



Dr. Franz Dussy

# Milchprodukte

## Melamin und strukturverwandte Substanzen

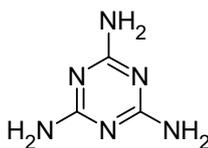
Anzahl untersuchte Proben: 23

Anzahl beanstandete Proben: 0 (0%)

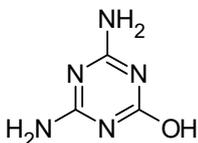


### Ausgangslage

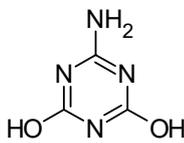
Melamin und Cyanursäure sind synthetisch hergestellte Chemikalien, die in grossen Mengen produziert und hauptsächlich für industrielle Zwecke verwendet werden. Melamin wird aus Harnstoff gewonnen und vorwiegend als Bestandteil von Kunstharzen verwendet (z.B. Beschichtungen von Oberflächen, Kochgeschirr). Melamin wird auch in Flammenschutzmitteln, Klebstoffen, Düngemittel sowie in der Textilfärberei eingesetzt. Cyanursäure wird in der Produktion von Kunststoffen, Desinfektionsmitteln und Wärmeisolationmaterialien verwendet. Während des Verarbeitungsprozesses von Melamin können Neben- bzw. Abbauprodukte gebildet werden. Durch chemische Reaktionen können aus Melamin die strukturverwandten Verbindungen Ammelin, Ammelid oder Cyanursäure entstehen. Dabei werden die in Melamin enthaltenen Aminogruppen ( $-NH_2$ ) durch Hydroxygruppen ( $-OH$ ) ersetzt. Ammelin und Ammelid werden nicht industriell produziert, können aber als Verunreinigungen in Melamin- und Cyanursäure-haltigen Rohstoffen und auch Fertigprodukten meist nur in Konzentrationen von unter 0.1% gefunden werden.



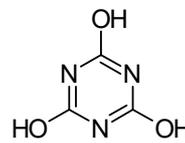
Melamin



Ammelin



Ammelid



Cyanursäure

Einige Kunststoffe mit Melamin als Baustein dürfen mit Lebensmitteln in Berührung kommen (Food Contact Materials FCM). In diesen Kunststoffen ist Melamin chemisch gebunden und somit nicht bioverfügbar. In den Jahren 2006 bis 2009 sind vor allem chinesische Molkereien in die Schlagzeilen geraten, da sie Milchpulver mit der billigen Chemikalie Melamin gestreckt bzw. zu verwässerter Milch zugegeben hatten. Der durch die Melaminzugabe erhöhte Stickstoffgehalt täuscht einen höheren Proteinanteil vor, da die Bestimmung des Stickstoffgehalts nach Kjeldahl in der Lebensmittelanalytik als einfache, aber unspezifische Methode zur Ermittlung des Proteingehalts verwendet wird. Sofern keine weiterführende Analyse erfolgt, kann eine solche Verfälschung verborgen bleiben. Die für die Niere giftige Wirkung von Melamin führte in China zur Erkrankung von mehreren tausend Kindern und zum Tod von mehreren Säuglingen durch Nierenstein-Bildung. Melamin wurde zu dieser Zeit ausserdem in Milchfertigprodukten und gewöhnlicher Milch nachgewiesen. Der in einigen Proben chinesischer Milch gefundene Melamingehalt überschritt den nach europäischer Gesetzgebung zulässigen Höchstwert von 2,5 mg/kg in Lebensmitteln um mehr als das 1'000-fache.

In China wurde Melamin auch dazu verwendet, um Weizenmehl und Reisproteinkonzentrat als Bestandteile von Tierfutter für Haustiere zu strecken. Die Verfütterung führte in Europa und Nordamerika zur akuten Erkrankung bzw. zum Tod von mehreren tausend Hunden und Katzen durch Nierenversagen. 2007 wurden unzählige Tierfutterprodukte zurückgerufen.

Die toxischen Effekte von Melamin und seinen strukturverwandten Nebenprodukten sind in den letzten Jahren Gegenstand wissenschaftlicher Forschung geworden. Laut heutigem Wissensstand sind Melamin und Cyanursäure als Einzelsubstanzen nicht besonders giftig und werden jeweils rasch und unverändert über den Urin ausgeschieden. Studien haben weiter gezeigt, dass niedrige Mengen von Melamin oder Cyanursäure alleine kein akutes Nierenversagen verursachen können. Erst die Kombination von beiden Substanzen kann toxikologisch relevant werden. Verbindet sich Melamin in hoher Konzentration mit Cyanursäure, werden unlösliche Kristalle von Melamin-Cyanurat-Komplexen gebildet, die in Form von Nierensteinen tödlich wirken können. Die Hauptkontaminanten gepanschter Futtermittel für Haustiere waren Melamin und Cyanursäure, begleitet von Spuren weiterer Triazin-Verbindungen, darunter Ammelin und Ammelid. Für Ammelin und Ammelid sind keine zuverlässigen toxikologischen Daten verfügbar. Aufgrund der Strukturanalogie wird von einem toxikologischen Potential ähnlich wie Melamin und Cyanursäure ausgegangen. Ammelin und Ammelid stehen darum unter Verdacht, Melamin respektive Cyanursäure in der Nierensteinbildung ersetzen zu können.

## Untersuchungsziele

In dieser Kampagne haben wir Produkte untersucht, welche einen wesentlichen Anteil an Milch oder Milchpulver enthalten. Dabei sollten die Proben aus möglichst unterschiedlichen Ländern stammen, vorzugsweise aus Asien.

Folgende Parameter wurden geprüft.

- Melamin, Ammelin, Ammelid, Cyanursäure
- Deklaration

## Gesetzliche Grundlagen

Gemäss Anhang 7 der Kontaminantienverordnung VHK gilt, für „Lebensmittel allgemein“ ein Höchstgehalt an Melamin (und seinen strukturverwandten Verbindungen) von 2,5 mg/kg. Für pulverförmige Säuglingsnahrung und Folgenahrung gilt ein Höchstwert von 1 mg/kg. Die Höchstgehalte gelten nicht für Lebensmittel, bei denen der Melamingehalt nachweislich durch die zugelassene Verwendung von Cyromazin als Insektizid entsteht; wobei der Melamingehalt den Cyromazingehalt nicht übersteigen darf.

Seit Ende 2008 war die Einfuhr von Säuglingsanfangsnahrung, anderen Milcherzeugnissen, Soja und Sojaerzeugnissen aus China in die Schweiz und EU verboten. Diese Sondervorschrift wurde im Februar 2015 aufgehoben, da die Marktkontrollen in Europa seit Juli 2009 lediglich eine nicht konforme Probe festgestellt haben.

## Probenbeschreibung

In sechs Basler Läden wurden 23 Lebensmittel erhoben, die einen wesentlichen Anteil an Milch oder Milchpulver enthalten. Es handelt sich um Produkte, die einerseits von Kindern und Jugendlichen aber auch von Erwachsenen konsumiert werden können. Es konnten keine Produkte mit Herkunft Asien erhoben werden, da keine den Kriterien entsprechende Produkte gefunden wurden, obschon mehrere Läden mit asiatischen Produkten besucht wurden.

Produktionsland	Anzahl Proben
Schweiz	7
Deutschland	5
Spanien	2
Frankreich	2
Niederlande	2
Italien	1
Österreich	1
Serbien	1
Nordmazedonien	1
Ghana	1
<b>Total</b>	<b>23</b>

Produktkategorie	Anzahl Proben
Getränkpulver	7
Gebäck mit Milchcrème	6
Kondensmilch	3
Fertiggetränke mit Protein angereichert	3
Folgemilch, Milchbrei	4
<b>Total</b>	<b>23</b>

## Prüfverfahren

Die Untersuchungen wurden mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS) durchgeführt. Dazu werden die Analyten mit Wasser/ Acetonitril extrahiert und unlösliche Anteile abzentrifugiert. Für die Bestimmung von Melamin, Ammelin und Ammelid wird der Extrakt auf einer Mixed-Mode-Kationenaustauscher-Umkehrphasen-SPE-Kartusche gereinigt. Für die Bestimmung der Cyanursäure wird der Extrakt nicht weiter gereinigt.

Eine chromatographische Retention und Trennung dieser kleinen, polaren Substanzen gelingt mittels HILIC-Chromatographie (Hydrophile Interaktionschromatographie). Aufgrund der fast isobaren Massenübergänge einzelner Analyten ist eine Basislinientrennung erforderlich, um den sicheren Nachweis mittels Massenspektrometrie zu gewährleisten.

Es ist unbedingt zu beachten, dass Melamin und Cyanursäure ab einer gewissen Konzentration einen Komplex bilden können und nicht als freie gelöste Verbindungen vorliegen

## Ergebnisse und Massnahmen

Keine der untersuchten Proben enthielt Melamin oder eine strukturverwandte Substanz in Konzentrationen, die einen Anlass zur Beunruhigung darstellen. Mit einem hochempfindlichen Analysengerät können Melamin und Cyanursäure fast allgegenwärtig in Spuren nachgewiesen werden. Das ist wenig überraschend, zumal diese Industriechemikalien in vielen Materialien vorhanden sind. In dieser Untersuchung wurden Melamin und Cyanursäure in mehreren Proben nachgewiesen - allerdings in Konzentrationen, die deutlich unter der gesetzlichen Limite liegen. Ammelin und Ammelid konnten hingegen in keiner Probe detektiert werden.

## Schlussfolgerungen

Milchprodukte aus Asien liessen sich in Basler Geschäften nicht erheben. Angesichts der erfreulichen Ergebnisse der untersuchten Produkte wird die Untersuchung von Milchprodukten auf Melamin und strukturverwandten Verbindungen mit nur geringer Frequenz weitergeführt.