

## **Masterarbeit**

### MOSH/MOAH in der Schokoladenindustrie



**SCHOKINAG**

Verfasserin: Carolin Ostermeier  
Mittelstraße 41  
68169 Mannheim

Matrikelnummer: 4062223

Betreuer: Prof. Dr.-Ing. Thomas Kleinschmidt (FB 7)  
Annett Krause (FB 7)

Ausgabedatum: 15. Januar 2018

Abgabedatum: 04. Juni 2018

## Erklärung

Name der Masterandin: Carolin Ostermeier

Name der Betreuer: Prof. Dr.-Ing. Thomas Kleinschmidt  
Annett Krause

Thema der Masterarbeit: MOSH/MOAH in der Schokoladenherstellung

Ich versichere hiermit, dass ich die Masterarbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Das bearbeitete Thema wurde nicht schon früher im Rahmen einer anderen Arbeit behandelt und/oder anderswo als Prüfungsarbeit eingereicht.

Mannheim, 04. Juni 2018

---

Carolin Ostermeier

Das Unternehmen SCHOKINAG-Schokolade-Industrie GmbH und ich sind damit einverstanden, dass die von mir angefertigte Masterarbeit über den Fachbereich 7 – Angewandte Biowissenschaften und Prozesstechnik der Hochschule Anhalt einer breiteren Öffentlichkeit zugänglich gemacht werden darf.

- Nein.
- Ja, nach Abschluss des Prüfungsverfahrens.
- Ja, nach Ablauf einer Sperrfrist von ..... Jahren

Ich erkläre und stehe dafür ein, dass ich der alleinige Inhaber aller Rechte an der Masterarbeit bin und durch deren öffentliche Zugänglichmachung weder Rechte und Ansprüche Dritter noch gesetzliche Bestimmungen verletzt werden.

Mannheim, 04. Juni 2018

---

Carolin Ostermeier

## **Danksagung**

Die vorliegende Masterarbeit entstand in enger Zusammenarbeit mit der SCHOKINAG-Schokolade-Industrie GmbH in Mannheim.

An dieser Stelle möchte ich mich daher bei allen Personen bedanken, die mich bei der Erstellung dieser Masterarbeit tatkräftig unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt dabei Sönke Suhr und Dr. Norbert Wachter für das entgegengebrachte Vertrauen sowie die zahlreichen wertvollen Ratschläge und Anregungen. Außerdem möchte ich mich bei meinen Kollegen aus der Abteilung Qualitätsmanagement bedanken.

Weiterer Dank gilt meinen Eltern und Freunden.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	II
Tabellenverzeichnis.....	II
Formelübersicht.....	II
Abkürzungsverzeichnis.....	III
1 Einleitung .....	1
1.1 Einordnung der Thematik .....	1
1.2 Zielstellung der Masterarbeit .....	2
2 Firmenportrait.....	3
3 Herstellung von Schokolade.....	4
3.1 Rohstoffe.....	5
3.2 Der Herstellungsprozess von Schokolade .....	7
4 Mineralölkohlenwasserstoffe / Mineral Oil Hydrocarbons.....	9
4.1 Mineral Oil Saturated Hydrocarbons (MOSH).....	10
4.2 Mineral Oil Aromatic Hydrocarbons (MOAH) .....	11
4.3 Weitere Kohlenwasserstoffe.....	12
4.4 Gesetzgebung und Grenzwerte.....	13
5 Material und Methoden.....	15
5.1 Untersuchte Proben .....	15
5.2 Analytik der Rohstoffe und Produkte .....	15
5.2.1 Verwendete Geräte .....	15
5.2.2 Probenaufarbeitung.....	17
5.2.3 Messung der Proben.....	19
5.2.4 Auswertung der Chromatogramme.....	20
6 Ergebnisse und Diskussion .....	23
6.1 Rohstoffe.....	24
6.1.1 Kakaomasse, Kakaobutter und Kakaopulver.....	25
6.1.2 Zucker.....	28
6.1.3 Milchpulver.....	28
6.1.4 Zusammenfassung der Rohstoffe.....	32
6.2 Zusatzstoffe .....	32
6.3 Fertigware .....	34
6.3.1 Weiße Schokolade.....	35
6.3.2 Vollmilkschokolade.....	37
6.3.3 Dunkle Schokolade .....	39
6.3.4 Zusammenfassung der Fertigware .....	42
7 Ausblick.....	44
8 Zusammenfassung.....	45
9 Summary.....	46
10 Literaturverzeichnis.....	IV

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Auswahl diverser Chips, Chunks und Drops aus verschiedenen Schokoladen (SCHOKINAG, 2017a).....	3
Abbildung 2: Produzierte Menge an Schokoladenhalberzeugnissen 2016; Angabe in Tonnen; Vergleich zum Vorjahr in [%] (BDSI, 2017b).....	4
Abbildung 3: Ablauf der Schokoladenherstellung (Ziegleder, 2004).....	8
Abbildung 4: Potenzielle Eintragswege für MOH (LCI Köln, 2014a).....	9
Abbildung 5: Grundstrukturen von MOSH (Matissek, 2016b).....	11
Abbildung 6: Grundstrukturen von MOAH (Matissek, 2016b).....	12
Abbildung 7: Arbeitsschritte der chromatografischen Festphasenextraktion zur Trennung von MOSH und MOAH (BfR, 2012a).....	18
Abbildung 8: Darstellung eines chromatografischen Humps bei einer MOSH-Untersuchung (LCI, 2016).....	20
Abbildung 9: Elutionssequenzen verschiedener MOSH- und MOAH-Komponenten (oben) sowie die etablierten Standards für die Fraktionen (Biedermann & Grob, 2012).....	22

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Weiße, Milch- und dunkle Schokolade und ihre Inhaltsstoffe im Vergleich (nach Afoakwa, 2010) .....	5
Tabelle 2: Chromatografische Schnitte bei der Auswertung von MOSH/MOAH (Becker, 2014; BfR, 2012a; IQ Köln, 2018a).....	21
Tabelle 3: Maximalwerte von MOSH/MOAH.....	27
Tabelle 4: Mittelwerte $\bar{x}$ , Varianzen $s^2$ , Standardabweichung $s$ von Kakaomasse (eigene, extern), Kakaobutter und Kakaopulver .....	27
Tabelle 5: Auswertung der Rückmeldung verschiedener Milchpulverlieferanten (eigene Zusammenfassung; Lieferantennamen anonymisiert) .....	29
Tabelle 6: MOSH/MOAH-Ergebnisse der untersuchten Milchpulver sowie die Mittelwerte $\bar{x}$ , Varianzen $s^2$ und Standardabweichung $s$ .....	31
Tabelle 7: MOSH/MOAH-Ergebnisse des untersuchten Sojalecithins.....	33
Tabelle 8: Grenzwert-Festlegungen für MOSH und MOAH (Bögli et al, 2017; Foodwatch, 2016; Stiftung Warentest, 2012).....	34
Tabelle 9: MOSH/MOAH-Ergebnisse der weißen Schokolade.....	36
Tabelle 10: MOSH/MOAH-Ergebnisse der Vollmilchschokolade .....	38
Tabelle 11: MOSH/MOAH-Ergebnisse der dunklen Schokolade.....	41

## Formelübersicht

Konz. LebensmittelMOSH oder MOAH [ppm]= (FlächeMOSH oder MOAH ·Konz. interner Std.) / Flächeinterner Std. (Gleichung 1) (BfR, 2012a) .....	22
- arithmetischer Mittelwert: $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$ (Gleichung 2) .....	24
- empirische Varianz: $s^2 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^k (x_j - \bar{x})^2$ (Gleichung 3) .....	24
- Standardabweichung: $s = \sqrt{s^2}$ (Gleichung 4) .....	24

## Abkürzungsverzeichnis

5B	n-Pentylbenzen
ADM	Archer Daniels Midland
BDSI	Bundesverband der Deutschen Süßwarenindustrie e.V.
BMELV	Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
CBE	Cocoa butter equivalents (Kakaobutteräquivalent)
Cho	Cholestan
Cycy	Cyclohexylcyclohexan
EFSA	European Food Safety Authority
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatografie
GC-FID	Gaschromatografie mit Flammenionisationsdetektor
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatografie
IQ Köln	Institut für Qualitätsförderung in der Süßwarenwirtschaft e.V.
KLZH	Kantonales Labor Zürich
KW(e)	Kohlenwasserstoff(e)
LC	Flüssigchromatografie
MN	1- und 2-Methylnaphthalin
MOAH	Mineral oil aromatic hydrocarbons
MOH	Mineral oil hydrocarbons
MOSH	Mineral oil saturated hydrocarbons
MS	Massenspektrometrie
KakaoV	Verordnung über Kakao- und Schokoladenerzeugnisse
PAH	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PE	Polyethylen
Per	Perylen
PGPR	Polyglycerin-Polyricinoleat
POA	Poly- $\alpha$ -Olefine
POH	Polyolefin oligomeric hydrocarbons
POMH	Polyolefin oligomeric monosaturated hydrocarbons
POSH	Polyolefin oligomeric saturated hydrocarbons
PP	Polypropylen
SCHOKINAG	SCHOKINAG-Schokolade-Industrie GmbH
TBB	Tri-tert-butylbenzen
UCM	unresolved complex mixture (chromatografischer Hügel)
WWF	World Wide Fund For Nature

# 1 Einleitung

## 1.1 Einordnung der Thematik

Die Thematik der Mineralölrückstände in Schokolade wurde das erste Mal im Jahr 2012 von der Stiftung Warentest aufgegriffen, nachdem sie 24 handelsübliche Adventskalender auf ihre Belastung mit Kohlenwasserstoffen (KW) untersucht hatte. Die Ergebnisse belegten, dass neun der 24 Kalender besonders kritische Mengen an Mineralölbestandteilen enthielten (Stiftung Warentest, 2012).

Auch der Bundesverband der Deutschen Süßwarenindustrie e.V. (BDSI) informierte seitdem über diese Problematik und berief sich sowohl auf die Ergebnisse der Stiftung Warentest als auch auf die Studie der European Food Safety Authority (EFSA) (BDSI, 2017a; EFSA, 2012). Das öffentliche Interesse der Endverbraucher, also der Konsumenten eventuell betroffener Lebensmittel, war bisher gering. „Doch angesichts der Brisanz könnte sich das ändern, sind doch die Folgen für Gesundheit und Umwelt kaum absehbar.“ (Bögli et al, 2017)

Entsprechend kritisch sehen Industriekunden die Thematik der gesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffe in ihren Schokoladenmassen und -halberzeugnissen. Sie lassen die ihnen gelieferte Ware auf MOSH/MOAH untersuchen und prüfen mit hoher Genauigkeit, dass es in ihren eigenen Prozessen zu keinen weiteren Verunreinigungen kommt (Becker, 2014).

Dabei liegt das Augenmerk auf Verpackungen aus Recyclingmaterial, welches mit MineralölkWen belastet sein könnte. Diese stehen im Verdacht, sich im menschlichen Körper anzureichern; MOAH könnten sogar karzinogen sein (Foodwatch, 2015).

Die SCHOKINAG-Schokolade-Industrie GmbH (SCHOKINAG) als B2B-Produzent für Schokoladenmassen und Kuvertüren sieht sich deshalb in der Pflicht, ihre Prozesse und Rohstoffe auf mögliche Eintragsquellen für Mineralölrückstände zu überprüfen. Dies soll Gegenstand der vorliegenden Masterarbeit sein. Dabei werden sowohl die verschiedenen Roh- und Zusatzstoffe als auch die Halbfertig- und Fertigwaren betrachtet.

## **1.2 Zielstellung der Masterarbeit**

Um mögliche Eintragsquellen von MOSH/MOAH bei der Schokoladen- und Kuvertürenherstellung abzuwägen, werden die Roh- und Zusatzstoffe der Firma SCHOKINAG genauer untersucht.

Grundlage für die Arbeit stellt ein theoretischer Teil über die Mineralölrückstände sowie deren Einteilung dar. Außerdem soll auf Besonderheiten und (medizinische) Gefahren der KWe eingegangen werden. Der Theorieteil schließt mit einer Darstellung der aktuellen Gesetzeslage zur vorliegenden Thematik.

Die Bewertung der Rohstoffe erfolgte über eine Befragung der Lieferanten. Wenn diese bereits eigene Untersuchungen auf Mineralölrückstände veranlasst haben, wurden die entsprechenden Ergebnisse abgefragt. Sollten diese nicht zur Verfügung stehen, sind eigene Untersuchungen beim Institut für Qualitätsförderung in der Süßwarenwirtschaft e.V. (IQ Köln) beauftragt worden (IQ Köln, 2018b). Außerdem wurden bereits vorliegende Daten zur Auswertung herangezogen. Auf den Umfang der vorliegenden Messergebnisse wird dabei im entsprechenden Kapitel näher eingegangen. Die Auswertung erfolgte mit statistischen Mitteln.

Schließen soll die vorliegende Masterarbeit mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick.

## 2 Firmenportrait

Das Unternehmen SCHOKINAG hat seinen Sitz im Mannheimer Stadtteil Jungbusch. Im Jahr 1923 als Familienunternehmen *Schokinag-Schokolade-Industrie Herrmann GmbH & Co KG* gegründet, wurde es im Jahr 2009 vom US-amerikanischen Nahrungsmittelunternehmen Archer Daniels Midland (ADM) gekauft (Reuters, 2009).

Im August 2015 erfolgte für \$ 440 Mio. der Verkauf der Industrieschokoladen-Sparte von ADM an das Unternehmen Cargill. Dies wurde von der EU-Kommission mit Auflagen verknüpft, um eine gezielte Preispolitik der beiden US-Unternehmen zu unterbinden. Cargill wurde verpflichtet, das Werk in Mannheim zu verkaufen (European Commission, 2015; 2016; Proplanta, 2009).

Am 1. Mai 2016 übernahm die niederländische Investorengruppe Nimbus and Varova das Unternehmen und es wurde in SCHOKINAG-Schokolade-Industrie GmbH umgeformt und umbenannt (European Commission, 2015; 2016; Idlewight, 2016).

Das Portfolio der Firma umfasst weiße, Milch- und dunkle Schokolade sowie Kakaomasse. Der Verkauf erfolgt in flüssiger Form, bei der ein Tankzug den Kunden mit Schokoladenmasse beliefert. Außerdem besteht die Möglichkeit, verschiedene feste Waren herzustellen: Chips, Chunks und Drops (in Abb.1 zu sehen). Diese können, je nach Kundenwunsch, in diversen Gebindegrößen vertrieben werden (SCHOKINAG, 2017).



Abbildung 1: Auswahl diverser Chips, Chunks und Drops aus verschiedenen Schokoladen (SCHOKINAG, 2017a)

Im Portfolio sind Standardmassen und –produkte enthalten, aber es besteht für den Kunden ebenso die Möglichkeit, in enger Zusammenarbeit mit der R&D-Abteilung ein Produkt nach eigenen Anforderungen und Spezifikationen zu erarbeiten.

Für die Produktpalette liegen Nachhaltigkeitszertifikate (FairTrade, Rainforest Alliance, UTZ) sowie Kosher- und Halal-Zertifizierungen vor. Das Unternehmen wird jährlich auf die Einhaltung des gültigen IFS-Standards hin auditiert (SCHOKINAG, 2017).

### 3 Herstellung von Schokolade

Im Jahr 2016 wurden in Deutschland insgesamt 628,9 t Schokoladen-Halberzeugnisse hergestellt. Dazu zählen Kakaomasse, -butter und -pulver (ohne Zucker), Schokoladenüberzugsmasse sowie Kakaoglasur und andere, kakaohaltige Zubereitungen. Die produzierte Menge ist im Vergleich zum Vorjahr um 0,9 % angestiegen (BDSI, 2017b). Dies ist in Abb. 2 illustriert, welche die Menge an produzierten Schokoladenerzeugnissen im Jahr 2016 in 1.000 t zeigt.

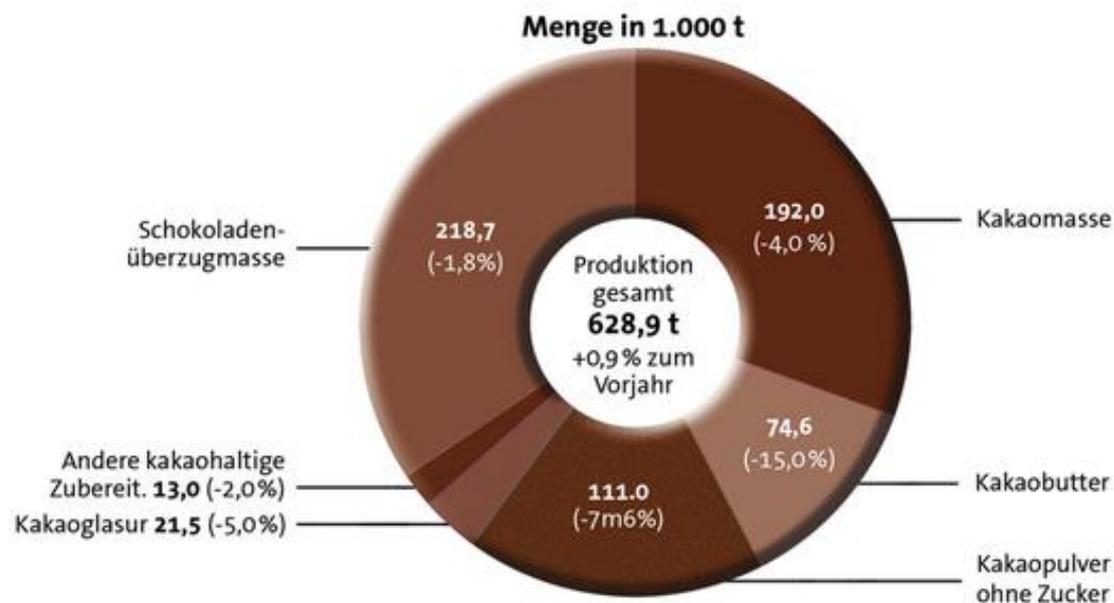


Abbildung 2: Produzierte Menge an Schokoladenhalberzeugnissen 2016; Angabe in Tonnen; Vergleich zum Vorjahr in [%] (BDSI, 2017b)

Damit zählen Produkte aus Schokoladen-Halberzeugnissen zu den deutschlandweit meist verzehrten Süßwaren. 2016 lag der Umsatz der Halberzeugnisse bei ca. 930 Mio. €, ein Wachstum von 8,2 % gegenüber dem Vorjahr (BDSI, 2017b).

Der Pro-Kopf-Verbrauch von Schokolade lag in Deutschland im Jahr 2016 bei 9,54 kg. Dazu zählen ungefüllte sowie gefüllte Tafeln und Riegel, weiße Schokolade, kakaohaltige Zuckerwaren, alkoholhaltige und alkoholfreie Pralinen und andere gefüllte Schokoladenerzeugnisse. Knapp 42 € gibt der Deutsche im Schnitt für den Konsum von Schokolade pro Jahr aus (BDSI, 2017b).

Die Herstellung von Schokoladenmasse sowie weiteren Halbfertigerzeugnissen ist ein hochkomplexer Prozess, bei welchem verschiedene Rohstoffe eingesetzt werden (Ziegleder, 2004). Auf dies soll in den folgenden Kapiteln eingegangen werden.

## 3.1 Rohstoffe

Die wichtigsten Rohstoffe für die Herstellung von Schokolade sind Kakaobohnen bzw. die daraus hergestellte Kakaomasse. Dabei unterscheidet man zwischen Konsumkakao, der vorrangig in Westafrika angebaut wird (z.B. Elfenbeinküste, Ghana), und Edelkakao, welcher aus Mittelamerika kommt (z.B. Ecuador, Venezuela). Der Konsumkakao macht dabei ca. 90 % der weltweit produzierten Menge aus (Ziegleder, 2004).

Weitere grundlegende Zutaten für Schokolade sind Zucker und Kakaobutter (Fincke, 1965b). Außerdem können Milchpulver, Emulgatoren und Aromen eingesetzt werden, um die Schokolade geschmacklich abzurunden. Dabei kann zwischen drei Grundarten der Schokolade unterschieden werden: weiße, Milch- und dunkle Schokolade. Sie unterscheiden sich in ihrer Kohlenhydrat-, Fett- und Proteinzusammensetzung, wie in Tabelle 1 zu sehen ist (Afoakwa, 2010a; Matissek, 2016a).

Tabelle 1: Weiße, Milch- und dunkle Schokolade und ihre Inhaltsstoffe im Vergleich (nach Afoakwa, 2010)

<b>Produkt</b>	<b>Kohlenhydrate [%]</b>	<b>Fett [%]</b>	<b>Eiweiß [%]</b>
<b>weiße Schokolade</b>	58,3	30,9	8,0
<b>Milchschokolade</b>	56,9	30,7	7,7
<b>dunkle Schokolade</b>	63,5	28,0	5,0

Laut dt. Gesetzgeber besteht weiße Schokolade aus folgenden Zutaten: „[...] Kakaobutter, Milch oder Milcherzeugnisse und Zuckerarten [...]“ (KakaoV, 2003). Die Besonderheit ist, dass sie keine Kakaonibs (Kern bzw. Kernbruch des Kakaos) enthält. Dies reduziert ihre Lagerfähigkeit, da keine Antioxidantien durch den Kakao in das Produkt gebracht werden (Afoakwa, 2010a; Kamphuis, 2009).

Für Milchschokolade macht die so genannte „Verordnung über Kakao- und Schokoladenerzeugnisse“ (KakaoV) genaue Vorgaben über die Mindestanteile an Gesamtkakaotrockenmasse (mind. 25 %), Milchtrockenmasse aus verschiedenen Quellen (mind. 14 %), fettfreie Kakaotrockenmasse (mind. 2,5 %) und Milchfett (mind. 3,5 %). Der Gesamtfettgehalt aus Kakaobutter und Milchfett muss mind. 25 % betragen, um die Bezeichnung Milchschokolade führen zu dürfen (KakaoV, 2003).

Dunkle Schokolade hingegen enthält, je nach Rezeptur, kaum bzw. keine Milchbestandteile. Weitere Zutaten wie Kakaobutter und Zucker werden eingesetzt, aber in anderen Zusammensetzungen und Rezepturen als bei Milchschokolade. Bitterschokolade wird oft als Ummantelung von sehr süßen, cremigen Füllungen verwendet, um den Geschmackseindruck abzurunden

## Herstellung von Schokolade

(Afoakwa, 2010a; Beckett, 2009a). Inzwischen sind Schokoladentafeln mit Kakaogehalten von bis zu 99 % im Handel erhältlich (Lindt & Sprüngli Deutschland GmbH, 2018).

Milch und Milcherzeugnisse dürfen laut Kakaoverordnung Bestandteil von Schokolade sein, solange ihr Anteil bezogen auf das Gesamtgewicht des Endprodukts nicht 40 % überschreitet (KakaoV, 2003). Meist wird dabei Milchpulver eingesetzt, um zu verhindern, dass das Wasser der flüssigen Milch die Zuckerkristalle in der Schokoladenmasse bindet und dadurch die Fließeigenschaften und das Mundgefühl beim Verzehr negativ beeinflusst werden (Afoakwa, 2010b; Beckett, 2009a).

Emulgatoren werden bei der Schokoladenherstellung vorrangig zur Einstellung der gewünschten Fließeigenschaften eingesetzt. Die Viskosität nimmt mit dem Einsatz von Emulgatoren ab, was beispielsweise genutzt wird, um die Masse nach dem Conchieren auf die erforderlichen Fließeigenschaften einzustellen. Dabei kommen pflanzliche Lecithine wie Sonnenblumen- oder Sojalecithin zum Einsatz (Afoakwa, 2010b; Fincke, 1965c).

Auch der Einsatz von Polyglycerin-Polyricinoleat (PGPR), auch bekannt als Zusatzstoff E 476, ist in Höchstmengen von 5 g/kg erlaubt (FDA, 2009; ZzuIV, 1998). PGPR ist ein Carbonsäureester eines oligomeren Glycerins mit polymerer Ricinolsäure. Es beeinflusst die Fließeigenschaften anders als Lecithin, denn es beseitigt die Fließgrenze der Schokoladenmasse, ohne dabei die Viskosität in großem Maße herabzusetzen (Belitz et al, 2008). Ammoniumsalze von Phosphatidsäuren bzw. Ammoniumphosphatide, auch bekannt als E 442 (Emulgator), dürfen bis zu 10 g/kg eingesetzt werden (Beckett, 2008; ZzuIV, 1998).

Der Einsatz von Aromen bei der Herstellung von Schokolade dient dazu, die fertigen Produkte geschmacklich abzurunden. Dabei kommt vor allem Vanillin zum Einsatz, der Hauptaromastoff der Vanille-Schote (Fincke, 1965c; Ziegler, 2004). Der Einsatz weiterer Aromen und Gewürze, wie beispielsweise Chili, Zimt oder Pfeffer ist möglich, aber in der industriellen Produktion eher unüblich (LGL Bayern, 2012). Bei SCHOKINAG wird aufgrund der Allergenproblematik prinzipiell nussfrei produziert (SCHOKINAG, 2018a; b).

So genannte Kakaobutteräquivalente (cocoa butter equivalent; CBE) sind laut KakaoV bei der Herstellung von Schokolade erlaubt, wenn sie:

- nicht-laurinsäurehaltige pflanzliche Fette darstellen, die reich an symmetrischen, einfach ungesättigten Triglyceriden sind,
- mit Kakaobutter in jedem Verhältnis mischbar und mit deren physikalischen Eigenschaften kompatibel sind und

- durch die Verfahren der Raffination oder Fraktionierung gewonnen werden (enzymatische Veränderungen der Triglyceridstruktur ist ausgeschlossen).

Zu den erlaubten pflanzlichen Fetten gehören Illipe, Borneo-Talg oder Tengawang, Palmöl, Sal, Shea, Kokum gurgi und Mangokern. Bei der Schokoladenherstellung dürfen diese bis zu 5 % verwendet werden. Außerdem ist der Einsatz von CBEs durch den Hinweis „enthält neben Kakaobutter auch andere pflanzliche Fette“ kenntlich zu machen (KakaoV, 2003).

### 3.2 Der Herstellungsprozess von Schokolade

Die Herstellung von Schokolade beginnt mit dem Vermischen der Grundzutaten (Kakaomasse und -butter, Zucker, Milchprodukte) gemäß der jeweiligen Rezeptur. Dabei entsteht eine grobe, viskose Masse, welche im Knetter bis zur plastischen Konsistenz geknetet wird (Ziegleder, 2004).

In der Vorwalze wird die vorgemischte Masse, die noch Kakaokernbruch enthält, gewalzt. Die Vorwalze besteht in der Regel aus zwei gegenläufig rotierenden Walzen mit einem Spalt, durch den die Masse zerkleinert wird. Die Partikelgröße beträgt dabei ca. 100  $\mu\text{m}$  (Fincke, 1965a; RitterSport, 2018).

Im nächsten Schritt wird das Knetgut in ein Fünfwalzwerk gefördert, wo es durch die zunehmenden Umlaufgeschwindigkeiten der Walzen feinerzkleinert wird. An der fünften Walze wird die Masse abgeschabt. Durch die Verringerung der Spaltbreiten reduziert sich die Korngröße und die Oberfläche der Partikel wird vergrößert (Ziegleder, 2004). Im Walzenspalt agglomerieren die kleinen Partikel (ca. 15  $\mu\text{m}$ ) zu Agglomeraten mit ca. 500  $\mu\text{m}$ . Diese schließen Fette in ihren Hohlräumen ein. Das fertige Walzgut weist nun eine pulverförmige, schuppige Struktur auf (Ziegleder, 2011). Die Temperatur der Walzen wird während des Prozesses im Inneren über eine Wasserkühlung reguliert. (RitterSport, 2018)

Anschließend müssen diese Agglomerate wieder zerkleinert werden, um das gewünschte Mundgefühl und den Schmelz der Schokolade zu erreichen. Dies geschieht während des Conchierens, einer mechanisch-thermischen Langzeitbehandlung der Schokoladenmasse.

Beim ersten Schritt, dem Trockenconchieren, werden die Agglomerate durch hohen, mechanischen Energieeintrag zerkleinert. Dies entfeuchtet die Masse, welche bei 40 – 50 °C noch nicht verflüssigt werden soll. Außerdem findet eine Entsäuerung statt, denn durch die ansteigenden Temperaturen werden flüchtige, aromaaktive, unerwünschte Stoffe wie z. B. Essigsäure ausgetrieben.

Im nächsten Schritt, dem Plastifizieren, wird die Temperatur auf 60 – 70 °C erhöht, um die Masse geschmeidig zu machen. Dieser Schritt leistet einen wesentlichen Beitrag zum späteren Geschmackseindruck der Schokolade.

## Herstellung von Schokolade

Durch die Zugabe von Kakaobutter und Lecithin wird beim Flüssigconchieren erneut eine flüssige Schokoladenmasse gebildet. Die gewünschte Viskosität und Fließgrenze können entsprechend der Rezeptur eingestellt werden (Ziegleder, 2004; 2011).

Der vereinfachte Ablauf der Schokoladenherstellung ist in Abbildung 3 zu erkennen.



Abbildung 3: Ablauf der Schokoladenherstellung (Ziegleder, 2004)

Die fertige Schokoladenmasse lagert anschließend in beheizbaren Tanks, bis sie entweder als flüssige Masse verladen und zum Kunden geliefert oder zu fester Fertigware verarbeitet wird. Bei der Weiterverarbeitung ist es wichtig, dass durch Rührwerke oder Umwälzpumpen verhindert wird, dass sich die Kakaobutter an der Oberfläche absetzt (Infozentrum Schokolade, 2016).

Um die gewünschten Eigenschaften wie Glanz, Schmelz, Festigkeit, Bruchverhalten und Wärme- bzw. Lagerstabilität zu erhalten, muss die Schokoladenmasse abgekühlt und ausgeformt werden. Entscheidend ist dabei, dass die Kakaobutter in der richtigen Form ( $\beta(V)$ -Form) erstarrt (Ziegleder, 2004). Dazu wird die Schokolade dünnflüssig gehalten und über diverse Temperaturintervalle kontrolliert auf ca. 28 °C abgekühlt. Anschließend wird die Schokolade wieder auf ca. 32 °C erwärmt. Die Temperaturkurve, die angewendet werden soll, hängt von der Sorte und dem Gehalt an Kakaobutter ab (Infozentrum Schokolade, 2016). Diese vortemperierte Schokolade ist immer noch gießfähig und kann deshalb in verschiedenen Formen verarbeitet werden. Nach dem Ausformen und Abfüllen wird die Schokolade in einem Kühltunnel auf unter 14 °C abgekühlt und die Kakaobutter kristallisiert endgültig aus. Sie hat den angestrebten Zustand erreicht und kann verpackt werden (Ziegleder, 2004).

## 4 Mineralölkohlenwasserstoffe / Mineral Oil Hydrocarbons

Mineralölkohlenwasserstoffe (Mineral oil hydrocarbons; MOH) bilden eine Gruppe von KWen mit einer Kettenlänge von zehn bis ca. 35 Kohlenstoffatomen (LCI Köln, 2014a). Andere Quellen beziehen sich auf Kettenlängen zwischen zehn bis 50 Kohlenstoffatomen (EFSA, 2012).

MOH setzen sich im Wesentlichen aus zwei Gruppen von KW-Verbindungen zusammen, den offenkettigen oder cyclisch gesättigten Mineralölkohlenwasserstoffen (MOSH) und den aromatischen Mineralölkohlenwasserstoffen (MOAH) (EFSA, 2012; LCI Köln, 2014a). Bei diesen beiden Gruppen handelt es sich um analytisch definierte Summenwerte, die sich wiederum aus mehreren hunderttausend Einzelverbindungen zusammensetzen (Matissek, 2016b).

Rückstände von Mineralölen kommen ubiquitär vor (Matissek, 2013). Sie gelangen in der Regel über die Lebensmittelverpackungen, welche aus recyceltem Papier hergestellt wurden, ins Produkt. Diese werden z. B. aus Zeitungspapier oder Kartons gefertigt, welche mit mineralölkohlenhaltigen Druckfarben bedruckt waren (Latscha et al, 2016; Matissek, 2016b). Weitere Eintragsquellen sind der Transport der Lebensmittel, z. B. in belasteten Jutesäcken, sowie der Herstellungsprozess der Lebensmittel und die umweltbedingte „Grundbelastung“ der Rohstoffe, z. B. durch Abgase, Emissionen oder Feinstaub (Matissek, 2016b). MOH können durch physikalische Abtrennung, wie Destillation oder Extraktion, oder durch chemische Umwandlungsprozesse von Rohöl oder synthetischen Produkten nach der Verflüssigung von fossilen Brennstoffen oder Biomasse entstehen (Behr's Verlag (Hrsg.), 2013).

Eine schematische Übersicht zu möglichen Eintragsquellen von MOH ist auf Abbildung 4 zu sehen. Daraus wird deutlich, dass die Kontamination mit MOSH bzw. MOAH an vielen Stellen entlang des Herstellungs- und Lagerungsprozesses stattfinden kann. Dies erschwert die genaue Bestimmung des Eintrittsmoments.

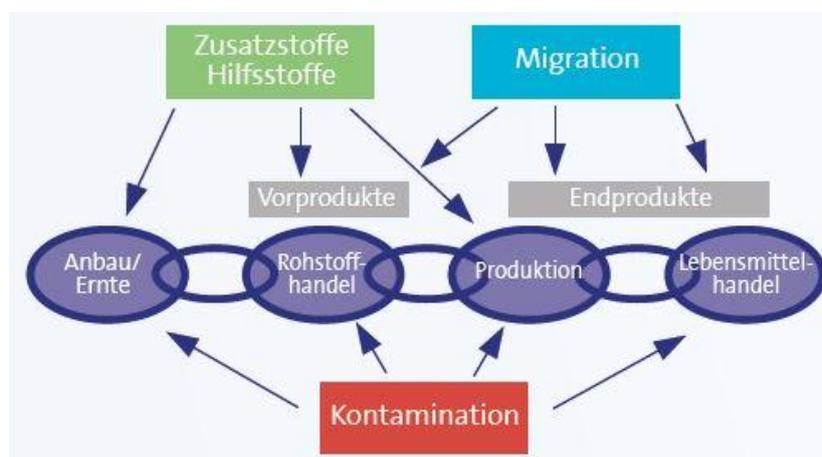


Abbildung 4: Potenzielle Eintragswege für MOH (LCI Köln, 2014a)

Die EFSA benennt in ihrem Gutachten zur Thematik als Ursachen für das Auftreten von MOH in Lebensmitteln außerdem:

- Schmierstoffe und Wachsbeschichtungen von Lebensmitteln und Anlagen
- weitere Quellen wie Zusatz- oder Verarbeitungshilfsstoffe (Behr's Verlag (Hrsg.), 2013; EFSA, 2012).

Die Bioakkumulation von MOH im Magen-Darm-Trakt ist abhängig von der Anzahl der Kohlenstoffatome. Kurzkettigere MOH mit Kettenlängen zwischen C<sub>14</sub> und C<sub>18</sub> werden bis zu 90 % aufgenommen, wohingegen C<sub>26</sub> bis C<sub>29</sub> nur noch zu 25 % aufgenommen wird. Die akute orale Toxizität von MOSH bzw. MOAH ist als gering einzuschätzen (Behr's Verlag (Hrsg.), 2013).

Nachfolgend soll näher auf MOSH bzw. MOAH und ihren Ursprung eingegangen werden. Außerdem werden weitere KWe betrachtet.

#### **4.1 Mineral Oil Saturated Hydrocarbons (MOSH)**

MOSH machen mit 75 – 85 % die Majorfraktion der Mineralölkohlenwasserstoffe aus. Es handelt sich um Paraffine (offenkettige KWe) oder Naphtene (cyclische KWe) mit niedriger bis mittlerer Viskosität (Latscha et al, 2016; Matissek, 2016b). Die offenkettigen Paraffine wiederum lassen sich in lineare n-Alkane (ab 20 C-Atomen wachsartig) und verzweigte KWs (in der Regel flüssig) einteilen (Biedermann & Grob, 2012). Die Grundstrukturen von MOSH sind in Abbildung 5 zu sehen.

Sie stammen entweder direkt aus Erdöl oder werden bei der Hydrierung von Aromaten oder anderen Umwandlungsprozessen bei der Raffination gebildet (BfR, 2012b).

Kurzkettige gesättigte KWe können leicht vom Körper aufgenommen werden, wo sie sich in bestimmten Organen oder Geweben, wie Leber, Herzklappen oder Lymphknoten, anreichern. Dort können sie Schädigungen des Gewebes verursachen (Matissek, 2016b). Außerdem wird vermutet, dass MOSH in hohen Dosen als Tumorpromotor wirken könnten (Behr's Verlag (Hrsg.), 2013; Schulz, 2013).

Mit einem Vorkommen von bis zu 1 g im menschlichen Körper stellen gesättigte KWe mengenmäßig eine der größten Verunreinigungen dar (Foodwatch, 2015). Ein direkter Nachweis zur Gesundheitsbeeinträchtigung beim Menschen ist bisher jedoch nicht erbracht (BfR, 2010).

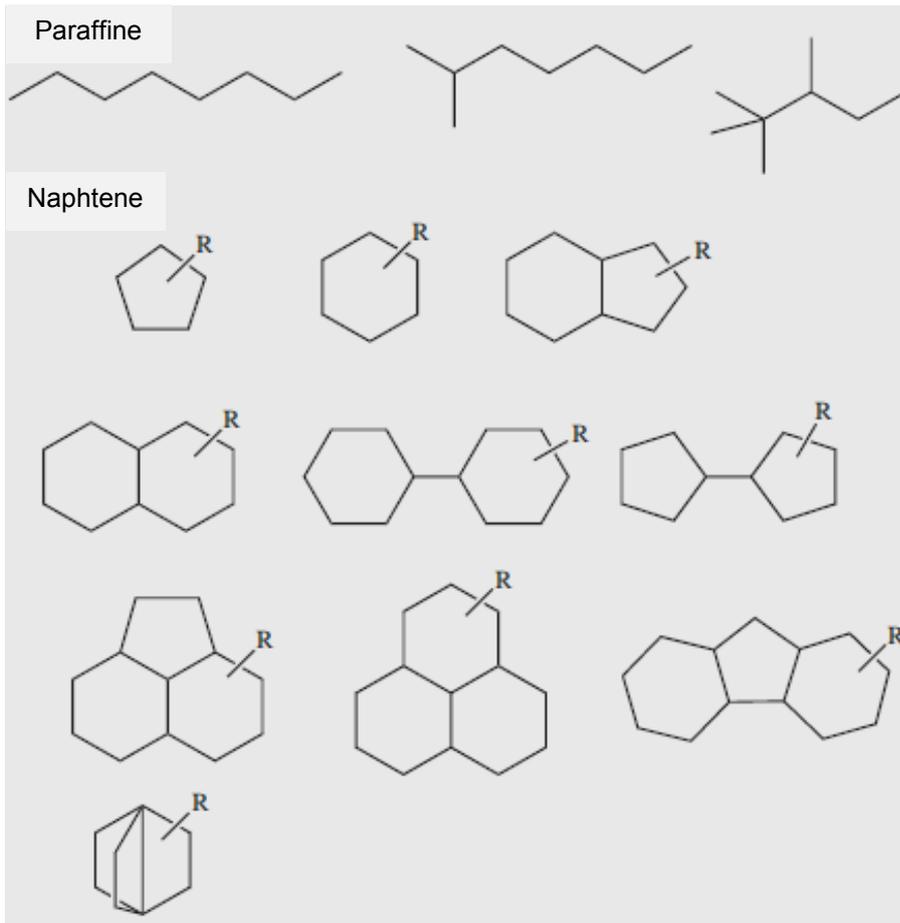


Abbildung 5: Grundstrukturen von MOSH (Matissek, 2016b)

## 4.2 Mineral Oil Aromatic Hydrocarbons (MOAH)

Mit 15 – 25 % stellt MOAH die Minorfraktion dar und besteht vorrangig aus 1 – 4-Ringsystemen. Diese sind in der Regel alkyliert (97 – 99 %). MOAH bezeichnet Kohlenwasserstoffe im C-Zahlenbereich von  $> C_{10}$  bis  $\leq C_{24}$  und  $> C_{24}$  bis  $\leq C_{35}$  (Biedermann et al, 2009; Matissek, 2016b).

Selbst wenn der überwiegende Teil des Moleküls aus gesättigten Anteilen besteht, werden KWe mit mindestens einem aromatischen Ring den MOAH zugeordnet (BfR, 2012b).

Die Grundstrukturen von MOAH sind beispielhaft in Abbildung 6 zu sehen.

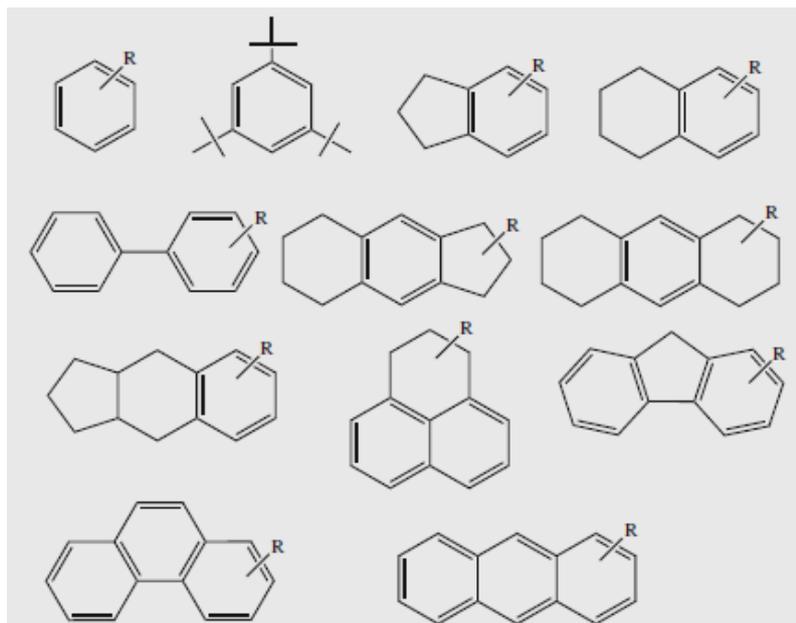


Abbildung 6: Grundstrukturen von MOAH (Matissek, 2016b)

Auch polyzyklische aromatische KWe (PAK) werden zu MOAH hinzugezählt (Behr's Verlag (Hrsg.), 2013). Einige PAKs sind für Menschen karzinogen, außerdem besteht die Gefahr der Fruchtschädigung bzw. Beeinträchtigung der Fortpflanzungsfähigkeit (Belitz et al, 2008; BfR, 2009). MOAH sollten möglichst von den polyaromatischen KWe (PAH) abgegrenzt werden. Diese sind nur wenig alkyliert und lassen sich leicht als Einzelsubstanzen analysieren. Sie stellen nur einen geringen Bestandteil der Gesamtheit von MOAH dar (Biedermann & Grob, 2012).

MOAH mit drei oder mehr aromatischen Ringen können durch Cytochrom-P450-Enzym zu chemisch reaktiven genotoxischen, also potentiell krebserregenden Stoffen aktiviert werden (Behr's Verlag (Hrsg.), 2013).

Die Einstufung der gesundheitlichen Gefahr, welche von MOAH ausgeht, gestaltet sich schwierig. Die Datenlage hierzu ist nicht ausreichend, um eine abschließende Bewertung vornehmen zu können (BfR, 2010).

### 4.3 Weitere Kohlenwasserstoffe

Neben MOSH und MOAH gibt es noch weitere KWe, die so genannten Polyolefin oligomeric hydrocarbons (POH). Den Großteil dieser Gruppe machen die Polyolefin oligomeric saturated hydrocarbons (POSH) aus, einen geringen Anteil bilden die Polyolefin oligomeric monounsaturated hydrocarbons (POMH). PE-POSH, die aus Polyethylen (PE) bestehen, PP-POSH aus Polypropylen (PP) und Poly- $\alpha$ -Olefine (POA) gehören ebenfalls zu den POH (Matissek, 2016b).

Vor allem PE- und PP-POSH, die ihren Ursprung in Folien und Plastikflaschen haben, sind analytisch nur schwer von MOSH zu unterscheiden (LCI Köln, 2014b). Prinzipiell können POSH von MOSH über ihre chromatografischen Muster unterschieden werden. Sind aber sowohl MOSH als auch POSH in der Probe vorhanden, ist eine Differenzierung kaum bzw. gar nicht möglich (Biedermann & Grob, 2012).

POA stammen aus der synthetischen Herstellung kurzkettiger Polyethylene oder olefinischer Fraktionen (Steam-Cracking-Verfahren oder destillativ). Niedermolekulare POAs sind oftmals Hauptbestandteil von Schmierölen, die in der Lebensmittelindustrie eingesetzt werden. Höhermolekulare POAs finden Anwendung bei Kleber oder Schmelzklebstoff (BfR, 2012b; Biedermann & Grob, 2012).

POA können gaschromatografisch ausgewertet werden, da sie als eine Reihe schmaler Peaks mit regelmäßigen Abständen auftreten. Dabei können sie entweder zur MOSH/MOAH-Fraktion zugezählt werden oder sie werden vorab eluiert (Biedermann & Grob, 2012).

### **4.4 Gesetzgebung und Grenzwerte**

Für Gehalte an Mineralölrückständen in Lebensmitteln gibt es nach aktuellem Stand (April 2018) keine gesetzlichen Grenzwerte, welche für die Industrie bindend sind. Ebenso fehlt eine definierte, durch Ringversuche überprüfte Analyseverfahren zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von MOSH/MOAH (BfR, 2012b; LCI Köln, 2012).

Das Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMELV) hat im Februar 2017 einen Entwurf zur Änderung der Bedarfsgegenständeverordnung erarbeitet, die sogenannte „Mineralölverordnung“. Diese Verordnung ist allerdings noch nicht in Kraft getreten (BMELV, 2017). Vorgesehen ist, dass ein spezifischer Migrationsgrenzwert für MOAH festgelegt wird. Dieser soll sich an der Nachweisgrenze orientieren (0,5 mg/kg). Wird dieser Wert überschritten, ist das Lebensmittel nicht verkehrsfähig und darf nicht angeboten werden (BDSI, 2013; BfR, 2012b).

Durch entsprechende Aufarbeitung der Proben (Anreicherung, Epoxidierung) kann für MOAH eine Nachweisgrenze von 1 mg/kg bzw. 0,5 mg/kg erreicht werden. Allerdings bleibt hier abzuwägen, ob diese Nachweisgrenze in Bezug auf toxikologische Gutachten (hinsichtlich der karzinogenen Wirkung von MOAH) ausreichend ist (Biedermann et al, 2009).

Ebenso steht eine allgemeine, gesundheitliche Bewertung der MOSH/MOAH noch aus. Das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) erachtet die Datenlage als unzureichend, um eine fundierte Beurteilung abgeben zu können (BfR, 2010).

Die eingangs erwähnten Analyseergebnisse (Stiftung Warentest) der Adventskalender basieren auf einer organisationsinternen Festlegung (Stand 23.11.2012). Dafür wurden MOSH, POSH und POA zu einer analytischen Gruppe zusammengefasst und in folgende Kategorien eingeteilt:

- stark:  $\geq 10$  mg/kg, vermeidbare Belastung
- deutlich: 5 – 10 mg/kg
- gering:  $\leq 5$  mg/kg

Auch der Gehalt an MOAH wurde kategorisiert:

- hoch:  $\geq 3$  mg/kg
- ja:  $\geq 0,5$  mg/kg
- nein:  $\leq 0,5$  mg/kg

Die Kategorien, welche die Stiftung Warentest festgelegt hat, sind nur grob nach mittel- und länger-kettigen Kohlenstoffatomen eingeteilt. Dabei entspricht mittelkettig C<sub>17</sub> bis C<sub>24</sub> und längerkettig C<sub>25</sub> bis C<sub>35</sub> (Stiftung Warentest, 2012).

Foodwatch hingegen unterteilt die Ergebnisse nach MOSH und MOAH. Es wurde, je nach Produkt, mit verschiedenen Bestimmungsgrenzen gearbeitet. Diese liegt für MOSH (bis C<sub>35</sub>) stets bei 0,5 mg/kg, allerdings wird bei MOAH unterschieden zwischen Bestimmungsgrenzen für < C<sub>16</sub> von 0,5 mg/kg und C<sub>16</sub> bis C<sub>35</sub> von 1,0 mg/kg. Die Anwendung der MOAH-Bestimmungsgrenzen erfolgte produktbezogen unterschiedlich (Foodwatch, 2016).

In der Laborvergleichsstudie, welche das Institut Kirchhoff Berlin GmbH unter der Leitung von E. Becker 2014 durchführte, wurden matrixabhängige Bestimmungsgrenzen ermittelt, die auf den Erfahrungen und Ergebnissen der Studienteilnehmer beruhen. Diese orientieren sich am Fettgehalt der zu untersuchenden Probe. Für Fettgehalte bis ca. 40 %, wozu auch Schokolade gehört, wurde eine Bestimmungsgrenze von 0,5 – 1,0 mg/kg angegeben. Eine Unterscheidung zwischen MOSH bzw. POSH und MOAH wurde dabei nicht gemacht (Becker, 2014).

Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurde eine allgemeine Bestimmungsgrenze von 0,5 mg/kg gewählt, die sich an der Nachweisgrenze des IQ Köln orientiert.

## **5 Material und Methoden**

Um ein möglichst breites Bild über die Gehalte an MOSH/MOAH entlang des Herstellungsprozesses zu gewinnen, wurden Roh- und Zusatzstoffe sowie Fertigprodukte untersucht. Die Frequenz der Beprobung folgt dabei der gültigen Gefahrenanalyse gemäß des HACCP-Konzepts sowie einer eingehenden Prüfung durch die Qualitätsabteilung (SCHOKINAG, 2018b; c).

### **5.1 Untersuchte Proben**

Es wurden insgesamt 22 Schokoladenmassen untersucht bzw. ausgewertet, dies in folgender Zusammensetzung:

- sieben weiße Schokoladen
- drei Milkschokoladen
- zwölf dunkle Schokoladen

Je eine Milch- und dunkle Schokolade wurden dafür gemäß des Monitoring-Plans für die Erstellung der vorliegenden Arbeit zur Analyse verschickt.

29 Kakaomassen wurde analysiert, davon waren acht Proben eigene und 21 Proben fremde Kakaomassen. Außerdem wurden 20 Chargen Kakaobutter und drei Kakaopulver untersucht.

Des Weiteren wurden verschiedene Milchpulver untersucht bzw. Daten der Lieferanten angefordert. Insgesamt wurden elf Pulver betrachtet, davon vier Magermilchpulver, vier Vollmilchpulver und drei nicht näher spezifizierte Milchpulver. Erstmals wurde außerdem eine Probe Sojalecithin untersucht.

### **5.2 Analytik der Rohstoffe und Produkte**

Im folgenden Abschnitt sollen die eingesetzten Gerätschaften und deren Prozessparameter erläutert werden. Es wird auf die Probenaufarbeitung eingegangen. Außerdem werden die Auswertung der Chromatogramme sowie eventuell damit verbundene Schwierigkeiten erläutert.

#### **5.2.1 Verwendete Geräte**

Da es sich bei Mineralölrückständen um komplexe Stoffgemische handelt, die als Summe quantifiziert werden müssen, gestaltet sich diese Quantifizierung schwierig (Matissek, 2016b).

## Material und Methoden

In der Regel erfolgt die Analytik gaschromatografisch. Die Vorteile der Gaschromatografie (GC) liegen in der guten Trennung von MOSH und MOAH und der niedrigen Nachweisgrenze, welche durch die direkte Injektion großer Aliquote ermöglicht wird. Außerdem werden Kontaminationen vermieden, da es sich um ein geschlossenes System handelt, welches automatisiert betrieben wird (Biedermann & Grob, 2012).

Gaschromatografen haben höhere Bodenzahlen (im Vergleich zur Flüssigkeitschromatografie). Dadurch wird die Untersuchung komplexer Proben, auch im Bereich der Spurenanalytik, ermöglicht (Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 2015).

Wird der GC eine Flüssigkeitschromatografie (LC) vorgeschaltet, können MOSH/POSH und MOAH vorab getrennt werden, um eine bessere Quantifizierung zu ermöglichen. Dazu eignet sich beispielsweise die Hochleistungsflüssigkeitschromatografie (HPLC) (Eurofins, 2017; LCI Köln, 2012).

Die HPLC kann zur Aufreinigung der Probe und zur Vortrennung der zu analysierenden Substanzen genutzt werden. Der Vorteil dabei liegt in der hohen Trenneffizienz (LCI Köln, 2013). Durch die Entfernung störender Substanzen wird die Nachweisgrenze gesenkt und ermöglicht die Nutzung nicht-selektiver Detektoren wie beispielsweise dem Flammenionisationsdetektor (FID) (Biedermann & Grob, 2012).

Die HPLC-Säule mit einer Länge von 0,25 m und einem Durchmesser von 2 mm ist mit Silika-Gel gespickt, wie sie beispielsweise von der Firma Merck KGaA (Darmstadt, Deutschland) vertrieben wird. Die Säule wird über zwei verschiedene Pumpen mit Hexan und Dichlormethan beschickt. Dadurch lässt sich ein Gradient einstellen, der mit Hexan beginnt und nach einer gewissen Dauer 30 % Dichlormethan erreicht. Die Säule kann rückgespült und re-konditioniert werden. Unter diesen Bedingungen ergibt sich für MOSH ein Zeitfenster von 2 – 3,5 min und für MOAH 4 – 5,5 min. Der Zeitraum dazwischen sollte weder MOSH, noch MOAH aufweisen (Biedermann & Grob, 2012).

Detektoren lassen sich im Allgemeinen anhand ihrer Selektivität, Empfindlichkeit, Linearbereich und Preis unterscheiden. Der FID zählt als universeller Detektor mit großer Linearität, der fast alle kohlenstoffhaltigen Substanzen erfassen kann. Die Detektorempfindlichkeit ist in etwa proportional zur Anzahl der Kohlenstoffatome (bei reinen Kohlenwasserstoffen). Heteroatome können nur schwer, Carbonyl-Kohlenstoffatome (z.B. Ameisensäure, Formaldehyd) gar nicht erfasst werden. Es handelt sich dabei um einen massenflussabhängigen/destruktiven Detektor (Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 2015). Die Nachweisgrenze liegt bei 1 pg C/s

## Material und Methoden

bzw. 0,5 mg/kg (im Lebensmittel) (Biedermann & Grob, 2012; Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 2015).

Als grobe Faustregel kann man sagen, dass ungefähr 0,05 mg an MOSH und/oder MOAH notwendig sind, um ein integrierbares Chromatogramm zu bilden. Die Auswertung dessen ist abhängig von der Stabilität der Basislinie, der Ausdehnung (bezogen auf die Abszissenachse) und möglichen Interferenzen (Biedermann & Grob, 2012).

Die Molekularmassenverteilung wird über die jeweiligen Retentionszeiten der n-Alkane (bei MOSH) bzw. die absoluten Retentionszeiten (bei MOAH) bestimmt. In einem eingeschränkten Rahmen lässt sich sogar feststellen, ob es sich bei den gesättigten KWe um MOSH oder POSH handelt (BfR, 2012b; EFSA, 2012). Ein weiterer Vorteil des FIDs ist, dass eine Quantifizierung auch ohne Kalibrierung möglich ist, da Komponenten mit ähnlicher Struktur annähernd gleiche Antworten pro Masse liefern. Dies ist vor allem bei Substanzen interessant, die nicht als reine Standards zur Verfügung stehen, unter anderem auch MOSH und MOAH (Biedermann & Grob, 2012).

Gängig ist eine online gekoppelte LC-GC-FID, welche sich am Normentwurf „Lebensmittel – Pflanzliche Öle und Lebensmittel auf Basis pflanzlicher Öle – Bestimmung von Mineralölen aus gesättigten Kohlenwasserstoffen (MOSH) und aus aromatischen Kohlenwasserstoffen (MOAH) mit on-line HPLC-GC-FID“ (DIN EN 16995) orientiert (DIN-NAL, 2017; LCI Köln, 2012).

Vorteilhaft an diesem apparativen Aufbau ist die Minimierung von Kontaminationen, da es sich um ein geschlossenes System handelt. „Da die Analyten der LC-Fraktion komplett in die GC überführt werden und störende Matrix vorher entfernt wird, ist eine deutlich erhöhte Nachweisempfindlichkeit gegeben.“ (LCI Köln, 2013)

Weitere Möglichkeiten der Analytik sind die Nutzung einer GC/FID oder einer GC/FID/MS (Massenspektrometrie). Auf diese verschiedenen Methoden soll an dieser Stelle jedoch nicht näher eingegangen werden, da die übliche Messmethode für die Bestimmung von MOSH/MOAH mittels LC-GC-FID erfolgt (Schulz, 2013). Mit der Analytik wurde das IQ Köln beauftragt (IQ Köln, 2018b).

### **5.2.2 Probenaufarbeitung**

Das BfR hat im Jahr 2012, in Zusammenarbeit mit dem Kantonalen Labor Zürich (KLZH), eine Empfehlung zur Probenaufarbeitung und Analyse veröffentlicht, welche die etablierte Vorgehensweise schildert. Sie bezieht sich auf Verpackungsmaterialien und (trockene) Lebensmittel (BfR, 2012a). Die Aufarbeitung des IQ Köln erfolgt in Anlehnung an diese Empfehlung (IQ Köln, 2018c).

Die zu untersuchende Probe muss vor der chemischen Aufarbeitung erst einmal zerkleinert und ggf. homogenisiert werden. Bei trockenen Lebensmitteln, zu denen auch Schokolade mit einem  $a_w$ -Wert von 0,4 – 0,5 zählt, muss ein aliquoter Anteil zermahlen/zerkleinert werden, bevor 10 g  $\pm$  0,1 g eingewogen werden (Beckett, 2009b; BfR, 2012a). Dieser Teilprobe werden 10  $\mu$ l interner Standard zugegeben. Dieser wird aus sechs verschiedenen Stammlösungen hergestellt, welche wiederum aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen bestehen, welche in einem bestimmten Verhältnis mit Toluol aufgefüllt werden (BfR, 2012a; IQ Köln, 2018c).

Zu den Stammlösungen gehört beispielsweise Cyclohexylcyclohexan (Cycy,  $C_{12}H_{22}$ ) zur Bestimmung von MOSH. Zur Sicherstellung, dass Cycy nicht während des Analyseprozesses verloren gegangen ist, werden die sehr flüchtigen n-C<sub>11</sub> und n-C<sub>13</sub> verwendet. Cholestan (Cho) dient als Marker für die vollständige Eluierung der MOSH-Fraktion (Biedermann & Grob, 2012).

1- und 2-Methylnaphthalin (MN,  $C_{11}H_{10}$ ) bilden den internen Standard für die Bestimmung von MOAH. n-Pentylbenzen (5B) dient zur Kontrolle der internen Standards analog zu n-C<sub>11</sub>. Anfang und Ende der MOAH-Fraktion werden durch Tri-tert-butylbenzen (TBB) und Perylen (Per) angezeigt (Biedermann & Grob, 2012).

Es ist auch möglich, die Probe in anderen Verhältnissen aufzuarbeiten, so z.B. 5 g  $\pm$  0,1 g Probe in 10 ml Hexan zu lösen und mit 25  $\mu$ l internen Standard zu versetzen (Biedermann et al, 2009). Eine weitere Möglichkeit besteht darin, 5 g  $\pm$  0,1 g Probe einzuwiegen, mit 5  $\mu$ l Standard aufzustocken und mit Hexan auf 10 ml aufzufüllen (Biedermann & Grob, 2012).

Die Wahl, nach welchem Verfahren vorgegangen wird, hängt davon ab, welches Probenmaterial vorliegt. Außerdem kann der interne Standard unterschiedlich hergestellt werden.

Ein Ablauf der chromatografischen Festphasenextraktion zur Trennung von MOSH und MOAH ist in Abbildung 7 zu sehen. Dargestellt ist, wie zuerst mit dem Eluent A (Hexan bzw. 1:1 (v/v) Ethanol-/Hexan-Gemisch) das Totvolumen und anschließend die MOSH-Fraktion abgetrennt wird. Im Anschluss extrahiert man mit Eluent B (Dichlormethan-/Toluol-Mischung, aufgefüllt mit Hexan) die MOAH-Fraktion (BfR, 2012a).

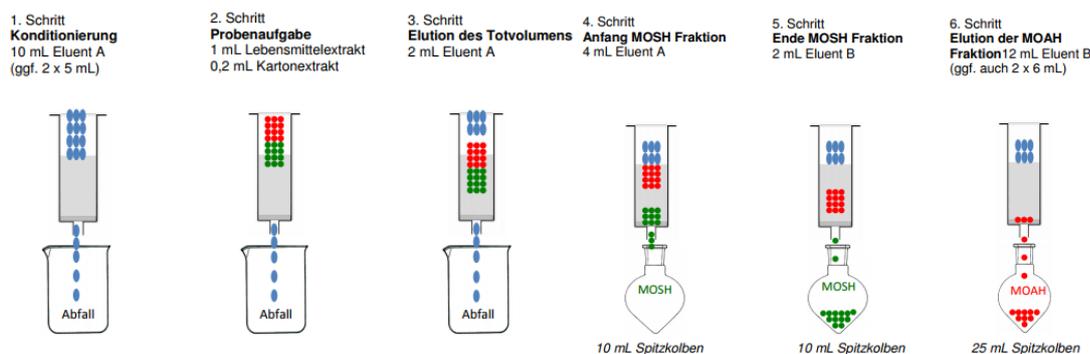


Abbildung 7: Arbeitsschritte der chromatografischen Festphasenextraktion zur Trennung von MOSH und MOAH (BfR, 2012a)

### 5.2.3 Messung der Proben

Die Analytik der Probe mittels GC-LC-FID sollte über eine Vor- und eine anschließende Trennsäule laufen. Für die unbelegte Vorsäule sollte ein rohes oder desaktiviertes fused silica verwendet werden. Die Länge der Vorsäule beträgt 7 m, der Innendurchmesser 0,53 mm. Die Durchflussrate sollte mindestens 190 µl/min betragen, damit ein ausreichender Transfer des Fraktionsvolumens in die Trennsäule übergehen kann. Die Vorsäule sollte eine geringe Retentionskraft aufweisen, um eine Peakverbreiterung auf dem Chromatogramm zu vermeiden (BfR, 2012a; Biedermann & Grob, 2012).

Die Trennsäule selbst hat eine stationäre Phase aus 100 % Dimethylpolysiloxan. Sie ist zwischen zehn und 15 m lang, hat einen Innendurchmesser von 320 µm und eine Filmdicke von 0,1 µm (BfR, 2012a; Biedermann & Grob, 2012). Auch eine Länge von sieben bis zehn m ist möglich, dazu ein Innendurchmesser von 250 µm (Biedermann et al, 2009; Biedermann & Grob, 2012).

Die chromatografischen Bedingungen sollten folgendermaßen gewählt werden:

- Trägergas: Wasserstoff, Helium (Druck von bis zu 60 kPa)
- Anfangstemperatur 75 °C, steigendes Temperaturprogramm bis auf 380 °C
- hohe Flussrate des Gasstroms (2,8 ml/min Eingangsdurchfluss)
- Injektor cool on-column (40 µl Injektorvolumen, Injektionsgeschwindigkeit: slow)  
(BfR, 2012b; Biedermann et al, 2009; Biedermann & Grob, 2012)

Nach jeder Messung sollte die Säule durch eine Rückspülung für die erneute Analytik rekonditioniert werden. Dafür wird die Säule nach wenigen Minuten für ca. neun Minuten mit Dichlormethan (Durchflussrate 500 µl/min) gespült und anschließend mit Hexan für zehn Minuten (Durchflussrate 500 µl/min) rekonditioniert (Biedermann et al, 2009).

Die Temperatur des FIDs sollte 370 – 375 °C betragen. Des Weiteren sind folgende Parameter zu wählen:

- Wasserstoff: 40 ml/min
- Luft-Durchfluss: 450 ml/min
- Durchfluss- Modus: konstant Makeup (Makeup- Durchfluss: 45 ml/min, Stickstoff)  
(BfR, 2012a)

## 5.2.4 Auswertung der Chromatogramme

Die Software zur Auswertung der erhaltenen Chromatogramme sollte die Flächen der breiten Peaks mit senkrechten Schnitten integrieren. Außerdem müssen die überstehenden Signale durch manuelle Schnitte subtrahiert werden und die Basislinie frei festlegbar sein (BfR, 2012b).

Die grafische Auswertung erfolgt in  $\text{mm}^2$ . Die Chromatogramme zeigen eine dreieckartige Form, welche jedoch keine scharfen Peaks bilden, sodass die Bestimmung von Einzelkomponenten unmöglich ist. Stattdessen ist ein chromatografischer „Hügel“/Hump zu sehen, der auch „unresolved complex mixture“ (UCM) genannt wird (Matissek, 2016b).

Alle Substanzen, welche zum UCM beitragen und somit die Auswertung der gewünschten Komponenten stören, müssen idealerweise durch die Vortrennung entfernt werden (Biedermann & Grob, 2012). Ein Chromatogramm mit einem solchen Hump ist auf Abbildung 8 zu sehen.

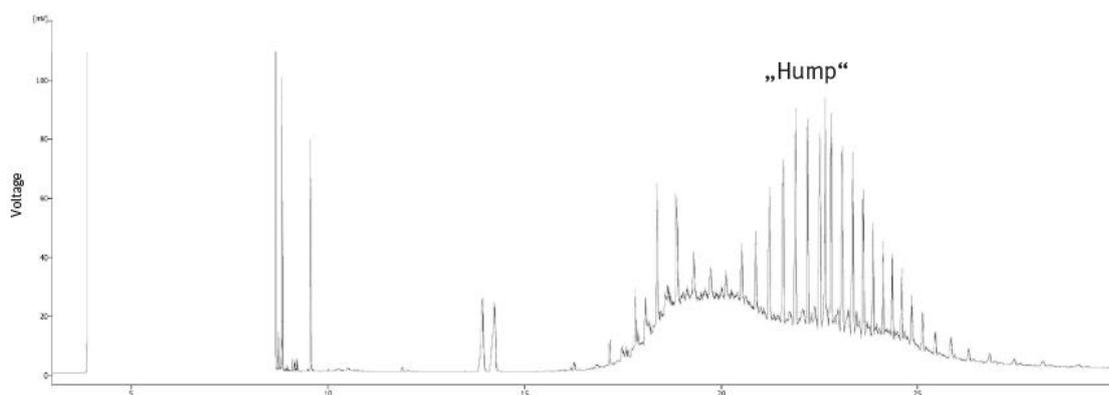


Abbildung 8: Darstellung eines chromatografischen Humps bei einer MOSH-Untersuchung (LCI, 2016)

Diese Unschärfe liegt an den Interferenzen durch:

- lebensmitteleigene Olefine (z. B. Terpene, Squalene) und/oder
- Einträge von Oligomeren (POSH) aus Polyolefin-basierten Kunststoffverpackungen (PE, PP) und/oder
- Einträge von Isoparaffinen mit kurzen Haupt- und langen Seitenketten (POA) aus Schmierölen und/oder
- natürlichen Harzen aus Holz (Koloophonium) oder Wachsen.

Das heißt, dass bei der Analytik von MOSH/MOAH auch Stoffe erfasst werden, welche nicht zu den Mineralölen zählen. Teilweise werden KWs zu den MOSH-Gehalten gerechnet, die unbedenklich sind (BDSI, 2013).

## Material und Methoden

Bei der Auswertung der Chromatogramme sollten folgende Schritte durchgeführt werden (manuell/mit Auswertungssoftware):

1. Festlegung der Basislinie aus dem Blindwert-Chromatogramm (im Idealfall eine horizontale Linie auf dem tiefsten Punkt im Chromatogramm)
2. Festlegung der Integrations-Schnitte für die Molekularmassenbereiche:
  - a. MOSH/POSH-Chromatogramm
  - b. MOAH-Chromatogramm
3. Gesamtflächen der Molekularmassenbereiche integrieren
4. natürlich im Lebensmittel vorkommende Anteile und nicht MOAH zuzurechnende Komponenten von der MOAH-Fraktion abziehen
5. zugefügte Standards identifizieren, integrieren und von der Gesamtfläche abziehen
6. integrierte Flächen über den internen Standard quantifizieren (BfR, 2012a)

Die chromatografischen Integrations-Schritte werden durch die fehlenden gesetzlichen Vorgaben von den Laboren und Instituten oftmals unterschiedlich gewählt. In Tabelle 2 ist eine Übersicht verschiedener Schnitte zu sehen.

Tabelle 2: Chromatografische Schnitte bei der Auswertung von MOSH/MOAH (Becker, 2014; BfR, 2012a; IQ Köln, 2018a)

	<b>BfR 2012</b>	<b>DLR Spezial März 2014</b>	<b>IQ Köln 2017</b>
<b>MOSH</b>	$C_{10} \text{ bis } \leq C_{16}$	$C_{10} \text{ bis } \leq C_{16}$	$C_{10} \text{ bis } \leq C_{16}$
	$> C_{16} \text{ bis } \leq C_{25}$	$> C_{16} \text{ bis } \leq C_{20}$	$> C_{16} \text{ bis } \leq C_{20}$
	$> C_{25} \text{ bis } \leq C_{35}$	$> C_{20} \text{ bis } \leq C_{24}$	$> C_{20} \text{ bis } \leq C_{24}$
	-	$> C_{24} \text{ bis } \leq C_{35}$	$> C_{24} \text{ bis } \leq C_{35}$
	-	-	$> C_{35} \text{ bis } \leq C_{50}$
<b>MOAH</b>	$C_{10} \text{ bis } \leq C_{25}$	$\leq C_{24}$	$C_{10} \text{ bis } \leq C_{24} \text{ bzw. } C_{10} \text{ bis } \leq C_{16}$
	$> C_{25} \text{ bis } \leq C_{35}$	$> C_{24} \text{ bis } \leq C_{35}$	$> C_{24} \text{ bis } \leq C_{35}$
	-	-	$> C_{35} \text{ bis } \leq C_{50}$

In mehreren Literaturquellen wird empfohlen, den chromatografischen Schnitt nach  $C_{35}$  zu setzen. KWe oberhalb von  $C_{40}$  werden nicht vom menschlichen Körper aufgenommen und verlieren damit ihre toxikologische Bedeutung (Becker, 2014; BfR, 2012a; Biedermann & Grob, 2012).

Der Vollständigkeit halber wurden aber auch die Gruppen von  $> C_{35} \text{ bis } \leq C_{50}$  sowohl für MOSH, als auch für MOAH in den Auswertungstabellen der vorliegenden Arbeit aufgenommen und betrachtet.

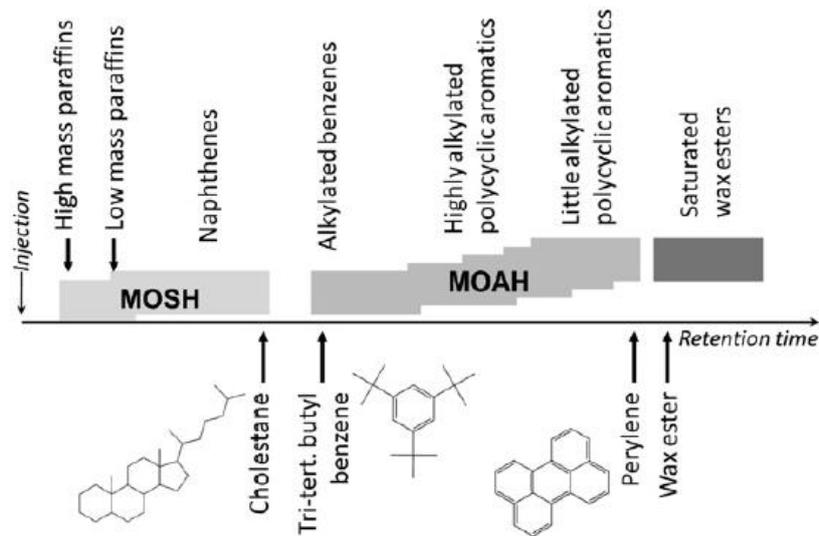


Abbildung 9: Elutionssequenzen verschiedener MOSH- und MOAH-Komponenten (oben) sowie die etablierten Standards für die Fraktionen (Biedermann & Grob, 2012)

Abbildung 9 verdeutlicht die Elutionssequenzen über die fortlaufende Retentionszeit. Es ist zu sehen, dass zuerst die höhermassigen, dann die niedermassigen Paraffine eluiert werden. Zuletzt werden die Naphthene gelöst und ausgespült. Wie bereits dargelegt, ist die Detektion von Cho der Indikator für eine abgeschlossene/vollständige MOSH-Elution (Biedermann & Grob, 2012). Die Detektion von TBB kennzeichnet den Beginn der Eluierung der MOAH-Fraktion. Ihnen folgen die alkylierten Benzene und anschließend erst die hochalkylierten, dann die wenig alkylierten polyzyklischen Aromaten. Die MOAH-Fraktion ist vollständig eluiert, wenn Per detektierbar ist. Die nachfolgenden Wachsester spielen bei der vorliegenden Betrachtung keine Rolle (Biedermann & Grob, 2012).

Die MOSH- bzw. MOAH-Gehalte bei der Analytik von Lebensmitteln lassen sich wie folgt berechnen:

$$\text{Konz. Lebensmittel}_{\text{MOSH oder MOAH}} [\text{ppm}] = \frac{(\text{Fläche}_{\text{MOSH oder MOAH}} \cdot \text{Konz. interner Std.})}{\text{Fläche}_{\text{interner Std.}}}$$

(Gleichung 1) (BfR, 2012a)

Die Bestimmung anhand der Molekularmassenverteilung lässt Rückschlüsse zu den Mineralölprodukten und den Quellen der Verunreinigung zu. Außerdem kann die Art des Übergangs abgeleitet werden – benetzend oder über die Gasphase (BfR, 2012b).

## 6 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt der vorliegenden Arbeit sollen die erfassten Messwerte aufgeführt und diskutiert werden. Dabei wird im Einzelnen auf die verschiedenen Gruppen (Roh- und Zusatzstoffe sowie Endprodukte) eingegangen.

Mit den Ergebnissen der Stiftung Warentest wurde ab 2012 in der Süßwarenbranche im Allgemeinen und bei SCHOKINAG im Speziellen verstärkt ein Augenmerk auf die Problematik MOSH/MOAH gelegt. Dies geschah noch unter der Firmierung mit ADM (Stiftung Warentest, 2012). Anfang 2013 wurden erste Untersuchungen mit Poolproben verschiedener Schokoladen durchgeführt, außerdem wurden intern bereits Maßnahmen und Ideen zur Vermeidung der Belastung kommuniziert (Institut Kirchhoff, 2013a; SCHOKINAG, 2013).

2014 kamen gehäuft Kundenanfragen zur Problematik hinzu, welche den Druck auf das Unternehmen erhöhten (SCHOKINAG, 2014). Auch in der öffentlichen Diskussion, wie beispielsweise von Seiten des BfS, wurde das Thema weiter vorangetrieben (Häsel, 2014).

Ab Ende 2015/Anfang 2016 wurden in der SCHOKINAG (unter Cargill) Untersuchungen von MOSH und MOAH in Auftrag gegeben. Diese bezogen sich sowohl auf die eingesetzten Rohstoffe, als auch auf die Fertigware. Diese Daten liegen zur Auswertung für diese Masterarbeit in Form von Excel-Dateien vor. Alle Messergebnisse ab diesem Zeitraum bis einschließlich Februar 2018 wurden zusammengetragen und ausgewertet.

Vorab zeigte sich, dass es zu den verschiedenen Materialien, Halbfertig- und Fertigprodukten unterschiedliche Datenmengen gibt. Der Grund hierfür liegt in der mehrmaligen Umfirmierung der SCHOKINAG (siehe Kapitel 1.2), wodurch es immer wieder zu personellen und strukturellen Veränderungen im Unternehmen kam (Idlewight, 2016; Proplanta, 2015; Reuters, 2009). Eine einheitliche Linie im Umgang mit der MOSH/MOAH-Thematik konnte so nicht eingehalten werden. Erst mit der Übernahme durch Nimbus and Varova und der damit einhergehenden Umstellung und Neu- bzw. Überarbeitung des Qualitätshandbuchs konnte auch die MOSH/MOAH-Thematik in eine einheitliche Form gebracht werden. Es gibt ein klares HACCP-Konzept, woraus eine Gefahrenanalyse abgeleitet wurde. MOSH/MOAH wurde entsprechend in den Monitoring-Plan aufgenommen (SCHOKINAG, 2018a; b).

Die Datenerfassung erfolgt generell über den gesamten Bereich von  $C_{10}$  bis  $C_{50}$ , sofern diese jeweiligen Molekularmassenbereiche auf den Prüfberichten angegeben waren. Teilweise wurden sowohl MOSH, als auch MOAH nur bis  $C_{35}$  untersucht und ausgewertet. Dies ist an den entsprechenden Stellen der Auswertung gekennzeichnet.

## Ergebnisse und Diskussion

Bei der Auswertung der bestehenden Daten kam es immer wieder vor, dass die Messwerte von MOSH im Bereich von  $> C_{16}$  bis  $< C_{20}$  und  $> C_{20}$  bis  $< C_{24}$  zu einer Gruppe zusammengefasst worden. Dies geschah vor allem bei den Analysen aus dem Jahr 2016. Gründe dafür waren nicht angegeben. Es ist anzunehmen, dass die Auswertung der Chromatogramme durch die Zusammenfassung der Gruppen einfacher gewesen ist.

Bei den Milchpulvern wurden stellenweise die MOSH-Bereiche von  $> C_{16}$  bis  $< C_{20}$  und  $> C_{20}$  bis  $< C_{24}$  und jene von  $> C_{20}$  bis  $< C_{24}$  sowie  $> C_{24}$  bis  $< C_{35}$  zu einer Gruppe zusammengefasst. Bei MOAH-Gehalten wurden bei einigen Proben der Bereich von  $> C_{10}$  bis  $< C_{24}$  und  $> C_{24}$  bis  $< C_{35}$  zusammengefasst.

Die Auswertung der Messwerte erfolgte qualitativ/quantitativ. Die Ergebnisse wurden in Beziehung zum Herstellungsprozess bzw. ihren Auswirkungen auf das Endprodukt gesetzt. Dabei wurden auch, sofern möglich, die gesetzlichen Vorgaben sowie Grenzwerte verschiedener Nichtregierungsorganisationen berücksichtigt und zur Auswertung hinzugezogen.

Es wurde außerdem eine statistische Auswertung durchgeführt. Dafür sind die arithmetischen Mittelwerte, die empirischen Varianzen und daraus abgeleitet die Standardabweichungen errechnet wurden (Sibbertsen & Lehne, 2015). Die Berechnung erfolgte mit den folgenden Formeln:

- arithmetischer Mittelwert:  $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$  (Gleichung 2)

- empirische Varianz:  $s^2 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^k (x_j - \bar{x})^2$  (Gleichung 3)

- Standardabweichung:  $s = \sqrt{s^2}$  (Gleichung 4)

(Sibbertsen & Lehne, 2015)

Die Berechnung wurde mit Microsoft Excel durchgeführt.

### 6.1 Rohstoffe

Bereits in Kapitel 2.1 wurden die verwendeten Rohstoffe in der Schokoladenherstellung beschrieben. Es kommen verschiedene Produkte aus der Kakaobohne (Kakaomasse, Kakaobutter, Kakaopulver) sowie Zucker und ggf. Milchpulver, Emulgatoren und Aromen zum Einsatz (Fincke, 1965b; Matissek, 2016a).

### 6.1.1 Kakaomasse, Kakaobutter und Kakaopulver

Entsprechend der internen Verfahrensanweisung sowie der geltenden HACCP-Studie und Gefahrenanalyse wird eigene Kakaomasse halbjährlich untersucht. Das Monitoring von Kakaomassen externer Lieferanten erfolgt quartalsweise über eine Abfrage beim Lieferanten (SCHOKINAG, 2018a; b; c).

Im Zeitraum von August 2015 bis Januar 2018 wurden neun eigene Kakaomassen ( $n_{\text{eigene Kakaomasse}} = 9$ ) auf ihre MOSH- und MOAH-Gehalte untersucht.

Von Oktober 2015 bis Oktober 2017 wurden die Daten von 21 Kakaomassen externer Lieferanten erfasst ( $n_{\text{fremde Kakaomasse}} = 21$ ).

Außerdem wurden für Kakaobutter im Zeitraum von August 2015 bis Oktober 2017 zwanzigmal Daten angefragt und ausgewertet ( $n_{\text{Kakaobutter}} = 20$ ).

Für Kakaopulver liegen drei Datensätze von Dezember 2015 sowie Januar und Juli 2016 vor ( $n_{\text{Kakaopulver}} = 3$ ). Aktuell ist ein MOSH/MOAH-Monitoring von Kakaopulver nicht vorgesehen, da sowohl Kakaomasse, als auch Kakaobutter untersucht werden und sich somit der Gehalt an Mineralölrückständen im Pulver ergibt (SCHOKINAG, 2018c).

Tabelle 3 bildet die jeweiligen Maximalgehalte an MOSH/MOAH ab, bezogen auf die Gesamtmenge der untersuchten Stichproben. In Tabelle 4 sind die Mittelwerte, Varianzen und Standardabweichungen der Messwerte zu eigener und extern angelieferter Kakaomasse sowie Kakaobutter und -pulver aufgeführt.

Die MOSH-Maximalwerte der eigenen und der extern angelieferten Kakaomasse weisen ähnliche Dimensionen auf. Bei den chromatografischen Schnitten von C<sub>24</sub> bis C<sub>35</sub> sind die Werte in etwa um das 10-fache höher als die Bestimmungsgrenze von 0,5 mg/kg. Jedoch handelt es sich dabei um die höchsten gefundenen Messwerte über den gesamten Betrachtungszeitraum. Im Mittel liegen die höchsten MOSH-Gehalte bei eigener und fremder Kakaomasse bei 2,5 bzw. 2,2 mg/kg bei C<sub>16</sub> bis C<sub>24</sub> und 2,4 mg/kg bei C<sub>24</sub> bis C<sub>35</sub>.

Hier ist anzumerken, dass Kakaomasse zwar je nach Rezeptur die Hauptzutat bei der Schokoladenherstellung darstellt, aber immer auch weitere Komponenten zum Einsatz kommen (wie beispielsweise Zucker, Emulgatoren und/oder Milchpulver). Durch die Herstellung der Schokoladenmassen wird der Gehalt an MOSH/MOAH in der Kakaomasse diluiert.

## Ergebnisse und Diskussion

Im Vergleich dazu sind C<sub>10</sub> bis C<sub>24</sub> bei Kakaobutter geringer mit MOSH belastet, während C<sub>24</sub> bis C<sub>50</sub> eine höhere Belastung (bis 8,4 mg/kg bei C<sub>24</sub> bis C<sub>35</sub> und 5,4 mg/kg bei C<sub>35</sub> bis C<sub>50</sub>) als bei Kakaomasse aufweisen. Dies liegt daran, dass Öle bzw. Fette aufgrund ihrer lipophilen Eigenschaften anfälliger sind für die Anreicherung von MOSH/MOAH (SGS, 2017). MOSH/MOAH reichert sich beim Pressen der Kakaomasse in der Fettphase, also der Kakaobutter an. Die niedrigen Gehalte im Bereich C<sub>10</sub> bis C<sub>24</sub> sind durch die teilweise Entfernung beim Desodorisieren der Kakaobutter zu erklären. Kurzkettige MOSH/MOAH sind unter diesen Bedingungen flüchtig (SCHOKINAG, 2014). Auch der Eintrag von MOSH/MOAH bei der Verwendung von Kakaobutter ist im Endprodukt schlussendlich geringer, da Kakaobutter – sofern eingesetzt – nur einen Anteil zwischen 5 % und 30 % in der Fertigware ausmacht (Fincke, 1965d; KakaoV, 2003). Dadurch kommt es ebenfalls zu einer „Verdünnung“.

Kakaopulver spielt bei der Herstellung von Schokolade eine untergeordnete Rolle (Fincke, 1965b; d). Die Werte wurden der Vollständigkeit halber aufgeführt, haben aber keinen besonderen Einfluss auf das Endprodukt. Sie liegen nur im Bereich C<sub>16</sub> bis C<sub>35</sub> leicht über der Bestimmungsgrenze von 0,5 mg/kg. Dies stellt aber nur einen sehr geringen Eintrag von MOSH/MOAH über das Kakaopulver dar, sofern dieses überhaupt eingesetzt wird.

Legt man den vom BfR temporär befristet angenommenen MOSH-Grenzwert von 12 mg/kg (bezogen auf C<sub>10</sub> bis C<sub>16</sub>) zugrunde, so sind sämtliche Proben als unauffällig zu betrachten (BfR, 2012b).

Die Maximalwerte MOAH-Gehalte aller Kakaorohstoffe sind fast durchgehend unauffällig. Nur die Gehalte bei C<sub>10</sub> bis C<sub>24</sub> sind leicht erhöht.

Im Mittel liegen die Gehalte von MOAH in den externen Kakaomassen sowie Kakaobutter unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,5 mg/kg. Eigene Kakaomassen weisen im Mittel mit 0,8 mg/kg und Kakaopulver mit 0,7 mg/kg bei C<sub>10</sub> bis C<sub>24</sub> geringfügig erhöhte MOAH-Gehalte auf. Wie bereits bei der Betrachtung der MOSH-Ergebnisse dargelegt, sind die Gehalte im Endprodukt durch die rezepturbedingte „Verdünnung“ geringer anzusetzen.

Die Standardabweichung der verschiedenen Kakaorohstoffe liegt maximal bei 1,5 mg/kg, im Mittel bei bzw. unter 1,0 mg/kg, wie aus Tabelle 4 abzulesen ist. Selbst wenn man diese Werte zu den gefundenen Messdaten addiert, liegen die Werte für MOSH unterhalb der 12 mg/kg, welche das BfR vorgeschlagen hat.

Bei der eigenen Kakaomasse ist der MOAH-Gehalt bei C<sub>10</sub> bis C<sub>24</sub>  $2,5 \pm 0,8$  mg/kg, also maximal 3,3 mg/kg. Ob sich dieser Wert so im Endprodukt wiederfindet, ist fraglich. Zum einen werden verschiedene Kakaomassen miteinander vermischt, außerdem stellen die Kakaorohstoffe nicht

## Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3: Maximalwerte von MOSH/MOAH

		Kakaomasse (eigene) n = 9	Kakaomasse (extern) n = 21	Kakaobutter n = 20	Kakaopulver n = 3
<b>MOSH/ POSH</b>	C <sub>10</sub> - < C <sub>16</sub> [mg/kg]	1,4	0,8	0,8	0,2
	> C <sub>16</sub> - < C <sub>24</sub> [mg/kg]	4,8	4,0	3,8	1,7
	> C <sub>24</sub> - < C <sub>35</sub> [mg/kg]	3,9	4,2	8,4	1,2
	> C <sub>35</sub> - < C <sub>50</sub> [mg/kg]	1,7	1,2	5,4	0,0
<b>MOAH</b>	> C <sub>10</sub> - < C <sub>24</sub> [mg/kg]	2,5	1,0	1,9	1,0
	> C <sub>24</sub> - < C <sub>35</sub> [mg/kg]	0,5	0,7	0,0	0,0
	> C <sub>35</sub> - < C <sub>50</sub> [mg/kg]	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabelle 4: Mittelwerte  $\bar{x}$ , Varianzen  $s^2$ , Standardabweichung  $s$  von Kakaomasse (eigene, extern), Kakaobutter und Kakaopulver

		Kakaomasse (eigene) n = 9			Kakaomasse (extern) n = 21			Kakaobutter n = 20			Kakaopulver n = 3		
		$\bar{x}$	$s^2$	$s$	$\bar{x}$	$s^2$	$s$	$\bar{x}$	$s^2$	$s$	$\bar{x}$	$s^2$	$s$
<b>MOSH/POSH</b>	C <sub>10</sub> - < C <sub>16</sub> [mg/kg]	0,3	0,3	0,5	0,1	0,0	0,2	0,3	0,1	0,2	0,1	0,0	0,1
	> C <sub>16</sub> - < C <sub>20</sub> [mg/kg]	2,5	2,2	1,5	0,9	0,8	0,9	0,9	0,7	0,8	1,3	0,6	0,8
	> C <sub>20</sub> - < C <sub>24</sub> [mg/kg]	2,2	2,2	1,5	1,1	1,1	1,0	1,5	0,8	0,9	1,3	0,6	0,8
	> C <sub>24</sub> - < C <sub>35</sub> [mg/kg]	1,9	2,1	1,5	2,4	0,6	0,8	4,7	1,5	1,2	1,2	0,0	0,1
	> C <sub>35</sub> - < C <sub>50</sub> [mg/kg]	1,1	0,3	0,5	1,0	0,0	0,1	4,1	2,6	1,6	-	-	-
	<b>gesamt</b>	<b>5,6</b>	<b>12,8</b>	<b>3,6</b>	<b>4,3</b>	<b>2,4</b>	<b>1,6</b>	<b>8,3</b>	<b>6,6</b>	<b>2,6</b>	<b>2,6</b>	<b>0,2</b>	<b>0,5</b>
<b>MOAH</b>	> C <sub>10</sub> - < C <sub>24</sub> [mg/kg]	0,8	0,7	0,8	0,3	0,1	0,4	0,3	0,4	0,6	0,7	0,3	0,6
	> C <sub>24</sub> - < C <sub>35</sub> [mg/kg]	0,1	0,0	0,2	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	> C <sub>35</sub> - < C <sub>50</sub> [mg/kg]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-	-	-
	<b>gesamt</b>	<b>0,9</b>	<b>0,8</b>	<b>0,9</b>	<b>0,4</b>	<b>0,1</b>	<b>0,4</b>	<b>0,3</b>	<b>0,4</b>	<b>0,6</b>	<b>0,7</b>	<b>0,3</b>	<b>0,6</b>
<b>MOH gesamt</b>		<b>6,5</b>	<b>17,5</b>	<b>4,2</b>	<b>4,7</b>	<b>2,9</b>	<b>1,7</b>	<b>8,6</b>	<b>8,3</b>	<b>2,9</b>	<b>3,3</b>	<b>1,1</b>	<b>1,0</b>

die einzigen Rohstoffe in der fertigen Schokoladenmasse dar. Es ist dementsprechend davon auszugehen, dass der Gehalt an MOAH im Endprodukt wesentlich niedriger liegt.

Daten einer Stufenkontrolle des Instituts Kirchhoffs vom Mai 2013 haben nachgewiesen, dass ein erheblicher Teil der Belastung mit MOSH/MOAH durch die Kakaobohnen und daraus gewonnenen Halbfabrikaten in die Schokolade gelangt. Ein Großteil der Belastung ist dabei in den Schalen der Bohnen zu finden (Schulz, 2013).

Dies kann anhand der vorliegenden Daten bestätigt werden. Zwar liegen die gefundenen Messwerte unterhalb der vom BfR vorgeschlagenen Grenzwert von 12 mg/kg, jedoch sind MOSH-Gehalte in allen Kakaorohstoffen gefunden worden. Vor allem Kakaobutter mit 8,3 mg/kg  $\pm$  2,6 mg/kg ist hierbei auffällig, aber auch Kakaomasse mit 5,6 mg/kg  $\pm$  3,6 mg/kg zeigt einen erhöhten Wert. Leicht erhöhte MOAH-Werte wurden ebenso gefunden.

Insgesamt zeigt sich, dass Rohstoffe, die aus den Kakaobohnen gewonnen werden, in gewissen Maße zur MOSH/MOAH-Belastung in der fertigen Schokoladenmasse beitragen.

### **6.1.2 Zucker**

Der Rohstoff Zucker wurde ebenfalls untersucht. 2013 kam das Institut Kirchhoff zu dem Schluss, dass Zucker keine Eintragsquelle für Mineralöl-Rückstände darstellt. Es wurden sowohl für MOSH, als auch für MOAH keine Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,5 mg/kg gefunden (Institut Kirchhoff, 2013b).

Zucker wurde in der Gefahrenanalyse entsprechend des HACCP-Konzepts bewertet und stellt aus biologischer Sicht keine und aus chemischer Sicht nur eine sehr geringe Gefahrenquelle dar. Das Monitoring erfolgt im Endprodukt. Dementsprechend wird Zucker nicht auf MOSH/MOAH untersucht (SCHOKINAG, 2018a; b).

### **6.1.3 Milchpulver**

Das Institut Kirchhoff konnte 2013 nachweisen, dass Milchpulver eine potentielle Eintragsquelle für MOSH/MOAH darstellen. Es wurden über den Bereich C<sub>16</sub> bis über C<sub>35</sub> hinaus 3 mg/kg MOSH in einem Walzenvollmilchpulver gefunden. Die Probe war MOAH-frei (Institut Kirchhoff, 2013b).

Im Zeitraum von Januar 2016 bis April 2017 wurden elf verschiedene Milchpulver untersucht, davon vier Magermilchpulver, vier Vollmilchpulver und drei nicht näher spezifizierte Milchpulver. Eine Anfrage bezüglich des Umgangs mit MOSH/MOAH bei den Milchpulver-Lieferanten der

## Ergebnisse und Diskussion

SCHOKINAG hat ein gemischtes Resultat ergeben. Ende 2016 wurden den Lieferanten drei Fragen gestellt, mit der Bitte um die Bearbeitung eben jener:

„Are any analysis results regarding MOSH/MOAH (...) milkpowder [sic!] available?

Are the analysis done regularly and if yes how often?

Are the [sic!] any preventive/corrective actions in place to minimize the risk of an [sic!] contamination?“ (SCHOKINAG (K. Seezer), 2016)

Die Lieferanten wurden gebeten, diese Fragen bis Anfang Januar 2017 zu beantworten. Außerdem wurde im April 2017 erneut nachgefragt, ob es in der Zwischenzeit neue Erkenntnisse oder Änderungen bei den Lieferanten gegeben hat (SCHOKINAG (K. Seezer), 2016).

Die Auswertung der Antworten ist in Tabelle 5 zu sehen. Es wurde erfasst, ob ein Statement zum Thema MOSH/MOAH vorliegt, ob der Lieferant eigene Analysen durchgeführt und ggf. zur Verfügung gestellt hat und ob im Unternehmen des Lieferanten Vorgaben zum Umgang mit Mineralöl-KWen vorhanden sind. Außerdem wurde ermittelt, ob der Lieferant freigegeben, teilweise oder vollkommen gesperrt ist (Stand Februar 2018). Ergebnisse, die der SCHOKINAG zur Verfügung gestellt wurden, sind in die Datenauswertung geflossen.

Tabelle 5: Auswertung der Rückmeldung verschiedener Milchpulverlieferanten (eigene Zusammenfassung; Lieferantennamen anonymisiert)

Firma	Statement vorhanden	Analysen vorhanden	Vorgaben vorhanden	Ergebnisse	Produktfreigabe
Lieferant A	ja	ja	ja	MOSH (C20-35) ≤ 2 ppm MOAH (C20-35) ≤ 0,5 ppm	nein
Lieferant B	ja	nein	nein	-	ja
Lieferant C	ja	nein	ja	-	ja
Lieferant D	ja	nein	ja	-	nein
Lieferant E	nein	nein	nein	-	ja
Lieferant F	nein	nein	ja	-	teilweise
Lieferant G	ja	nein	nein	-	teilweise
Lieferant H	ja	ja	ja	MOSH (C10-35) < 3 ppm	teilweise
Lieferant I	ja	ja	ja	MOSH (C10-35) = 1,6-1,9 ppm MOAH < 0,5 ppm	teilweise
Lieferant J	nein	nein	nein	-	teilweise
Lieferant K	ja	nein	ja	-	ja

Von den elf Lieferanten verfügten bereits acht über ein offizielles Unternehmens-Statement, welches allerdings nur bei drei Firmen auf vorhandenen Analysen begründet lag. Allerdings ist hier nicht klar, ob die Lieferanten ihre eigenen Untersuchungen nicht kommunizierten oder ob bisher keine eigene Analytik veranlasst wurde. Drei Unternehmen stellten Analysendaten zur Verfügung, allerdings wurden die Molekularmassenbereiche unterschiedlich angegeben. Die Analytik wurde in zwei Fällen vom Analyselabor Eurofins durchgeführt und einmal vom Institut Kirchhoff

## Ergebnisse und Diskussion

(Eurofins, 2016; Institut Kirchhoff, 2017; Lieferant I, 2017). Unternehmensinterne Vorbeugemaßnahmen und Vorgaben wurden von sieben Lieferanten angegeben (siehe Tabelle 5).

Die interne Auswertung der SCHOKINAG zu den MOSH/MOAH-Gehalten im Milchpulver ist in Tabelle 6 zu sehen. Dafür wurden insgesamt elf Pulver untersucht (vier Magermilch-, vier Vollmilch- und drei nicht näher beschriebene Milchpulver). Dies geschah im Zeitraum vom Januar 2016 bis April 2017, aktuellere Daten liegen zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit nicht vor.

Alle MOAH-Werte der Proben waren unauffällig und lagen, bis auf eine Probe, unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,5 mg/kg. Einzig das Vollmilchpulver, welches im März 2016 analysiert wurde, weist einen Wert von 0,5 mg/kg bei der Gruppe C<sub>24</sub> – C<sub>35</sub> auf. Dies ist ebenfalls, unter Berücksichtigung des Verdünnungseffekts, als unkritischer Wert zu betrachten.

Insgesamt können die Milchpulver als MOAH-frei betrachtet werden, was den Ambitionen des BfR und BLL entspricht, aromatische Mineralöl-KWe in Lebensmitteln gänzlich zu vermeiden (BfR, 2010; BLL, 2015).

Bei fünf der elf untersuchten Proben lagen die Messwerte von MOSH unter der Bestimmungsgrenze von 0,5 mg/kg. Sie sind damit als unkritisch einzustufen und bedürfen keiner weiteren Betrachtung.

Bei vier weiteren Proben lagen die MOSH-Gehalte im Bereich von 1,0 mg/kg bis 1,8 mg/kg. Unter Hinzunahme der Standardabweichung ergeben sich maximale Belastungen zwischen 1,8 mg/kg und 2,6 mg/kg. Diese Werte müssen jedoch rechnerisch korrigiert werden, da Milchpulver laut KakaoV nur bis höchstens 40 % des Gesamtgewichts im Endprodukt eingesetzt werden dürfen (KakaoV, 2003). So ergeben sich MOSH-Werte von 0,72 mg/kg bis 1,04 mg/kg. Diese Belastungen sind als gering zu betrachten.

Zwei der Vollmilchpulver weisen einen MOSH-Gehalte von 5,0 mg/kg bzw. 6,2 mg/kg auf und sind damit die am höchsten belasteten Proben im Monitoring. Dabei sind die Gruppen von C<sub>20</sub>-C<sub>50</sub> bzw. C<sub>16</sub>-C<sub>50</sub> betroffen, also die niedrig- und hochmassigen Paraffine.

Auch bei der Stufenkontrolle des Instituts Kirchhoff wurden bei der Analyse von Walzenvollmilchpulver erhöhte MOSH-Gehalte von 3 mg/kg festgestellt (Probe war MOAH-frei). Gründe für die Belastung der Milcherzeugnisse werden jedoch nicht genannt (Institut Kirchhoff, 2013b). Auch beim SGS sind Milchpulver unter den von MOSH/MOAH betroffenen Lebensmitteln genannt (SGS, 2017). Die genaue Eintragsquelle in den Milchpulvern lässt sich aufgrund des ubiquitären Vorkommens der Mineralöl-KWe im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingrenzen (Matissek, 2013). Empfehlenswert zur Vermeidung der Kontamination des Endprodukts wäre hier eine enge Zusammenarbeit mit den entsprechenden Lieferanten. Die Ursache sollte ermittelt werden, um entsprechende Maßnahmen zur Minimierung ergreifen zu können.

## Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 6: MOSH/MOAH-Ergebnisse der untersuchten Milchpulver sowie die Mittelwerte  $\bar{x}$ , Varianzen  $s^2$  und Standardabweichung  $s$

Legende: MMP: Magermilchpulver MP\*: MP (Lieferant A – Eurofins)

		höchster Wert	Q1 / 2016	Q1 / 2016	Q1 / 2016	Q3 / 2016	Q1 / 2017	Q2 / 2017								
Datum		22.01.16	16.03.16	16.03.16	03.08.16	05.01.17	05.01.17	13.02.17	23.02.17	10.03.17	10.03.17	21.04.17				
Artikelbezeichnung (Lieferantenname – AnalySELabor)		MMP	VMP	MMP	MP*	VMP	MMP	VMP	MP*	VMP**	MMP	MP***	$\bar{x}$	$s^2$	$s$	
MOSH/POSH	C <sub>10</sub> - < C <sub>16</sub> [mg/kg]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	> C <sub>16</sub> - < C <sub>20</sub> [mg/kg]	1,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,2	0,0	0,0	0,1	0,1	0,4
	> C <sub>20</sub> - < C <sub>24</sub> [mg/kg]					1,2	1,4	0,0	-	1,0	1,4	0,0	1,8	0,7	0,6	0,7
	> C <sub>24</sub> - < C <sub>35</sub> [mg/kg]	2,4	0,0	0,0	0,0		2,4	0,2	1,0		2,4	0,2	0,9	0,9	0,9	
	> C <sub>35</sub> - < C <sub>50</sub> [mg/kg]	1,2	-	-	-	-	1,2	0,0	-	-	1,2	0,0	-	0,6	0,5	0,7
	<b>gesamt</b>		<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>1,2</b>	<b>5,0</b>	<b>0,2</b>	<b>1,0</b>	<b>1,0</b>	<b>6,2</b>	<b>0,2</b>	<b>1,8</b>	<b>1,5</b>	<b>4,5</b>	<b>2,1</b>
MOAH	> C <sub>10</sub> - < C <sub>24</sub> [mg/kg]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	> C <sub>10</sub> - < C <sub>16</sub> * [mg/kg]								0,0					0,0	0,2	
	> C <sub>24</sub> - < C <sub>35</sub> [mg/kg]	0,5	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2
	> C <sub>35</sub> - < C <sub>50</sub> [mg/kg]	0,0	-	-	-	-	0,0	0,0	-	-	0,0	0,0	-	0,0	0,0	0,0
<b>gesamt</b>		<b>0,0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,0</b>	<b>0,2</b>											
<b>MOH gesamt</b>		<b>0,0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,0</b>	<b>1,2</b>	<b>5,0</b>	<b>0,2</b>	<b>1,0</b>	<b>1,0</b>	<b>6,2</b>	<b>0,2</b>	<b>1,8</b>	<b>1,6</b>	<b>4,4</b>	<b>2,1</b>	

VMP: Vollmilchpulver  
MP: Milchpulver

VMP\*\*: VMP (Olmira – Institut Kirchhoff)  
MP\*\*\*: MP (LSM – Eurofins)

#### **6.1.4 Zusammenfassung der Rohstoffe**

In den vorangegangenen Teilkapiteln wurden die Rohstoffe der Schokoladenherstellung (Kakaomasse, -pulver, -butter, Zucker, Milchpulver) sowie ihre MOSH/MOAH-Gehalte betrachtet.

Dabei hat sich herausgestellt, dass die Rohstoffe, die aus den Kakaobohnen gewonnen werden, in unterschiedlichem Maße zur Belastung des Endproduktes beitragen. Der Eintrag durch die Kakaomasse ist, je nach Schokoladensorte, höher anzusetzen als der Eintrag durch Kakaobutter bzw. Kakaopulver, welche jeweils in geringeren Dosagen zum Einsatz kommen.

Zucker trägt nach Auswertung der vorliegenden Daten nicht zur Belastung mit MOSH/MOAH bei und ist als unkritischer Rohstoff anzusehen. Entsprechend der HACCP-Gefahrenstudie wird er im Monitoring des Endprodukts abgedeckt.

Die Verunreinigung der Schokoladenmasse mit Mineralölrückständen durch Milchpulver ist unter Berücksichtigung der maximal erlaubten Einsatzmenge von 40 % als gering einzustufen (KakaoV, 2003).

#### **6.2 Zusatzstoffe**

Wie in Kapitel 2.1 dargelegt, kommen Sonnenblumen- und Sojalecithine als Emulgatoren zum Einsatz, um die Fließigenschaften der fertigen Schokoladenmasse einzustellen (Afoakwa, 2010b; Fincke, 1965c).

Im Rahmen dieser Masterarbeit wurde erstmals auch Lecithin untersucht. Im Januar 2018 wurde dafür eine Probe Sojalecithin zur Analyse verschickt, die Ergebnisse wurden Anfang Februar 2018 vom IQ Köln übermittelt. Sie sind in Tabelle 7 ausführlich dargestellt. Die Bestimmungsgrenze ist sowohl für MOSH, als auch für MOAH mit 0,5 mg/kg angegeben, die Messunsicherheit betrug 23 % (IQ Köln, 2018a).

Insgesamt ist zu sehen, dass die MOSH- und MOAH-Gehalte beim untersuchten Sojalecithin im Vergleich zu den anderen Rohstoffen deutlich erhöht waren. Ein MOSH-Wert von 15,4 mg/kg bei der Gruppe C<sub>20</sub> bis C<sub>24</sub> ist der größte, festgestellte Messwert. Einzig die Gruppe von C<sub>10</sub> und C<sub>16</sub> weist keinerlei Belastung mit MOSH auf.

Orientiert man sich an den Richtwerten des BfR (MOSH-Fraktion C<sub>17</sub> – C<sub>20</sub>: 4 mg/kg), so überschreitet die vorliegende Lecithin-Probe diesen Wert selbst unter Berücksichtigung der Messunsicherheit von 23 %.

## Ergebnisse und Diskussion

Die höhermolekularen Gruppen weisen ebenfalls hohe Belastungen auf, auch wenn diese für den menschlichen Körper kein Risiko darstellen (Becker, 2014)

Bei MOAH ist die Gruppe C<sub>10</sub> bis C<sub>24</sub> mit einem Gehalt von 3,6 mg/kg am stärksten belastet. C<sub>24</sub> bis C<sub>50</sub> sind mit 1,2 mg/kg bzw. 1,1 mg/kg belastet und liegen damit deutlich unter dem anderen Wert.

Die übliche Einsatzmenge von Sojalecithin liegt zwischen 0,1 % und 0,3 % bzw. 0,4 %, bezogen auf die Gesamtmenge der hergestellten Schokoladenmasse (Beckett, 2008; Fincke, 1965b).

Werden Lecithinmengen von über 0,5 % eingesetzt, kann dies bereits negative Auswirkungen auf die Fleißigenschaften der Schokoladenmasse haben (Beckett, 2008).

Tabelle 7: MOSH/MOAH-Ergebnisse des untersuchten Sojalecithins

		höchster Wert	Q1 / 2018	± 23 % Messunsicherheit	Einsatz von 0,4 % Sojalecithin im Endprodukt ergibt:
Datum			05.02.18		
Artikelbezeichnung (Lieferantenname – Analyzelabor)		Sojalecithin			
MOSH / POSH	C <sub>10</sub> - < C <sub>16</sub> [mg/kg]	0,0	0,0	-	-
	> C <sub>16</sub> - < C <sub>20</sub> [mg/kg]	7,5	7,5	± 1,725 (5,775 – 9,225)	0,030
	> C <sub>20</sub> - < C <sub>24</sub> [mg/kg]	15,4	15,4	± 3,542 (11,858 – 18,942)	0,061
	> C <sub>24</sub> - < C <sub>35</sub> [mg/kg]	14,7	14,7	± 3,381 (11,319 – 18,081)	0,059
	> C <sub>35</sub> - < C <sub>50</sub> [mg/kg]	6,2	6,2	± 1,426 (4,774 – 7,626)	0,025
	<b>Gesamt</b>		<b>43,8</b>	<b>43,8</b>	<b>± 10,074 (33,726 – 53,874)</b>
MOAH	> C <sub>10</sub> - < C <sub>24</sub> [mg/kg]	3,6	3,6	± 0,828 (2,772 – 4,428)	0,014
	> C <sub>24</sub> - < C <sub>35</sub> [mg/kg]	1,2	1,2	± 0,276 (0,924 – 1,476)	0,005
	> C <sub>35</sub> - < C <sub>50</sub> [mg/kg]	1,1	1,1	± 0,253 (0,847 – 1,353)	0,004
	<b>gesamt</b>		<b>5,9</b>	<b>5,9</b>	<b>± 1,357 (4,543 – 7,257)</b>
<b>MOH gesamt</b>		<b>49,7</b>	<b>49,7</b>	<b>± 11,431 (38,269 – 61,131)</b>	<b>0,199</b>

Unter der Maßgabe, dass 0,4 % Sojalecithin zum Einsatz kommen, um eine Schokoladenmasse herzustellen, ergeben sich die Werte in der rechten Spalte in Tabelle 7. Es ist zu sehen, dass die geringe Einsatzmenge an Emulgator dazu führt, dass der Eintrag an MOSH und MOAH über das Lecithin durchweg unter der Bestimmungsgrenze von 0,5 mg/kg liegt. Die gesamte Belastung mit MOH beträgt lediglich ca. 0,2 mg/kg. Damit kann Sojalecithin als Eintragsquelle ausgeschlossen werden.

### 6.3 Fertigware

Neben den verschiedenen Rohstoffen wurden auch weiße, Milch- und dunkle Schokoladen auf ihre MOSH/MOAH-Gehalte untersucht. Das Monitoring der Endprodukte ist anhand der HACCP-Studie und der daraus abgeleiteten Gefahrenanalyse gestaltet. Milch- und weiße Schokolade werden zeitlich versetzt je zweimal pro Jahr analysiert, während dunkle Schokolade einmal pro Quartal auf Mineralöl-KWe untersucht wird (SCHOKINAG, 2018a; b).

Diese verschiedenen Schokoladenmassen sollen im Folgenden einzeln betrachtet und die entsprechenden Daten ausgewertet werden.

Als Anhaltspunkt für die Einschätzung der MOSH-Gehalte wurden die Studien der Stiftung Warentest (2012), Foodwatch (2016) sowie des World Wide Funds For Nature (WWF) (2017) herangezogen (Bögli et al, 2017; Foodwatch, 2016; Stiftung Warentest, 2012).

Diese wiederum orientieren sich am inzwischen zurückgezogenen Entwurf der Mineralölverordnung sowie weiteren Untersuchungen, wie z. B. durch Ökotest (BMELV, 2017; Bögli et al, 2017). Die verschiedenen Grenzwerte sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Grenzwert-Festlegungen für MOSH und MOAH (Bögli et al, 2017; Foodwatch, 2016; Stiftung Warentest, 2012)

		<b>Foodwatch</b>	<b>WWF</b>	<b>Stiftung Warentest</b>
<b>MOSH / POSH</b>	keine nachweisbaren Rückstände	≤ 2,0 mg/kg	< 0,5 mg/kg	-
	gering belastet		> 0,5 ≤ 2,0 mg/kg	< 5 mg/kg
	stark belastet	> 2,0 ≤ 5,0 mg/kg	> 2,0 ≤ 4,0 mg/kg	> 5,0 ≤ 10 mg/kg
	sehr stark belastet	> 5,0 mg/kg	> 4,0 mg/kg	> 10 mg/kg
<b>MOAH</b>	Belastung nicht nachweisbar	Nein	Nein	Nein (< 0,5 mg/kg)
	Belastung nachweisbar	Ja	Ja	Ja (> 0,5 mg/kg)

Wie zu sehen ist, folgen die Nichtregierungsorganisationen mit ihren Festlegungen keiner klaren Linie. Es gibt keine Möglichkeit, sich an gesetzlichen Vorgaben zu orientieren bzw. diese zu hinterfragen und bewerten (BfR, 2012b; LCI Köln, 2012).

Aus diesem Grund sollen die angegebenen Grenzwerte an dieser Stelle zwar erwähnt werden, aber ihnen ist in der weiteren Auswertung der Messdaten keine entscheidende Bedeutung zuzumessen.

### 6.3.1 Weiße Schokolade

Zur Auswertung der MOSH- und MOAH-Gehalte wurden im Zeitraum von April 2016 bis Oktober 2017 sieben weiße Schokoladenmassen untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sowie die statistische Auswertung der Daten sind in Tabelle 9 zu sehen.

Bei den Ergebnissen aus dem Jahr 2016 wurden die MOSH-Gruppen C<sub>16</sub> bis C<sub>24</sub> zusammengefasst. In diesem Zeitraum wurden außerdem nur die MOAH-Gehalte von C<sub>10</sub> bis C<sub>35</sub> analysiert. 2017 wurden bei der Probe aus dem zweiten Quartal die Gruppe C<sub>10</sub> bis C<sub>16</sub> und bei der Probe aus dem vierten Quartal sogar die Gruppen von C<sub>10</sub> bis C<sub>24</sub> nicht auf MOSH untersucht. Die MOAH-Gehalte in diesem Jahr wurden für alle Gruppen von C<sub>10</sub> bis C<sub>50</sub> ermittelt.

Die MOSH-Gehalte der weißen Schokolade schwanken über den betrachteten Zeitraum. Die beiden Proben vom 25.04.2016 und 27.07.2016 weisen mit 2,4 mg/kg und 2,6 mg/kg bei der Gruppe C<sub>16</sub> bis C<sub>24</sub> und 3,2 mg/kg bzw. 3,0 mg/kg bei C<sub>24</sub> bis C<sub>35</sub> sehr ähnliche Messwerte auf. Die beiden Proben vom 22.07.2016 sowie die vom 06.10.2016 liegen mit Werten zwischen 0,9 mg/kg und 2,1 mg/kg (C<sub>16</sub> bis C<sub>24</sub>) und 1,2 mg/kg und 1,6 mg/kg (C<sub>24</sub> bis C<sub>35</sub>) ebenfalls in ähnlichen Dimensionen.

Die beiden Proben aus dem Jahr 2017 liegen mit all ihren Messwerten über der Bestimmungsgrenze von 0,5 mg/kg. Auffällig ist dabei der Gehalt von 3,8 mg/kg für C<sub>24</sub> bis C<sub>35</sub>, was den Maximalwert der verschiedenen MOSH-Gruppen darstellt.

Sowohl unter der Bezugnahme auf die MOSH-Bewertung des Vereins Foodwatch, als auch mit den Grenzwerten vom WWF kann festgestellt werden, dass die Proben vom 22.07.2016-a, 06.10.2016 und 03.10.2017 lediglich als gering belastet zu bewerten sind. Starke Belastung ist bei den Proben vom 25.04.2016, 22.07.2016-b, 27.07.2016 und 03.04.2017 zu verzeichnen, da hier die Messwerte zwischen 2 mg/kg und 4 mg/kg bzw. 5 mg/kg liegen. Eine sehr stark belastete Probe (> 4 mg/kg bzw. 5 mg/kg) liegt nicht vor.

Mit den Grenzwerten der Stiftung Warentest waren die Proben vom 25.04.2016, 27.07.2016 und 03.04.2017 stark belastet. Eine sehr hohe Belastung mit Werten über 10 mg/kg konnte nicht festgestellt werden.

Alle Proben waren in Bezug auf MOAH unauffällig, es konnten diesbezüglich keine Verunreinigungen nachgewiesen werden.

## Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 9: MOSH/MOAH-Ergebnisse der weißen Schokolade

		höchster Wert	Q2 / 2016	Q3 / 2016	Q3 / 2016	Q3 / 2016	Q4 / 2016	Q2 / 2017	Q4 / 2017			
Datum			25.04.16	22.07.16-a	22.07.16-b	27.07.16	06.10.16	03.04.17	03.10.17	$\bar{x}$	$s^2$	$s$
MOSH/POSH	C <sub>10</sub> - < C <sub>16</sub> [mg/kg]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-	-	0,0	0,0	0,0
	> C <sub>16</sub> - < C <sub>20</sub> [mg/kg]	2,6	2,4	1,6	2,1	2,6	0,9	0,7	-	1,7	0,6	0,8
	> C <sub>20</sub> - < C <sub>24</sub> [mg/kg]							1,2	-	1,8	0,5	0,7
	> C <sub>24</sub> - < C <sub>35</sub> [mg/kg]	3,8	3,2	1,6	1,4	3,0	1,2	3,8	1,4	2,2	1,1	1,1
	> C <sub>35</sub> - < C <sub>50</sub> [mg/kg]	1,8	-	-	-	-	-	1,8	1,0	1,4	0,3	0,6
	<b>Gesamt</b>		<b>5,6</b>	<b>3,2</b>	<b>3,5</b>	<b>5,6</b>	<b>2,1</b>	<b>7,5</b>	<b>2,4</b>	<b>4,3</b>	<b>4,0</b>	<b>2,0</b>
MOAH	> C <sub>10</sub> - < C <sub>24</sub> [mg/kg]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	> C <sub>10</sub> - < C <sub>16</sub> * [mg/kg]											
	> C <sub>24</sub> - < C <sub>35</sub> [mg/kg]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	> C <sub>35</sub> - < C <sub>50</sub> [mg/kg]	0,0	-	-	-	-	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>gesamt</b>		<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	
<b>MOH gesamt</b>			<b>5,6</b>	<b>3,2</b>	<b>3,5</b>	<b>5,6</b>	<b>2,1</b>	<b>7,5</b>	<b>2,4</b>	<b>4,3</b>	<b>4,0</b>	<b>2,0</b>

### 6.3.2 Vollmilchschokolade

Insgesamt wurden fünf Vollmilchschokoladen auf ihre jeweiligen MOSH/MOAH-Gehalte untersucht. Dies erfolgte über den Zeitraum vom April 2013 bis Januar 2018.

Zwischen der ersten Probe im Jahr 2013 und der nächsten, analysierten Probe liegt jedoch ein längerer Zeitraum ohne Untersuchungen. Erst 2016, 2017 und 2018 wurden erneut Vollmilchschokoladen bzw. ihre Gehalte an MOSH und MOAH ausgewertet.

Im April 2013 und im Juli 2016 wurden die MOSH-Gruppen C<sub>16</sub> bis C<sub>24</sub> zusammengefasst. Bei diesen beiden Proben wurden sowohl die MOSH-, als auch die MOAH-Gruppen C<sub>35</sub> bis C<sub>50</sub> nicht analysiert. Bei den restlichen Schokoladenmassen wurden alle Gruppen einzeln analysiert. Die Messdaten sind in Tabelle 10 zu sehen.

Die Gesamtgehalte an MOSH liegen bei Vollmilchschokolade insgesamt etwas höher als bei weißer Schokolade. In Tabelle 9 ist zu sehen, dass der Mittelwert des MOSH-Gehalts bei weißer Schokolade bei 4,3 mg/kg, während er bei Milchsokolade laut Tabelle 10 bei 5,1 mg/kg liegt. Das ist ein Anstieg von knapp 20 %.

Bezugnehmend auf die Grenzwert-Festlegungen von Foodwatch bzw. dem WWF, liegen die MOSH-Mittelwerte aller Vollmilchschokoladen mindestens im Bereich der starken Belastung (> 2 mg/kg). Die beiden Proben vom 02.04.13 und 03.07.17 liegen mit 2,7 mg/kg bzw. 3,4 mg/kg im unteren Bereich dieser Kategorie. Die restlichen drei Proben vom 27.07.16, 22.02.17 und 08.01.18 liegen im Bereich starker und sehr starker Belastung. Mit 8,7 mg/kg MOSH-Gesamtwert liegt die Probe vom Februar 2017 dabei am höchsten.

Vor allem die Gruppe C<sub>24</sub> bis C<sub>35</sub> ist mit erhöhten MOSH-Werten auffällig. Auch hier ist die Vollmilchschokolade vom 22.02.17 mit 4,7 mg/kg jene mit der höchsten Belastung.

Im Vergleich dazu sind die kurzkettigen Gruppen von C<sub>10</sub> bis C<sub>16</sub> und C<sub>16</sub> bis C<sub>24</sub> gar nicht oder nur gering belastet.

Nach den Vorgaben der Stiftung Warentest liegen die untersuchten Proben vom 02.04.2013, 03.07.2017 und 08.01.2018 im Bereich der geringen Belastung, während die Proben vom 27.07.2016 und 22.02.2017 als stark belastet gelten. Sehr starke Belastungen sind nach Stiftung Warentest nicht zu finden.

## Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 10: MOSH/MOAH-Ergebnisse der Vollmilchschokolade

		höchster Wert	Q2 / 2013	Q3 / 2016	Q1 / 2017	Q3 / 2017	Q1 / 2018			
Datum			02.04.13	27.07.16	22.02.17	03.07.17	08.01.18	$\bar{x}$	$s^2$	$s$
MOSH/POSH	C <sub>10</sub> - < C <sub>16</sub> [mg/kg]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	> C <sub>16</sub> - < C <sub>20</sub> [mg/kg]	2,6	0,0	2,6	0,9	0,0	0,0	0,7	1,3	1,1
	> C <sub>20</sub> - < C <sub>24</sub> [mg/kg]				0,8	0,8	0,7	1,0	0,9	1,0
	> C <sub>24</sub> - < C <sub>35</sub> [mg/kg]	4,7	2,7	3,0	4,7	1,8	2,6	3,0	1,1	1,1
	> C <sub>35</sub> - < C <sub>50</sub> [mg/kg]	2,3	-	-	2,3	0,8	1,6	1,6	0,6	0,8
	<b>Gesamt</b>		<b>2,7</b>	<b>5,6</b>	<b>8,7</b>	<b>3,4</b>	<b>4,9</b>	<b>5,1</b>	<b>5,5</b>	<b>2,3</b>
MOAH	> C <sub>10</sub> - < C <sub>24</sub> [mg/kg]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	> C <sub>10</sub> - < C <sub>16</sub> * [mg/kg]									
	> C <sub>24</sub> - < C <sub>35</sub> [mg/kg]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	> C <sub>35</sub> - < C <sub>50</sub> [mg/kg]	0,0	-	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>gesamt</b>		<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	
<b>MOH gesamt</b>			<b>2,7</b>	<b>5,6</b>	<b>8,7</b>	<b>3,4</b>	<b>4,9</b>	<b>5,1</b>	<b>5,5</b>	<b>2,3</b>

## Ergebnisse und Diskussion

Vollmilch- bzw. Milkschokolade enthält einen Mindestanteil von 43 % Gesamtkakaotrockenmasse bzw. 30 % Gesamtkakaotrockenmasse und 18 % Milchtrockenmasse (KakaoV, 2003). Das heißt, im Gegensatz zu weißer Schokolade, kommen Kakaorohstoffe (Kakaomasse, Kakao-pulver) zum Einsatz. Diese bringen eine gewissen MOSH- und MOAH-Belastung mit sich, welche im Halbfertig- bzw. Endprodukt zum Tragen kommt. Entsprechend fallen die Messwerte bei den Vollmilchschokoladen etwas höher aus.

Addiert man die Mittelwerte der MOSH- und MOAH-Gehalte der Einzelkomponenten auf, so erhält man einen MOSH-Wert von 2,2 mg/kg und MOAH-Wert von 0,32 mg/kg.

Dafür wurde firmeninterne Kakaomasse als eingesetzte Kakaomasse angenommen, deren MOSH-Gehalt im Mittel bei 5,6 mg/kg und MOAH-Gehalt bei 0,9 mg/kg lag. Bei einem Einsatz von mind. 30 % Gesamtkakaomasse ergibt dies Gehalte an MOSH von 1,7 mg/kg und MOAH von 0,3 mg/kg (KakaoV, 2003).

Mit 18 % Milchpulvereinsatz ergibt sich anhand der Messdaten (MOSH: 1,5 mg/kg; MOAH: 0,0 mg/kg) ein MOSH-Gehalt von 0,3 mg/kg, MOAH ist nicht enthalten (KakaoV, 2003).

Zucker ist als MOSH- und MOAH-frei anzusehen.

Lecithin enthält im Mittel 43,8 mg/kg MOSH und 5,9 mg/kg MOAH, wurde aber nur in geringen Maßen bis max. 0,4 % dosiert. Dies führt zu MOSH-Werten von 0,2 mg/kg und MOAH-Werten 0,02 mg/kg.

Die „theoretische“ Milkschokolade liegt mit ihren MOSH-Gehalten unterhalb der gefundenen Messdaten, welche einen mittleren Gehalt von 5,1 mg/kg ergaben. Der MOAH-Gehalt ist mit 0,32 mg/kg zwar höher als der Mittelwert der Messdaten (0,0 mg/kg), liegt jedoch unter der angenommenen Bestimmungsgrenze von 0,5 mg/kg. Die rechnerischen Werte liegen somit in den Dimensionen der tatsächlich ermittelten und ausgewerteten Messdaten.

### 6.3.3 Dunkle Schokolade

Für die Betrachtung der dunklen Schokolade wurden 13 Proben herangezogen, welche im Zeitraum von August 2015 bis Januar 2018 untersucht wurden. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 11 dargestellt. Die Häufigkeit der Untersuchungen liegt in der HACCP-Studie und der daraus folgenden Gefahrenanalyse begründet (SCHOKINAG, 2018a; b).

Bei dunkler Schokolade mit hohem Kakaoanteil von 45 bis 80 % ist die Möglichkeit der Verunreinigung durch belastete Kakaorohstoffe besonders hoch. In der Regel werden nur Zucker, Kakao-butter und ggf. Aromen und Lecithin zugegeben. Diese haben kaum einen Verdünnungseffekt, sollte die Kakaomasse mit MOSH/MOAH belastet sein (Beckett, 2009d).

## Ergebnisse und Diskussion

Bei den Schokoladenmassen aus den Jahren 2015 und 2016 wurden die Gruppen C<sub>16</sub> bis C<sub>24</sub> zu einer Gruppe zusammengefasst. Außerdem wurden bei diesen Proben weder die MOSH- noch die MOAH-Gehalte im Bereich C<sub>35</sub> bis C<sub>50</sub> analysiert.

Die Untersuchungen der dunklen Schokoladenmassen und Kuvertüren haben gezeigt, dass alle Proben mehr oder minder stark mit MOSH belastet sind. Außerdem konnte bei vier der 13 Proben auch MOAH nachgewiesen werden.

Gemäß der Kategorisierung von Foodwatch und WWF liegt keine der analysierten Proben im Bereich der nicht nachweisbaren Rückstände bzw. geringen Belastung. Fünf Proben (22.08.15, 29.01.16, 01.10.16, 04.04.17, 08.01.18) liegen mit MOSH-Gehalten zwischen 2,2 mg/kg und 3,6 mg/kg im Bereich der starken Belastung, wenn man die Einteilung von Foodwatch anwendet.

Unter Bezugnahme auf die Grenzen des WWF können zusätzlich die Proben vom 02.10.15, 21.04.16, 27.07.16 und 30.06.17 als stark belastet eingestuft werden. Sehr starke Belastung mit MOSH tritt (laut Foodwatch) bei den dunklen Schokoladenmassen vom 27.04.16, 22.02.17 und 03.07.17 auf. Laut Einordnung des WWF liegen die Proben vom 02.10.15, 21.04.16, 27.04.16, 27.07.16, 22.02.17, 30.06.17, 03.07.17 und 03.10.17 im Bereich der starken Belastung.

Laut den Grenzwerten der Stiftung Warentest liegen die Werte der Proben vom Jahr 2015, Januar, April, Juli und Oktober 2017 sowie vom 04.04.2017 und 08.01.2018 im Bereich der geringen Belastung, also unter 5 mg/kg. Starke Belastung mit Werten zwischen 5 mg/kg und 10 mg/kg weisen die Proben vom 27.04.2016, 22.02.2017, 30.06.2017 und 03.07.2017 auf.

Der Maximalwert an MOSH-Kontamination wurde in der Probe vom 03.10.17 nachgewiesen und liegt bei 11,4 mg/kg. Damit ist dies auch der höchste MOSH-Wert überhaupt im für diese Arbeit erstellten und ausgewerteten Datensatz. Nach der Einteilung der Stiftung Warentest handelt es sich hierbei um eine sehr starke bzw. hohe Belastung.

Generell ist zu sagen, dass die Gruppe C<sub>10</sub> bis C<sub>16</sub> nicht mit MOSH belastet ist. Bei C<sub>16</sub> bis C<sub>24</sub> liegt die Belastung fast durchweg im geringen Bereich, bis auf wenige Ausnahmen mit Gehalten von 2,2 mg/kg, 3,8 mg/kg (Maximalwert dieser Gruppe) und 2,9 mg/kg. Auch die Gruppe C<sub>24</sub> bis C<sub>34</sub> ist weitestgehend nur gering belastet, bis auf die deutliche Ausnahme von 6,8 mg/kg bei der Probe vom 03.10.17. Die toxikologisch eher unbedeutende Gruppe (Becker, 2014) von C<sub>35</sub> bis C<sub>50</sub> weist keine nachweisbaren Rückstände oder nur geringe Belastungen auf.

Das bedeutet zusammengefasst, dass dunkle Schokoladenmassen in den kritischen Bereichen C<sub>16</sub> bis C<sub>35</sub> im Vergleich zu den anderen Schokoladensorten am meisten mit MOSH belastet sind.

# Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 11: MOSH/MOAH-Ergebnisse der dunklen Schokolade

		höchster Wert	Q3 / 2018	Q4 / 2015	Q1 / 2016	Q2 / 2016	Q2 / 2016	Q3 / 2016	Q4 / 2016	Q1 / 2017	Q2 / 2017	Q2 / 2017	Q3 / 2017	Q4 / 2017	Q1 / 2018			
Datum			22.08.15	02.10.15	29.01.16	21.04.16	27.04.16	27.07.16	01.10.16	22.02.17	04.04.17	30.06.17	03.07.17	03.10.17	08.01.18	$\bar{x}$	$s^2$	$s$
MOSH/POSH	C <sub>10</sub> - < C <sub>16</sub> [mg/kg]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	> C <sub>16</sub> - < C <sub>20</sub> [mg/kg]	3,8	2,2	2,9	1,2	1,6	3,8	2,0	2,1	1,2	0,6	0,7	0,6	1,1	0,0	1,5	1,1	1,0
	> C <sub>20</sub> - < C <sub>24</sub> [mg/kg]									0,9	0,5	0,8	0,7	1,5	0,6	0,8	1,0	1,0
	> C <sub>24</sub> - < C <sub>35</sub> [mg/kg]	6,8	1,4	1,6	1,0	2,8	3,4	2,5	1,4	3,7	1,4	2,2	2,1	6,8	2,2	2,5	2,3	1,5
	> C <sub>35</sub> - < C <sub>50</sub> [mg/kg]	2,2	-	-	-	-	-	-	-	2,2	0,9	1,3	1,7	2,0	1,3	1,6	0,2	0,5
	<b>Gesamt</b>		<b>3,6</b>	<b>4,5</b>	<b>2,2</b>	<b>4,4</b>	<b>7,2</b>	<b>4,5</b>	<b>3,5</b>	<b>8,0</b>	<b>3,4</b>	<b>5,0</b>	<b>5,1</b>	<b>11,4</b>	<b>2,8</b>	<b>5,0</b>	<b>6,3</b>	<b>2,5</b>
MOAH	> C <sub>10</sub> - < C <sub>24</sub> [mg/kg]	0,8*	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,7	0,0	0,7	0,0	0,2	0,1	0,3
	> C <sub>10</sub> - < C <sub>16</sub> * [mg/kg]																	
	> C <sub>24</sub> - < C <sub>35</sub> [mg/kg]	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,9	0,0	0,1	0,1	0,3
	> C <sub>35</sub> - < C <sub>50</sub> [mg/kg]	0,0	-	-	-	-	-	-	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>gesamt</b>		0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,2	0,7	0,0	1,6	0,0	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,6</b>
<b>MOH gesamt</b>			<b>4,4</b>	<b>4,5</b>	<b>2,2</b>	<b>4,4</b>	<b>7,2</b>	<b>4,5</b>	<b>3,5</b>	<b>8,0</b>	<b>4,6</b>	<b>5,7</b>	<b>5,1</b>	<b>13,0</b>	<b>2,8</b>	<b>5,4</b>	<b>7,7</b>	<b>2,8</b>

## Ergebnisse und Diskussion

In vier der Proben wurde MOAH gefunden, dazu zählen die Schokoladenmassen vom 22.08.15, 04.04.17, 30.06.17 und 03.10.17. Die einzelnen Messwerte liegen unterhalb von 1 mg/kg, aber über der Bestimmungsgrenze von 0,5 mg/kg.

Auch hier liegt die Probe vom 03.10.17 mit insgesamt 1,6 mg/kg MOAH deutlich über den anderen Proben.

### 6.3.4 Zusammenfassung der Fertigware

Der Vergleich der einzelnen Schokoladenmassen untereinander ist schwierig, da unterschiedlich viele Datensätze zu den einzelnen Massen vorlagen. Es wurden sieben weiße Schokoladenmassen, fünf Milkschokoladen und 13 dunkle Schokoladenmassen untersucht. Besser wäre eine ähnliche oder gleiche Anzahl an Proben gewesen. Jedoch wurden die Untersuchungen in der Vergangenheit unterschiedlich gehandhabt. Inzwischen ist die Probennahme und ihre Frequenz über das HACCP-Konzept und die damit einhergehende Gefahrenanalyse geregelt (SCHOKINAG, 2018a; b).

Beim Vergleich der Mittelwerte, Varianzen und Standardabweichungen ist erkennbar, dass mit einem steigenden Kakaomasseanteil ein ansteigender MOSH- und MOAH-Gehalt einhergeht. Bei weißer und Milkschokolade war kein MOAH feststellbar, bei dunkler Schokolade wurden geringe MOAH-Werte gefunden. Die MOSH-Gehalte liegen in ähnlichen Dimensionen und es zeichnet sich eine Reihenfolge ab. Weiße Schokoladenmasse ist am wenigsten belastet, darauf folgen Milch- und schlussendlich dunkle Schokolade. Daraus ist abzuleiten, dass der Kakaomasseanteil einen signifikanten Einfluss auf die MOSH/MOAH-Belastung der Schokoladenmassen hat.

Da Kakaobohnen in den Ursprungsländern oftmals nicht unter (lebensmittel-)hygienischen Bedingungen im Freien trocknen und lagern (z.B. am Straßenrand), bevor sie in den mit Mineralölen behandelten Jute- oder Sisalsäcken verschifft werden, tragen sie zur MOSH/MOAH-Belastung der daraus hergestellten Produkte bei. Die Imprägnierung dient dazu, das Sack-Material geschmeidiger zu machen (Beckett, 2009b; c; Ziegleder, 2004).

Bei der Röstung und der anschließenden Entschalung können nicht 100 % der Schalen entfernt werden, sodass anhaftende und enthaltene Mineralöl-KW in die nachgeschalteten Prozesse gelangen können (Institut Kirchhoff, 2013b; Ziegleder, 2004). Dies bestätigte sich durch die Stufenkontrolle des Institut Kirchhoff im Jahr 2013 (Institut Kirchhoff, 2013b).

## Ergebnisse und Diskussion

Auch die Ergebnisse der vorangegangenen Kapitel untermauern diese Beobachtung. Mit einem mittleren Gesamtgehalt von  $5,6 \text{ mg/kg} \pm 3,6 \text{ mg/kg}$  (MOSH) und  $0,9 \text{ mg/kg} \pm 0,9 \text{ mg/kg}$  (MOAH) stellt Kakaomasse eine signifikante Eintragsquelle dar. Diese Mineralöl-Verunreinigungen gehen in die Schokoladenmasse über, bei denen folgende Durchschnittswerte ermittelt werden konnten:

- Weiße Schokolade: MOSH  $4,3 \text{ mg/kg} \pm 2,0 \text{ mg/kg}$ ; MOAH  $0,0 \text{ mg/kg}$
- Milkschokolade: MOSH  $5,1 \text{ mg/kg} \pm 2,3 \text{ mg/kg}$ ; MOAH  $0,0 \text{ mg/kg}$
- Dunkle Schokolade: MOSH  $5,0 \text{ mg/kg} \pm 2,5 \text{ mg/kg}$ ; MOAH  $0,3 \text{ mg/kg} \pm 0,6 \text{ mg/kg}$

Es wird deutlich, dass ein höherer Kakaomasse-Anteil auch zu einem Anstieg in den MOSH- und MOAH-Gehalten führt. Die weiteren Komponenten als mögliche Eintragsquellen sind, wie bereits in Kapitel 5.1.4 geschildert, eher auszuschließen.

Insgesamt liegen die Werte zwar nach Auffassung verschiedener Verbraucherorganisationen in einem erhöhten Bereich, doch das Fehlen einer gesetzlich vorgeschriebenen Einordnung erschwert die finale Bewertung der Messdaten. Ohne europäische oder nationale Vorgaben stehen die vorliegenden Messdaten erst einmal für sich. Ihre gesundheitliche Einordnung ist ebenfalls zu diesem Zeitpunkt nicht möglich (BfR, 2012b; Biedermann et al, 2009; LCI Köln, 2012).

Die Vergleichbarkeit mit Daten anderer Unternehmen oder Analyselabore ist ebenso fraglich. Ringversuche wurden bisher nur durch verschiedene Labore angeregt und durchgeführt, nicht jedoch zentral koordiniert (zum Beispiel vom BDSI) oder initiiert durch Bundesbehörden. Es existiert zum aktuellen Zeitpunkt kein Pool bzw. keine Datenbank für die Messdaten verschiedener Stellen (BfR, 2012b; LCI Köln, 2012).

Durch ihren Status als Genussmittel und die damit einhergehende Verzehrmenge tragen Schokoladenerzeugnisse nur im geringsten Maße zur Aufnahme von MOSH/MOAH in den menschlichen Körper bei (BDSI, 2017b). Ein stärkerer Fokus sollte an dieser Stelle auf trockene Lebensmittel wie Reis, Nudeln und Frühstückszerealien gelegt werden, deren Lagerung über einen längeren Zeitraum in (recycelten) Kartons erfolgt (SGS, 2017).

## 7 Ausblick

Zwar wurden in den letzten Jahren bereits von verschiedenen Instituten Anstrengungen unternommen, die Thematik MOSH/MOAH besser verstehen und einschätzen zu können, dennoch fehlt hierzu eine einheitliche Linie. Der Mangel an gesetzlichen Vorgaben (auf EU- oder nationaler Ebene) erschwert die Einordnung der bisher erfassten Daten.

Der Entwurf zur so genannten Mineralölverordnung sollte noch einmal überdacht/überarbeitet werden (BLL, 2017). Der BLL schrieb hierzu: „(...) Aus der Sicht des BLL soll die Veröffentlichung des Entwurfs zum jetzigen Zeitpunkt vorrangig ein politisches Signal sein. Hierfür hat die Wirtschaft wenig Verständnis, da der Entwurf weder Beitrag zur Rechtssicherheit noch zur Lösung offener und komplexer Probleme ist. (...)“ (BLL, 2017). Außerdem wurde angemerkt, dass eine nationale Regelung bezüglich MOSH/MOAH vorrangig dem Binnenmarkt schadet. Eine EU-weite Regelung wäre in jeden Fall vorzuziehen.

Das Institut Kirchhoff hat im Jahr 2014 einen Ringversuch mit 17 Laboratorien in Deutschland und der Schweiz unternommen und die ermittelten Daten und Erkenntnisse in einem Fachartikel im DLR Spezial zur Verfügung gestellt (Becker, 2014). Dies ist ein Ansatz, der weiterhin verfolgt werden sollte. Allerdings müssen hierfür die Aufarbeitung der Proben sowie die Durchführung der Analytik vereinheitlicht werden, damit die Messdaten vergleichbar sind.

Ein weiterer, wichtiger Punkt ist die Festlegung der zu untersuchenden Kohlenstoffgruppen. Immer wieder wurde festgestellt, dass diverse Gruppen zusammengefasst wurden, während andere nicht ausgewertet wurden. Eine harmonisierte Gruppierung hilft dabei, die Daten vergleichbar zu machen.

Weiterhin sollte die gesundheitliche Auswirkung von MOSH- bzw. MOAH-Exposition auf den menschlichen Körper untersucht und durch Langzeitstudien belegt oder widerlegt werden. Eine toxikologische Einordnung der Gefahren, welche von Mineralöl-KWen ausgehen, unterstützt die Ausarbeitung sinnvoller Grenzwerte, die für die Industrie verpflichtend sind.

Durch das ubiquitäre Vorkommen von MOSH/MOAH sollten alle Teilnehmer der Supply Chain in den Prozess zur Minimierung und Vermeidung integriert werden. Auch Industriezweige, die in erster Linie nicht an der Herstellung von Lebensmitteln beteiligt sind, sollten in die Pflicht genommen werden. Als Beispiel sei hier die Zeitungs- und Druckfarbenindustrie zu nennen. Nur ein ganzheitlicher Ansatz kann dazu beitragen, die Verbreitung von MOSH/MOAH einzugrenzen oder zu verhindern.

## 8 Zusammenfassung

Ziel dieser Masterarbeit war eine Bewertung der MOSH/MOAH-Problematik in Bezug auf die Herstellung von Schokoladenmassen. Die Basis dafür stellte eine Literaturrecherche zu Mineralölkohlenwasserstoffen im Allgemeinen, eine Sichtung der aktuellen gesetzlichen Sachlage sowie die Auswertung verschiedener Fachartikel zu Material und Methoden der MOSH/MOAH-Analyse dar.

Aufbauend darauf wurden die vorliegenden Daten der SCHOKINAG gesammelt sowie die Analyse neuer Proben in Auftrag gegeben. Die Ergebnisse wurden in ein einheitliches Format gebracht und durch die Ermittlung des Mittelwerts, der Varianz  $s^2$  und der Standardabweichung  $s$  statistisch ausgewertet. Die Rohstoffe aus Kakao sowie Zucker, Milchpulver und Lecithin wurden separat von den fertigen Schokoladenmassen (weiß, Vollmilch, dunkel) betrachtet.

Bei dieser Auswertung konnte Kakaomasse als eine der Haupteintragsquellen für MOSH/MOAH herausgearbeitet werden. Die anderen Rohstoffe (Zucker, Milchpulver) sowie Kakaokomponenten brachten nur geringe bzw. gar keine Belastung ins Endprodukt. Der Kakaomasseanteil in der Schokoladenmasse korreliert mit dem Anteil an MOSH bzw. MOAH im fertigen Produkt.

Die Einordnung der Ergebnisse gestaltet sich jedoch als schwierig. Aufgrund des ubiquitären Vorkommens von MOSH/MOAH ist damit zu rechnen, dass die Verunreinigung mit Mineralölrückständen sowohl während der Herstellung bzw. der Verarbeitung der Rohstoffe geschehen kann, aber auch in vor- und nachgelagerten Prozessen.

Möglichkeiten, über Ringversuche und Datenbanken eine Einschätzung der eigenen Messdaten durchzuführen, gibt es bisher nicht.

SCHOKINAG ist sich der Wichtigkeit der Problematik bewusst und hat dies entsprechend in der gültigen Fassung der HACCP-Studie bzw. der Gefahrenanalyse abgebildet. Es werden regelmäßig Proben gezogen und zur Analyse verschickt.

Über die gefundenen Daten herrscht Austausch mit dem BDSI, dem Bundesverband der Deutschen Süßwarenindustrie. Neue Entwicklungen werden aufgegriffen und diskutiert. Die Abteilungen Qualitätsmanagement und Produktentwicklung stehen, falls nötig, den Kunden bei Fragen zu Verfügung.

## 9 Summary

The purpose of this master thesis was to evaluate MOSH/MOAH pertaining to the production of chocolate masses. The basis the study was literature research and reviews on mineral oil hydrocarbons in general, a review of the current legal situation in Germany as well as the evaluation of various research articles on the material and methods of analysis of MOSH/MOAH.

Based on the literature research, the available data of SCHOKINAG was gathered and the analysis of new samples commissioned. The results were conformed and statistically evaluated by arithmetic mean, empirical variance  $s^2$  and standard deviation  $s$ . The raw cocoa material, sugar, milk powder and lecithin were evaluated separately from the finished chocolate masses (white, milk and dark chocolate).

In this evaluation, cocoa mass could be identified as one of the main sources of MOSH/MOAH. The other raw materials such as sugar, milk powder and cocoa components added little or no value to the final product. The content of cocoa mass in the chocolate mass correlates with the proportion of MOSH or MOAH in the finished product.

The assessment of the results is difficult. Due to the ubiquitous occurrence of MOSH/MOAH, it can be expected that the contamination with mineral oil residues can occur both during the production and the processing of the raw materials, as well as in upstream and downstream processes.

There are no possibilities of evaluating the measurement data via interlaboratory comparisons and data bases.

SCHOKINAG is aware of the importance of the problem and has taken this into account accordingly in the current version of the HACCP study respectively the hazard analysis. Regularly samples are taken and sent for analysis.

About the found data exchange with the BDSI, the Federal Association of the German confectionery industry prevails and is discussed. New developments are mentioned and discussed. The quality departments and product development research and findings are available to customer inquiries if needed.

## 10 Literaturverzeichnis

Afoakwa, E. O. (2010a) Chocolate production and consumption patterns, *Chocolate Science and Technology*. Chichester: Wiley-Blackwell, 1-11.

Afoakwa, E. O. (2010b) Industrial chocolate manufacture – processes and factors influencing quality, *Chocolate Science and Technology*. Chichester: Wiley-Blackwell, 35-57.

BDSI (2013) 2013: *MOSH/MOAH in Lebensmitteln - aktueller Sachstand*. Mitteilung an die Mitglieder des BDSI.

BDSI (2017a) *Kakao- und Schokoladewaren*, 2017a. Online verfügbar: <https://www.bdsi.de/warenkunde/kakao-und-schokoladewaren/> [Zugriff am 17.09.2017].

BDSI (2017b) *Süßwarentaschenbuch 2016/2017*, 2017. <https://www.bdsi.de/service/online-shop/>: BDSI.

Becker, E. (2014) Mineralölkohlenwasserstoffe - Laborvergleichsstudie zu deren Bestimmung in Lebensmitteln und Verpackungsmaterialien. *DLR Spezial*, März 2014.

Beckett, S. T. (2008) Controlling the Flow Properties of Liquid Chocolate, in Beckett, S. T. (ed), *The Science of Chocolate*, 80-103.

Beckett, S. T. (2009a) Chocolate Ingredients, in Beckett, S. T. (ed), *Industrial chocolate manufacture and use*, 11-38.

Beckett, S. T. (2009b) Food Safety in Chocolate Manufacture and Processing, in Beckett, S. T. (ed), *Industrial chocolate manufacture and use*, 530-550.

Beckett, S. T. (2009c) Quality assessment of cocoa, in Beckett, S. T. (ed), *Industrial chocolate manufacture and use*, 33-40.

Beckett, S. T. (2009d) Repices, in Beckett, S. T. (ed), *Industrial chocolate manufacture and use*, 434-450.

Behr's Verlag (Hrsg.) (2013) I. Mineralölkohlenwasserstoffe: Eintragswege und Bedeutung bei Lebensmitteln, *Food & Hygiene*. 02, 02/2013/2013, 14-17.

Belitz, H.-D., Grosch, W. & Schieberle, P. (2008) Zusatzstoffe, *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 440-480.

BfR (2009) *PAK in verbrauchernahen Produkten müssen so weit wie möglich minimiert werden*, 2009. Online verfügbar: [http://www.bfr.bund.de/cm/343/pak\\_in\\_verbrauchernahen\\_produkten\\_muessen\\_so\\_weit\\_wie\\_moglich\\_minimiert\\_werden.pdf](http://www.bfr.bund.de/cm/343/pak_in_verbrauchernahen_produkten_muessen_so_weit_wie_moglich_minimiert_werden.pdf) [Zugriff am 23.01.2018].

BfR (2010) *Fragen und Antworten zu Mineralöl-Übergängen aus Verpackungsmaterialien auf Lebensmittel*, 2010. Online verfügbar: [http://www.bfr.bund.de/de/fragen\\_und\\_antworten\\_zu\\_mineraloel\\_uebergaengen\\_aus\\_verpackungsmaterialien\\_auf\\_lebensmittel-50470.html](http://www.bfr.bund.de/de/fragen_und_antworten_zu_mineraloel_uebergaengen_aus_verpackungsmaterialien_auf_lebensmittel-50470.html) [Zugriff am 18.11.2017].

BfR (2012a) *Bestimmung von Kohlenwasserstoffen aus Mineralöl (MOSH und MOAH) oder Kunststoffen (POSH, PAO) in Verpackungsmaterialien und trockenen Lebensmitteln mittels Festphasenextraktion und GC-FID* 2012a. Online verfügbar: <http://www.bfr.bund.de/cm/343/bestimmung-von-kohlenwasserstoffen-aus-mineraloel-oder-kunststoffen.pdf> [Zugriff am 17.01.2018].

BfR (2012b) *Messung von Mineralöl - Kohlenwasserstoffen in Lebensmitteln und Verpackungsmaterialien*, 2012b. Online verfügbar: <http://www.bfr.bund.de/cm/343/messung-von-mineraloel-kohlenwasserstoffen-in-lebensmitteln-und-verpackungsmaterialien.pdf> [Zugriff am 18.01.2018].

Biedermann, M., Fiselier, K. & Grob, K. (2009) Aromatic Hydrocarbons of Mineral Oil Origin in Foods: Method for Determining the Total Concentration and First Results. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(19), 8711-8721.

Biedermann, M. & Grob, K. (2012) On-line coupled high performance liquid chromatography–gas chromatography for the analysis of contamination by mineral oil. Part 1: Method of analysis. *Journal of Chromatography A*, 1255, 56-75.

BLL (2015) *Informationen zum Sachstand / MOSH/MOAH - Mineralölübergänge auf Lebensmittel*, 2015. Online verfügbar: <https://www.bll.de/de/der-bll/positionen/bll-stellungnahme-sachstand-mineraloel> [Zugriff am 23.03.2018].

BLL (2017) *BLL-Stellungnahme zum Vorhaben einer nationalen "Mineralölverordnung"*, 2017. Online verfügbar: <https://www.bll.de/de/der-bll/positionen/bll-stellungnahme-nationale-mineraloel-verordnung-bedarfsgegenstaende-vierter-entwurf-maerz-2017> [Zugriff am 01.05.2018].

BMELV (2017) *Entwurf der Zweiundzwanzigsten Verordnung zur Änderung der Bedarfsgegenständeverordnung*, 2017. Online verfügbar: [https://www.bmel.de/SharedDocs/Downloads/Ernaehrung/Rueckstaende/MineraloelVO\\_Entwurf.html](https://www.bmel.de/SharedDocs/Downloads/Ernaehrung/Rueckstaende/MineraloelVO_Entwurf.html) [Zugriff am 18.01.2018].

Bögli, S., Bickel, R. & Bernhard, S. (2017) *PAK, POSH, MOSH, MOAH - Mineralölrückstände in Lebensmitteln - mögliche Ursachen* WWF Deutschland.

DIN-NAL (2017) *Lebensmittel - Pflanzliche Öle und Lebensmittel auf Basis pflanzlicher Öle - Bestimmung von gesättigten Mineralöl-Kohlenwasserstoffen (MOSH) und aromatischen Mineralöl-Kohlenwasserstoffen (MOAH) mit on-line HPLC-GC-FID; Deutsche Fassung EN 16995:2017*, 2017. Online verfügbar: <https://www.beuth.de/de/norm/din-en-16995/265595638> [Zugriff am 14.11.2017].

EFSA (2012) *Mineralöl-Kohlenwasserstoffe: EFSA veröffentlicht Gutachten zu diesen komplexen Verbindungen*, 2012. Online verfügbar: <https://www.efsa.europa.eu/de/press/news/120606> [Zugriff am 17.09.2017].

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich (2015) *Kapitel 4: Gaschromatographie (GC)*, 2015. Online verfügbar: [http://www.analytik.ethz.ch/vorlesungen/biopharm/Trennmethoden/AnalytischeChemie\\_Skript\\_4\\_GC.pdf](http://www.analytik.ethz.ch/vorlesungen/biopharm/Trennmethoden/AnalytischeChemie_Skript_4_GC.pdf) [Zugriff am 16.01.2018].

Eurofins (2016) *Prüfbericht (Milchpulver, Lieferant A)*.

Eurofins (2017) *Mineralöle in Lebensmitteln - Online-HPLC-GC-FID-Technik ermöglicht die Trennung von MOSH und MOAH*, 2017. Online verfügbar: <https://www.eurofins.de/lebensmittel/news/mineraloel-analyse-moshmoah-neues-lc-gc-ms-verfahren-ermoglicht-verifizierung-von-moshposhpao-und-moah/> [Zugriff am 18.11.2017].

European Commission (2015) *Case M.7510 - OLAM / ADM COCOA BUSINESS / Article 6(1)(b) NON-OPPOSITION*. European Commission,. Online verfügbar: [http://ec.europa.eu/competition/mergers/cases/decisions/m7510\\_438\\_3.pdf](http://ec.europa.eu/competition/mergers/cases/decisions/m7510_438_3.pdf) [Zugriff am 20.02.2018].

European Commission (2016) *Case M.7408 - CARGILL / ADM CHOCOLATE BUSINESS - Decision on the implementation of remedies - Art. 8(2) - Purchaser approval*. European Commission,. Online verfügbar: [http://ec.europa.eu/competition/mergers/cases/decisions/m7408\\_2999\\_4.pdf](http://ec.europa.eu/competition/mergers/cases/decisions/m7408_2999_4.pdf) [Zugriff am 20.02.2018].

## Literaturverzeichnis

- FDA (2009) GRN No. 270, 2009. Online verfügbar: <https://www.accessdata.fda.gov/scripts/fdcc/index.cfm?set=GRASNotices&id=270> [Zugriff am 01.10.2017].
- Fincke, D. r. n. A. (1965a) Herstellung der Kakaoerzeugnisse, *Handbuch der Kakaoerzeugnisse*, 2. edition, 120-279.
- Fincke, D. r. n. A. (1965b) Herstellung der Schokoladen, *Handbuch der Kakaoerzeugnisse*, 2. edition, 187-279.
- Fincke, D. r. n. A. (1965c) Rohstoffe der Kakaoerzeugnisse, *Handbuch der Kakaoerzeugnisse*, 2. edition, 19-120.
- Fincke, D. r. n. A. (1965d) Wirkung der Kakaoerzeugnisse auf den menschlichen Körper und ihre Bedeutung als Nahrungsmittel, *Handbuch der Kakaoerzeugnisse*, 2. edition, 369-396.
- Foodwatch (2015) *Mineralöle in Lebensmitteln - Ergebnisse des foodwatch-Tests*, 2015. Online verfügbar: <https://www.foodwatch.org/de/informieren/mineraloel/mehr-zum-thema/testergebnisse-mineraloel/> [Zugriff am 31.10.2017].
- Foodwatch (2016) *MINERALÖLE IN SCHOKOLADE UND CHIPS: TESTERGEBNISSE - JULI 2016*, 2016. Online verfügbar: [https://www.foodwatch.org/uploads/media/2016-07-04\\_Mineraloele\\_in\\_Schokolade\\_und\\_Chips.pdf](https://www.foodwatch.org/uploads/media/2016-07-04_Mineraloele_in_Schokolade_und_Chips.pdf) [Zugriff am 24.02.2018].
- Häseler, J. (2014) Kakao und Schokolade
- Porträt der Forschungsbeauftragten der BDSI-Fachsparte Schokolade, Schokoladenerzeugnisse und Kakao. *DLR Spezial*, Juni 2014.
- Idlewight, N. (2016) *Dutch Investors Nimbus and Varova to Acquire Cargill's ADM Mannheim Chocolate Plant*, 2016. Online verfügbar: <https://exithub.com/dutch-investors-nimbus-and-varova-to-acquire-cargills-adm-mannheim-chocolate-plant/> [Zugriff am 16.09.2017].
- Infozentrum Schokolade (2016) *Der Weg zur Schokolade*, 2016. Online verfügbar: <https://schokoinfo.de/entstehung-schokolade-produktion-schokolade-schokoinfo.html> [Zugriff am 22.10.2017].
- Institut Kirchhoff (2013a) *Bestimmung von Kohlenwasserstoffen (MOSH/POSH und MOAH) in Lebensmitteln und Verpackungen*.
- Institut Kirchhoff (2013b) *Mineralölkohlenwasserstoffe in Lebensmitteln - Stufenkontrolle bei der Schokoladenherstellung*, 2013b. Online verfügbar: [http://www.institut-kirchhoff.de/fileadmin/user\\_upload/de/publikationen/vortrag\\_mkw-stufenkontrolle.pdf](http://www.institut-kirchhoff.de/fileadmin/user_upload/de/publikationen/vortrag_mkw-stufenkontrolle.pdf) [Zugriff am 20.03.2018].
- Institut Kirchhoff (2017) *Prüfbericht (Magermilch- und Vollmilchpulver, Lieferant H)*.
- IQ Köln (2018a) *Prüfbericht (Sojalecithin)*.
- IQ Köln (2018b) *Qualität kommt von Wissen (Homepage)*, 2018b. Online verfügbar: <http://www.iq-koeln.de/> [Zugriff am 25.02.2018].
- IQ Köln (2018c) *Untersuchungsmethoden* 25.01.2018, Email.
- KakaoV (2003) *Verordnung über Kakao- und Schokoladenerzeugnisse (Kakaoverordnung)*.
- Kamphuis, H. J. (2009) Production and Quality Standards of Cocoa Mass, Cocoa Butter and Cocoa Powder, in Beckett, S. T. (ed), *Industrial chocolate manufacture and use*, 121-141.

## Literaturverzeichnis

- Latscha, H. P., Kazmaier, U. & Klein, H. A. (2016) Gesättigte Kohlenwasserstoffe (Alkane), *Organische Chemie: Chemie-Basiswissen II*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 39-52.
- LCI Köln (2012) *Mineralölrückstände in Lebensmitteln - MOSH und MOAH*, 2012. Online verfügbar: <http://www.lci-koeln.de/deutsch/veroeffentlichungen/lci-focus/mineraloelrueckstaende-in-lebensmitteln-mosh-und-moah> [Zugriff am 18.11.2017].
- LCI Köln (2013) *LC-GC – MODERNE KOPPLUNGSTECHNIK IM LCI* <http://www.lci-koeln.de/deutsch/veroeffentlichungen/lci-focus/lc-gc1>
- LCI Köln (2014a) *Toolbox-Konzept zur Minimierung/Vermeidung von MOSH/MOAH* [Flyer]. <http://www.lci-koeln.de/deutsch/startseite/vorstellung-toolbox-konzept1>, Juni 2014.
- LCI Köln (2014b) *Vermeidung/Minimierung von MOSH/MOAH in Süßwaren und Knabberartikeln* [Flyer]. [www.lci-koeln.de/toolbox-dingel-lemi-tag-2014](http://www.lci-koeln.de/toolbox-dingel-lemi-tag-2014)
- LGL Bayern (2012) *Schokolade und Schokoladenerzeugnisse*, 2012. Online verfügbar: [https://www.lgl.bayern.de/lebensmittel/warengruppen/wc\\_44\\_schokoladen/](https://www.lgl.bayern.de/lebensmittel/warengruppen/wc_44_schokoladen/) [Zugriff am 01.10.2017].
- Lieferant I (2017) *E-mail zum Sachstand MOSH / MOAH* 24.04.2017, Outlook (Email).
- Lindt & Sprüngli Deutschland GmbH (2018) *EXCELLENCE 99%, 50g*, 2018. Online verfügbar: <https://www.lindt.de/produkte/marken/excellence/excellence-99/> [Zugriff am .
- Matissek, R. (2013) Mineralölbestandteile in Lebensmitteln - Strategien zur Verhinderung von MOSH/MOAH-Einträgen, *Moderne Ernährung heute*. Nr. 2 - August 2013, 2013, 1-9.
- Matissek, R. (2016a) Kakao und Schokolade, *Lebensmittelchemie*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 429-440.
- Matissek, R. (2016b) Unerwünschte Stoffe, Kontaminanten und Prozesskontaminanten in Lebensmitteln, *Lebensmittelchemie*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 281-371.
- Proplanta (2009) *US-Unternehmen kauft Mannheimer Schokoladenfirma Schokinag*, 2009. Online verfügbar: [http://www.proplanta.de/Agrar-Nachrichten/Unternehmen/US-Unternehmen-kauft-Mannheimer-Schokoladenfirma-Schokinag\\_article1232896315.html](http://www.proplanta.de/Agrar-Nachrichten/Unternehmen/US-Unternehmen-kauft-Mannheimer-Schokoladenfirma-Schokinag_article1232896315.html) [Zugriff am 16.09.2017].
- Proplanta (2015) *Milliardenschwere Fusion in Schokoladen-Branche*, 2015. Online verfügbar: [http://www.proplanta.de/Agrar-Nachrichten/Unternehmen/Milliardenschwere-Fusion-in-Schokoladen-Branche\\_article1437328114.html](http://www.proplanta.de/Agrar-Nachrichten/Unternehmen/Milliardenschwere-Fusion-in-Schokoladen-Branche_article1437328114.html) [Zugriff am 16.09.2017].
- Reuters (2009) *Mannheimer Kakaopulver-Hersteller Schokinag geht an Amerikaner*, 2009. Online verfügbar: <http://de.reuters.com/article/deutschland-schokinag-adm-idDELN73038520090123> [Zugriff am 16.09.2017].
- RitterSport (2018) *Walzen und Feinwalzen*, 2018. Online verfügbar: <https://www.ritter-sport.de/de/anbau-herstellung/Walzen-der-Kakaomasse-Erst-walzen-dann-schmelzen-RITTER-SPORT/> [Zugriff am .
- SCHOKINAG (2013) interner Email-Verkehr zum Thema MOSH / MOAH (vertraulich), 2013. SCHOKINAG-Schokolade-Industrie GmbH.
- SCHOKINAG (2014) interner Email-Verkehr zum Thema MOSH / MOAH (vertraulich), 2014. SCHOKINAG-Schokolade-Industrie GmbH.
- SCHOKINAG (2017) *A world of Chocolate - Cocoa from Origin to chocolate, Firmenpräsentation*. April 2017. SCHOKINAG-Schokolade-Industrie GmbH, 1-22.

## Literaturverzeichnis

SCHOKINAG (2018a) *Gefahrenanalyse (Stand: 24.01.2018)*. Firmen-Laufwerk.

SCHOKINAG (2018b) *HACCP-Studie (Stand: 18.01.2018)*. Firmen-Laufwerk.

SCHOKINAG (2018c) *QM-Dokumente*. Firmen-Laufwerk.

SCHOKINAG (K. Seezer) (2016) *Anfrage bei den Milchpulver-Lieferanten bezüglich des Sachstandes von MOSH/MOAH* 21.12.2016, Outlook (Email).

Schulz, E. (2013) *Mineralölkohlenwasserstoffe in Lebensmitteln – Stufenkontrolle bei der Schokoladenherstellung*, 2013. Online verfügbar:

[http://www.institut-kirchhoff.de/fileadmin/user\\_upload/de/publikationen/vortrag\\_mkw-stufenkontrolle.pdf](http://www.institut-kirchhoff.de/fileadmin/user_upload/de/publikationen/vortrag_mkw-stufenkontrolle.pdf) [Zugriff am 18.01.2018].

SGS (2017) *MOSH/MOAH - FRAGEN UND ANTWORTEN*, 2017. Online verfügbar:

[http://www.sgsgroup.de/-/media/local/germany/documents/flyers-and-leaflets/agri/sgs\\_faq\\_mosh\\_moah\\_1216.pdf](http://www.sgsgroup.de/-/media/local/germany/documents/flyers-and-leaflets/agri/sgs_faq_mosh_moah_1216.pdf) [Zugriff am 17.03.2018].

Sibbertsen, P. & Lehne, H. (2015) Eindimensionale Maßzahlen, *Statistik: Einführung für Wirtschafts- und Sozialwissenschaftler*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 41-79.

Stiftung Warentest (2012) *Adventskalender mit Schokoladenfüllung: Mineralöl in der Schokolade*

2012. Online verfügbar: <https://www.test.de/Adventskalender-mit-Schokoladenfuellung-Mineraloel-in-der-Schokolade-4471436-0/> [Zugriff am 16.09.2017].

Ziegleder, G. (2004) Kakao und Schokolade, in Heiss, R. (ed), *Lebensmitteltechnologie: Biotechnologische, chemische, mechanische und thermische Verfahren der Lebensmittelverarbeitung*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 429-440.

Ziegleder, G. (2011) *Teil 3 Schokoladentechnik 2011* HSWT.

ZzulV (1998) *Verordnung über die Zulassung von Zusatzstoffen zu Lebensmitteln zu technologischen Zwecken (Zusatzstoff-Zulassungsverordnung)*.