die Ionisierung erfolgt durch Elektrospray im beheizten Gasstrom (HESI-Quelle).

Die chromatographische Trennung erfolgte auf einer Phenomenex Kinetex EVOC18 (1.7 µm, 50 x 2.1 mm@50 °C) Trennsäule. Zur Identifizierung und Quantifizierung wurde ein LC-Tandem-Massenspektrometer (Waters Quattro Ultima Platinum) im MRM-Modus unter Verwendung der substanzspezifischen Massenübergänge verwendet.

Mit der Methode werden die folgenden Weichmacher untersucht:

Dimethylphthalat (DMP), Diethyladipat (DEA), Diethylphthalat (DEP), Di-*n*-butyladipat (DBA), Di-*n*-butylphthalat (DBP), *n*-Butylbenzylphthalat (BBP), Di-*iso*-heptylphthalat (DiHP), Di-Ethylhexyladipat (DEHA), Di-Ethylhexylphthalat (DEHP), Acetyltri-*n*-butylcitrat (ATBC), Di-*n*-octylphthalat (DnOP), Di-*iso*-nonylphthalat (DiNP), Di-*iso*-nonylcyclohexandicarbonsäureester (DiNCH) und Di-*iso*-decylphthalat (DiDP).

4 Ergebnisse

Das purge and trap Gaschromatogramm des untersuchten Mineralwassers ist in Abbildung 1 gezeigt. Die Methode erfasst Substanzen bis zu einem Molekulargewicht von etwa 250 g/mol. Der interne Standard Fluorbenzol (Retentionszeit 16,9 min) wurde in einer Konzentration von ca. 1 µg/l zugesetzt. Acetaldehyd, Benzol und Limonen wurden quantifiziert. Es wurden keine Substanzen in Konzentrationen >1 µg/l detektiert, die dem untersuchten Mineralwasser zugeordnet werden konnten. TMS stammt aus dem Analysensystem bzw. der Raumluft.

Des Weiteren wurden die Mineralwässer mittels HPLC-MS auf Bisphenol A und Weichmacher untersucht.

Die Ergebnisse der Quantifizierung von Acetaldehyd, Benzol, Limonen, Bisphenol A und den Weichmachern sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

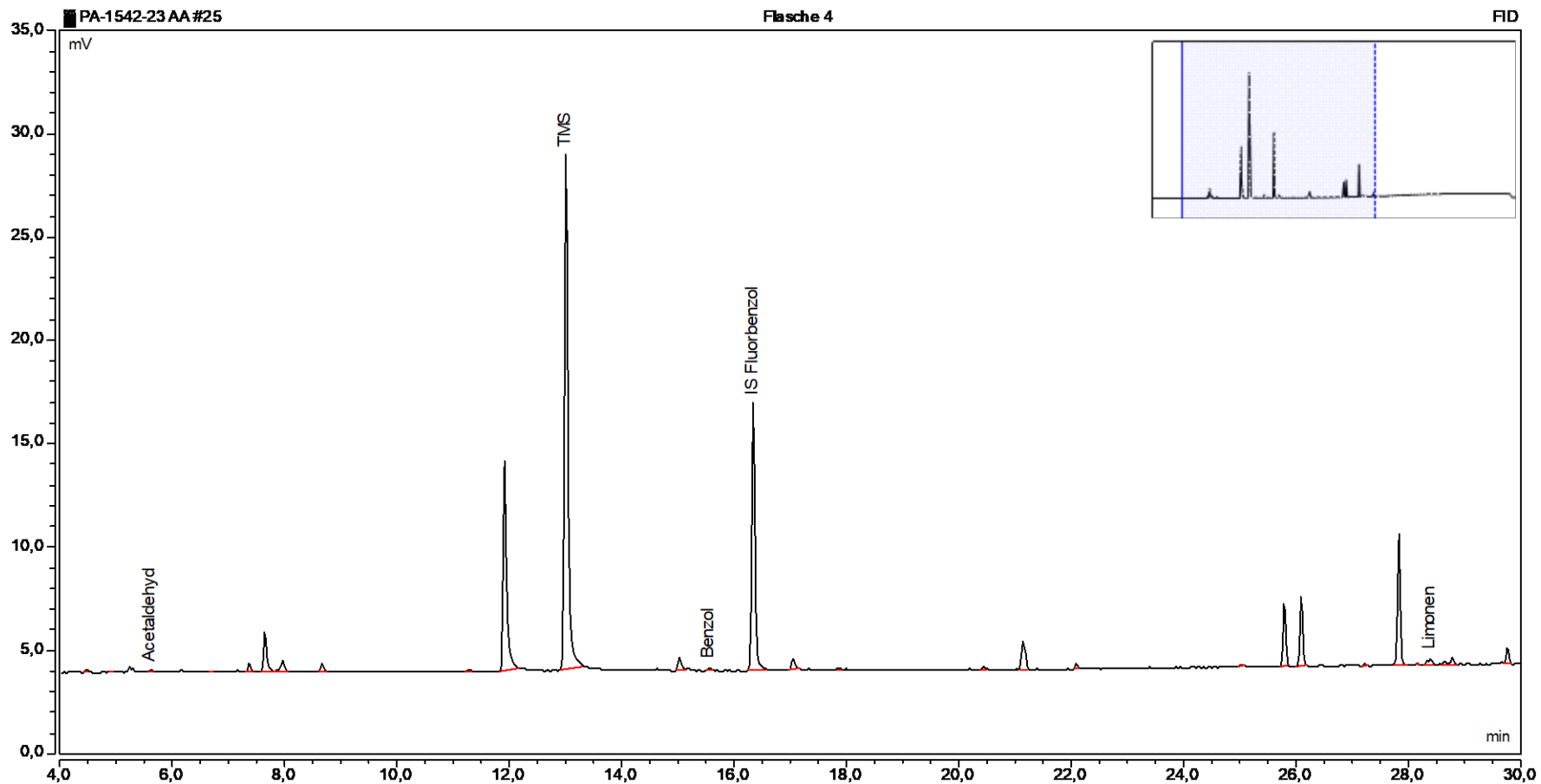


Abbildung 1: purge and trap Gaschromatogramm des Mineralwassers

Tabelle 1: Konzentrationen an Acetaldehyd, Benzol, Limonen, Bisphenol A und Weichmachern im Mineralwasser

	Konzentration [µg/l]	NWG [µg/l]
Acetaldehyd	< NWG	0,25
Benzol	< NWG	0,05
Limonen	< NWG	0,05
Bisphenol A	< NWG	7
Dimethylphthalat	< NWG	0,005
Diethyladipat	< NWG	0,005
Diethylphthalat	< NWG	0,012
Dibutyladipat	< NWG	0,005
Dibutylphthalat	< NWG	0,025
Butylbenzylphthalat	< NWG	0,013
Acetyltributylcitrat	< NWG	0,005
Di-iso-heptylphthalat	< NWG	0,005
Diethylhexyladipat	< NWG	0,026
Diethylhexylphthalat	< NWG	0,025
Di-iso-nonylphthalat	< NWG	0,026
Cyclohexandi-iso-nonylcarbon- säureester	< NWG	0,005
Di-iso-decylphthalat	< NWG	0,013

5 Lebensmittelrechtliche Bewertung

Das in der PET-Flasche gelagerten Mineralwasser wurden mittels non-target Screening („purge & trap“ Gaschromatographie) auf leicht flüchtige organische Komponenten hin untersucht, die potentiell aus dem PET-Material stammen könnten. Mit dieser Methode wurden Acetaldehyd, Limonen und Benzol quantifiziert. Darüber hinaus wurde die Wasserprobe spezifisch auf verschiedene Weichmacher und Bisphenol A untersucht.

Neben Monomeren und Additiven (Terephthal-/Isophthalsäure, Mono- und Diethylenglykol), die für die Herstellung von PET verwendet werden, können auch nicht absichtlich zugesetzte Stoffe (NIAS) im Material vorhanden sein, die z.B. bei der Herstellung entstehen (z.B. Acetaldehyd) oder durch den Recycling-Prozess in das Material eingebracht werden (z.B. Benzol, Limonen, Bisphenol A).

Monomere und Additive sind in Anhang I der Verordnung EU Nr. 10/2011 aufgeführt und unterliegen z.T. spezifischen Beschränkungen. Der spezifischen Migrationsgrenzwerten (SML) von Acetaldehyd beträgt 6 mg/kg und von Bisphenol A von 0,05 mg/kg Lebensmittel gemäß Verordnung (EU) Nr. 10/2011.

Verschiedene Weichmacher sind in der Verordnung (EU) Nr. 10/2011 mit spezifischen Beschränkungen zugelassen.

Acetaldehyd kann in Mineralwasser jedoch schon in Konzentrationen deutlich unterhalb des spezifischen Migrationsgrenzwertes ein süßliches Fehl aroma hervorrufen. Der Geschmacksschwellenwert liegt im Konzentrationsbereich von 10 bis 25 µg/l^[1].

Benzol ist eine kanzerogene Substanz für dessen Bewertung Daten zur Toxizität vorliegen. Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) hat für Benzol einen Richtwert von 10 µg/l festgelegt^[2]. Basierend auf diesem Wert wurde ein Grenzwert für die Höchstkonzentration an Benzol in Trinkwasser von 1 µg/l abgeleitet und in der Trinkwasserrichtlinie 98/83/EG etabliert (Anhang 1, Teil B).

Die Trinkwasserrichtlinie gilt zwar nicht für abgefülltes Mineralwasser und andere Getränke, kann aber als Referenz für die Risikobewertung von abgefülltem Wasser herangezogen werden. In Deutschland sind die Grenzwerte für bestimmte Stoffe im Trinkwasser aus polymeren Werkstoffen in der Bewertungsgrundlage des Umweltbundesamtes (UBA) festgelegt^[3]. In diesem Leitfaden wird ein Faktor von 20 zwischen den gesetzlichen Grenzwerten im Trinkwasser und den Migrationsgrenzwerten für Lebensmittelkontaktmaterialien im Allgemeinen angesetzt. Bei dieser Betrachtung würde der Grenzwert für Benzol von 1 µg/l einem Migrationsgrenzwert von 20 µg/l für Lebensmittelkontaktmaterialien entsprechen.

^[1] A. Buettner, P. J. Schieberle, Evaluation of aroma differences between hand-squeezed juices from valencia late and navel oranges by quantitation of key odorants and flavor reconstitution experiments, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, 49(4), 2387-2394

^[2] World Health Organization (WHO), *Guidelines for Drinking-water Quality*, 4th edition incorporating the first addendum, 2017

^[3] UBA Umwelt-Bundesamt, *Bewertungsgrundlage für Kunststoffe und andere organische Materialien im Kontakt mit Trinkwasser (KTW-BWGL)*, 2021

Limonen ist Hauptbestandteil der ätherischen Öle von Zitrusfrüchten und Gewürzpflanzen (z.B. Muskatnuss, Kümmel, Pfeffer) und kommt somit natürlich in Lebensmitteln vor. Orangensäfte weisen beispielsweise Limonen-Gehalte zwischen 21 bis 73 mg/l auf⁴. Limonen ist als Aromastoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1334/2008 zugelassen. Für Limonen ist kein spezifischer Migrationsgrenzwert festgelegt, da der Übergang von Limonen ins Lebensmittel aufgrund seiner sensorischen Eigenschaften selbstbeschränkend ist. Der Geschmacksschwellenwert liegt bei 35 µg/kg Lebensmittel^[1].

In dem untersuchten Muster konnten keine der untersuchten Substanzen bei den entsprechenden Nachweisgrenzen detektiert werden. Die erreichten Nachweisgrenzen liegen deutlich unterhalb der entsprechenden Migrationsgrenz- bzw. Geschmacksschwellenwerte.

Weitere Substanzen in Konzentrationen >1 µg/l konnten in dem untersuchten Wasser nicht detektiert werden.

6 Unterschriften

Fraunhofer-Institut
für Verfahrenstechnik
und Verpackung IVV

Freising, 28.11.2023

Annika Ebert
stellv. Prüfleitung Migration

Carina Stärker
autorisierte/r Wissenschaftler/in Migration

^[4] H. Schmandke, D-Limonen in Zitrusfrüchten mit antikanzerogener Wirkung – Ernährungs-Umschau 50, 2003, Heft 7 S. 264 - 266