

Bestimmung der Migration von Siloxanen aus Silikonbedarfsgegenständen in verschiedene Lebensmittel

K. Kutschbach¹, R. Helling², T. Simat¹

¹Technische Universität Dresden, Professur für Lebensmittelkunde und Bedarfsgegenstände

²Landesuntersuchungsanstalt für das Gesundheits- und Veterinärwesen Sachsen

Bedarfsgegenstände aus Silikonelastomeren für den Gebrauch in Privathaushalten sind für verschiedene Anwendungsbereiche auf dem Markt, zum Beispiel als Back- oder Auflaufformen und Sauger für Babyflaschen. So erreichten Silikonbackformen in den Jahren 2003–2006 einen Marktanteil zwischen 23–46 %. Im Gegensatz zu ihrer leichten Handhabbarkeit steht aber die geringere Inertheit beim Backprozess verglichen mit herkömmlichen Backformen aus Metall.

Während des Backprozesses erfolgt ein Übergang von Siloxanen aus der Form in das Lebensmittel. Die Höhe der Migration aus Silikonbedarfsgegenständen ist in Deutschland nicht rechtsverbindlich geregelt, allerdings erfolgt die Bewertung auf Grundlage der Empfehlung XV des BfR, welche die flüchtigen organischen Bestandteile auf max. 0,5 % in Bezug auf die Form begrenzt, und der Empfehlung des Europarates (Resolution ResAP (2004) 5). Demnach soll die Gesamtmigration nicht mehr als 10 mg/dm² bzw. 60 mg/kg Lebensmittel betragen.

Ergänzend zu den bereits vorgestellten Untersuchungen an Rührkuchen wurde das Augenmerk aktuell auf die Verwendung von Silikonformen als Auflaufform zum Backen von Fleischkuchen („Falscher Hase“) gelegt. Dieser wurde 10mal in einer Silikonform gebacken und anschließend das Gesamtmigrat bestimmt. Die ermittelten Werte lagen mit bis zu 89 mg/kg LM deutlich über der Empfehlung des Europarates. Von der 1. bis zur 10. Migration ist eine Abnahme von ca. 37 % auf 57 mg/kg LM zu verzeichnen. Um den Langzeitgebrauch der Silikonform zu simulieren, erfolgte im Anschluss an die 10 Backzyklen eine Extraktion mit Ethanol, bis keine migrierfähigen Stoffe mehr in der Silikonform verblieben. Anschließend wurde weitere zwei Mal in dieser Form gebacken. Eine Migration von Siloxanen in Fleischkuchen war jetzt nicht mehr nachweisbar (< 2,0 mg/kg). Dies deutet darauf hin, dass eine Neubildung migrierfähiger Siloxane während des Backprozesses infolge von thermischem Abbau oder Hydrolyse des Elastomers nicht in signifikanter Men-

ge erfolgt. In Folge des Auftretens diverser Risse und Brüche wurde die Form im Verlauf der Untersuchungen unbrauchbar.

Bei der Herstellung von Silikonformen ist nach der Formgebung die Temperung ein wichtiger Schritt, der in der Empfehlung XV des BfR durch die Begrenzung der flüchtigen organischen Verbindungen auf 0,5 % (in Bezug auf die Form) ausgedrückt wird. Die Formen werden dafür 4 h bei 200 °C gelagert. Um den Einfluss dieses Schrittes auf das Gesamtmigrat zu überprüfen, wurden die migrierenden Siloxane in Lebensmitteln bestimmt, die in getemperten und ungetemperten Silikonformen zubereitet wurden. Dazu wurden jeweils dreimal Rühr- und Fleischkuchen in Silikonformen ohne und mit vorangegangener Temperung zubereitet. Die Migration aus der ungetemperten Form in Rührkuchen betrug dabei mit 93–72 mg/kg ca. das 8fache der Migration aus der getemperten Form. Im Fleischkuchen wurden aus der ungetemperten Form Migrationen zwischen 281 und 208 mg/kg ermittelt, die die Migration aus der getemperten Form um das Dreifache überstiegen. In jedem Fall lagen die Migrationen aus den ungetemperten Silikonformen oberhalb des Grenzwertes der Europaratsempfehlung von 60 mg/kg LM. Die Temperung ist folglich ein sinnvoller und notwendiger Schritt bei der Herstellung von Silikonformen und sollte unbedingt von den Herstellern zur Einhaltung des empfohlenen Grenzwertes durchgeführt werden.

Untersuchungen in Milchspeisen, wie die Zubereitung von Crème brûlée in Muffinformen (40 min bei 175 °C im Wasserbad) und die Lagerung von Silikonfläschensaugern in Anfangsmilch für 6 h bei 40 °C, ergaben keine nennenswerten Stoffübergänge (< 2,4 mg/kg Crème brûlée bzw. < 1,7 mg/kg Anfangsmilch). In Bezug auf die Migration sind Silikonartikel demnach für die Zubereitung von Milchspeisen geeignet.

Positionspapier

der Lebensmittelchemischen Gesellschaft, erarbeitet von der Arbeitsgruppe „Fragen der Ernährung“ zum Thema

Sind die Begriffe „Ernährung“ und „Nährstoff“ im Wandel?

Die Gesundheit des Menschen wird durch verschiedene Lebensstilfaktoren beeinflusst, von besonderer Bedeutung sind die Ernährung und das Bewegungsverhalten. Der Erkenntniszuwachs auf dem Gebiet der Ernährungswissenschaften hat dazu

geführt, dass sich das Verständnis von den Funktionen der Ernährung deutlich erweitert hat.

Vor diesem Hintergrund sieht die Arbeitsgruppe „Fragen der Ernährung“ der Lebensmittelchemischen Gesellschaft den Bedarf einer zeitgemäßen Definition des Begriffs „Ernährung“ sowie des damit assoziierten Terminus „Nährstoff“. Das vorliegende Positionspapier soll unter naturwissenschaftlichen Aspekten einen Beitrag zur Diskussion liefern; gleichwohl verkennt die Arbeitsgruppe nicht die juristischen Auswirkungen des Themas. Das Lebensmittelrecht kennt lediglich verschiedene Definitionsansätze zu den genannten Begriffen im jeweiligen Regelungszusammenhang.

2. Physiologische Bedeutung der Ernährung

2.1 Zur Historie der Begriffe „Ernährung“ und „Nährstoff“ Ein differenziertes Verständnis von „Nährstoffen“ konnte sich erst in der Neuzeit aus den naturwissenschaftlichen Erkenntnissen der Chemie sowie in der Medizin bilden. So entwickelte sich ab etwa 1800 eine physiologische Chemie und daraus die neue Disziplin Physiologie, Grundlage der Ernährungswissenschaft.

Bis dahin bedeutete „Ernährung“ die Aufnahme von „Nahrung“, also von Speisen und Getränken. Folglich finden wir in Zedlers Universal-Lexicon, das zwischen 1732 und 1750 erschien, weder die Stichworte „Nahrung“, „Ernährung“ oder „nutritio“ noch „Nährstoff“. Es findet sich aber der Begriff „Speise“, der wie folgt erläutert wird: „alles was durch den Mund eingenommen wird zur Nahrung und Erhaltung des Leibes, es sey fest oder flüssig“ [1].

Am Ende des 18. Jahrhunderts definiert das Deutsche Wörterbuch Nahrung als „das Erhalten und Gedeihentmachen eines organischen Körpers durch aufgenommene oder zugeführte Nährstoffe, das sich nähren, die Ernährung“ [2].

Diese Definition lässt sich als die Notwendigkeit der Nahrung für Wachstum und Gesunderhalten des Körpers interpretieren. Zu diesem Zeitpunkt war die Bedeutung von Kohlenhydraten, Fetten sowie Eiweiß und Aminosäuren als Nährstoffe und ihre Beteiligung am menschlichen Stoffwechsel bereits weitgehend untersucht. Auch konnte man die Brennwerte dieser Stoffe und die Bedeutung des Energieumsatzes [3]. Dagegen wurden mit Ausnahme des Vitamin C die Vitamine – zeitweilig auch Ergänzungsnährstoffe genannt – erst zu Beginn des 20. Jahrhunderts erforscht.

Am Ende des 20. Jahrhunderts waren neben den Hauptnährstoffen Fett, Eiweiß, Kohlenhydrate einschließlich Ballaststoffen auch die Mikronährstoffe – Vitamine,

Mineralstoffe und Spurenelemente – als „klassische Nährstoffe“ anerkannt.

In der jungen Disziplin Ernährungswissenschaft galt teilweise bis in die achtziger Jahre des 20. Jahrhunderts die Sichtweise, dass „Ernährung“ ausschließlich die Vermeidung eines Mangels an den klassischen Nährstoffen sei. In Zeiten eines Mangels an diesen Nährstoffen steht die Bedarfsdeckung naturgemäß an erster Stelle. In diesem Sinne wurden die Begriffe Ernährung und Nährstoff dadurch geprägt, dass bei den Mikronährstoffen und teilweise bei den Hauptnährstoffen ein konkreter Bedarf ermittelt werden konnte [4]. Auch spiegelt diese Sichtweise den bis dahin aktuellen Stand der Analysemethoden von Lebensmittelinhaltsstoffen und des Nachweises ihrer definierten Funktionen im Stoffwechsel des Menschen wider.

2.2. Weiterentwicklung der Begriffe „Ernährung“ und „Nährstoff“ Die Ernährungssituation hat sich in den Industrieländern grundlegend geändert. Waren die gesundheitlichen Probleme der meisten Menschen bis dahin eher durch Nahrungsmittelpängel und Infektionskrankheiten geprägt, so hat sich hier eine grundlegende Wandlung vollzogen. Fortschritte auf den Gebieten der Medizin, der Pharmazie, der Ernährungswissenschaften und der Lebensmittelherstellung führten dazu, dass Infektionskrankheiten als primäre Todesursache in den Industrieländern nur noch eine untergeordnete Rolle spielen. Gleichzeitig erwiesen sich aber die zunehmende Über- und Fehlernährung als Teil eines geänderten Lebensstils als ebenso negativ für die Gesundheit wie eine Mangelversorgung. Vor diesem sozioökonomischen Hintergrund und dem naturwissenschaftlichen Erkenntniszuwachs in den Bereichen Biochemie, Molekularbiologie und Epidemiologie hat sich daher in der Ernährungswissenschaft in den letzten Jahrzehnten ein Paradigmenwechsel vollzogen. Der Zusammenhang zwischen Ernährung und Gesundheit wird heute mehr betont und nicht nur im Sinne einer Mangelverhütung verstanden, sondern vor allem auch darin gesehen, dass bestimmte Ernährungsfaktoren zur Optimierung der Körperfunktionen

beitragen können und damit eine wesentliche krankheitsrisiko-reduzierende Bedeutung besitzen [4–9, 15, 16].

Entsprechend dieser erweiterten Sichtweise wird die Funktion von Nahrungsinhaltsstoffen nicht mehr nur im Hinblick auf ihre klassischen Wirkungen als Energielieferanten, Baustoffe oder z. B. Coenzyme gesehen. Vielmehr gewinnen Eigenschaften an Bedeutung, die früher gar nicht bekannt oder in ihrer physiologischen Bedeutung noch nicht zu bewerten waren. Besonders deutlich zeigt sich dies am wachsenden Interesse an den Wirkungen von sekundären Pflanzenstoffen wie Polyphenole, Flavonoide (z. B. Isoflavone, Proanthocyanidine) oder Carotinoide (z. B. β -Carotin). Sie verdeutlichen beispielhaft, dass Lebensmittelinhaltsstoffe weitaus mehr ernährungsphysiologische und physiologische Effekte entfalten, als lange Zeit angenommen wurde (Tabelle 1).

3. Definitionen durch die Arbeitsgruppe

3.1. Begriff „Ernährung“ Die Arbeitsgruppe Fragen der Ernährung hat bereits im Jahr 1999 aufgrund der Entwicklungen in den Ernährungswissenschaften eine Definition des Begriffs „Ernährung“ entworfen (unveröffentlicht [13]): „Ernährung ist die Zufuhr von Stoffen, die nach Art und Menge die Funktionen des menschlichen Körpers erhalten und/oder diese optimal gewährleisten. Der Ernährung dienen nicht Stoffe gemäß § 2 Abs. 1 Nr. 5 AMG.“

Bereits diese Definition beinhaltet die beiden Aspekte, die entweder alternativ oder gemeinsam gelten sollen: den Funktionserhalt im Sinne einer Mangelvermeidung und die optimale Gewährleistung der Funktionen zur langfristigen Gesunderhaltung.

Zur Verdeutlichung beider Aspekte wird nun folgende modifizierte Definition vorgeschlagen: „Ernährung ist die Gesamtheit der Zufuhr von Stoffen aus Lebensmitteln mit dem Ziel, die normalen Körperfunktionen aufrecht zu erhalten und diese auf optimalem Niveau langfristig sicher zu stellen.“

Dabei ist anhand allgemein anerkannter Daten und aktueller wissenschaftlicher Erkenntnisse [17] nachzuweisen, dass die-

se Stoffe Ernährungsfunktionen im Sinne der vorgenannten Definition erfüllen. Als methodische Grundlagen für den wissenschaftlichen Nachweis können die im Rahmen des PASSCLAIM-Projekts der Europäischen Kommission (koordiniert durch ILSI Europe) vorgestellten Kriterien für die „wirkungsbezogenen Angaben“ im Sinne „ernährungsphysiologischer Angaben“ (nutrient function claims / enhanced function claims) verwendet werden [14]. Hierbei wird die Vorgehensweise der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit EFSA z. B. bei der Prüfung der „gesundheitsbezogenen Angaben“ richtungweisend sein.

3.2 Nährstoffe und andere Stoffe mit ernährungsbezogener oder physiologischer Wirkung Entsprechend der o.g. Definition des Begriffs Ernährung ergibt sich die Notwendigkeit, auch den Begriff „Nährstoff“ in einer angepassten Form zu definieren.

Im Sinne der oben beschriebenen Funktion von „Ernährung“ schlägt die Arbeitsgruppe vor, eine Differenzierung in „klassische Nährstoffe“ und „andere Stoffe mit ernährungsbezogener oder physiologischer Wirkung“ vorzunehmen.

Unter „klassischen Nährstoffen“ werden alle Substanzen in Lebensmitteln oder deren Verbindungen verstanden, die definierte Funktionen entfalten. Ihr Fehlen verursacht definierte Funktionsstörungen. Zur Vermeidung von Mangelerscheinungen oder Stoffwechselstörungen ist eine bestimmte Zufuhrmenge notwendig. Diese Stoffe können, müssen aber nicht essentiell sein (Tabelle 2).

Demgegenüber sind „andere Stoffe mit ernährungsbezogener oder physiologischer Wirkung“ in Lebensmitteln und deren Verbindungen dadurch gekennzeichnet, dass sie ebenfalls definierte Funktionen (siehe Tabelle 1) erfüllen, aber ihr Fehlen aus heutiger Sicht keine charakteristischen und durch die Substanz zu behebbenden Mangelsymptome hervorruft. Ihre Aufnahme trägt aber zur Optimierung der Körperfunktionen und/oder zur langfristigen Gesunderhaltung bei. Für solche Stoffe stehen nur in wenigen Fällen Zufuhrempfehlungen (z. B. Ballaststoffe) [15] zur Verfügung, da diese in den meisten Fällen aufgrund des einge-

Tab. 1: Physiologische Bedeutung von Lebensmittelinhaltsstoffen, beispielhaft dargestellt (modifiziert nach [11], [12], [15])

Funktion	Lebensmittelinhaltsstoffe
Energiebereitstellung	Fette, Proteine, Kohlenhydrate und Alkohol
Bausubstanzen für Zellen und Gewebe	Proteine, Lipide, Kohlenhydrate, verschiedene Mineralstoffe
Bestandteile von Hormonen und anderen Regulationsfaktoren	Jod, Zink
Cofaktoren von enzymkatalysierten Reaktionen	B-Vitamine, Vitamine K und C, Magnesium, Zink
Endokrine Wirkungen	Vitamin D, Phytoestrogene
Beteiligung an Biotransformation und Detoxifikation	Polyphenole, Vitamin C
Modulation der Zellkommunikation	Carotinoide
gastrointestinale und metabolische Funktionen	Ballaststoffe
Bestandteile antioxidativer Systeme	Vitamine E, C, Carotinoide, Polyphenole, Selen.
Beeinflussung von Signaltransduktion und Genexpression	Vitamin A, D, B6

Tab. 2: Kriterien für die Einstufung von „klassischen Nährstoffen“ und „anderen Stoffen mit ernährungsbezogener oder physiologischer Wirkung“

„klassische“ Nährstoffe	andere Stoffe mit ernährungsbezogener oder physiologischer Wirkung
Einzelstoffe mit definierter chemischer Formel oder Stoffgruppe mit einheitlicher chemischer Grundstruktur	Einzelstoffe mit definierter chemischer Formel oder Stoffgruppe mit einheitlicher chemischer Grundstruktur
In Lebensmittel vorkommender Stoff oder seine Verbindungen	In Lebensmittel vorkommender Stoff oder seine Verbindungen
Definierte (biochemische) Funktion	Definierte (biochemische) Funktion
Wirkung bei Zufuhr ernährungsüblicher Mengen über die Nahrung in nutzbarer Form bei allen Individuen (ggf. geschlechtsspezifische Unterschiede)	Wirkung bei Zufuhr ernährungsüblicher Mengen über die Nahrung in nutzbarer Form bei allen Individuen (ggf. geschlechtsspezifische Unterschiede)
Zufuhr meist essentiell	-
Definierte Mangelerkrankung	-
Bedarf (zur Mangelverhütung)	-
Langfristig gesundheitlich von Vorteil	Langfristig gesundheitlich von Vorteil
Zufuhrmenge für optimale Gesundheit	Zufuhrmenge für optimale Gesundheit

Tab. 3: Anwendung der Kriterien der Tabelle 2 auf die Beispiele β -Carotin und Lutein:

„klassische“ Nährstoffe	andere Stoffe mit ernährungsbezogener oder physiologischer Wirkung	
	Beta-Carotin als Provitamin A	Beta-Carotin als Antioxidans und Lutein
Chemisch definierte Stoffe	Ja	Ja
In Lebensmittel vorkommender Stoff oder Derivat	Ja	Ja
Definierte (biochemische) Funktion	Ja	Ja
Wirkung bei Zufuhr ernährungsüblicher Mengen über die Nahrung in nutzbarer Form bei allen Individuen (ggf. geschlechtsspezifische Unterschiede)	Ja	Ja
Zufuhr teilweise essentiell	Ja	n.b. ¹
Definierte Mangelerkrankung	Ja	n.b. ¹
Bedarf (zur Mangelverhütung)	Ja	n.b. ¹
Langfristig gesundheitlich von Vorteil	Ja	Ja
Zufuhrmenge für optimale Gesundheit	Ja	Ja ²

1) nicht bekannt

2) erforderliche Menge derzeit nicht bekannt

schränkten Kenntnisstandes noch nicht etabliert sind (Tabelle 2).

Um Ernährungsfunktionen kann es sich bei beiden Stoffgruppen nur dann handeln, wenn die Wirkungen bei Zufuhr ernährungstypischer Mengen auftreten und diese Wirkungen auf Einzelstoffe mit definierter chemischer Formel oder auf Stoffgruppen mit einheitlicher chemischer Grundstruktur zurückgehen. Eine überhöhte Zufuhr kann ebenso von Nachteil sein wie eine unzureichende Aufnahme. Tabelle 2 stellt die genannten Kriterien für beide Stoffgruppen einander gegenüber.

Die Unterscheidung zwischen beiden Stoffgruppen sei exemplarisch anhand von Beta-Carotin und Lutein dargestellt (Tabelle 3).

Bei β -Carotin wird auf der linken Seite der Tabelle auf seine Eigenschaft als Provitamin-A und auf der rechten Seite auf seine Eigenschaft als Antioxidans Bezug genommen. Damit gehört β -Carotin sowohl zu den „klassischen Nährstoffen“ als auch zu den „anderen Stoffen mit ernährungsbezogener oder physiologischer Wirkung“. Für Lutein wurden bei der Anwendung der Kriterien seine Eigenschaften als physiologisch wirksamer Bestandteil des makulären Pigments in der Stelle des schärfsten Sehens (Makula) des Auges berücksichtigt.

4. Fazit

Die Entwicklung der wissenschaftlichen Erkenntnisse zeigt, dass neben den klassischen Nährstoffen auch andere Stoffe mit ernährungsbezogener oder physiologischer Wirkung in Lebensmitteln für die langfristige Gesunderhaltung des Körpers und optimale Körperfunktionen von Bedeutung sind. Diese weisen viele Eigenschaften auf, die inzwischen auch als neuere Wirkungen bei klassischen Nährstoffen erkannt wurden. Vor diesem Hintergrund hat die Arbeitsgruppe Kriterien zur Einstufung eines Stoffes als „ernährungsbezogen oder physiologisch“ entwickelt. Darüber hinaus hat sie Definitionen erarbeitet, die den derzeitigen wissenschaftlichen Kenntnisstand zur Bedeutung von Ernährungsfaktoren berücksichtigen.

Literatur:

- Zedler JH (1743) Johann Heinrich Zedlers Grosses vollständiges Universal-Lexicon Aller Wissenschaften und Künste. 64 Bde und 4 Suppl. Halle und Leipzig (1732–1750); Bd. 38: Sp. 1420 ff
- Grimm J und W (1854-1960) Deutsches Wörterbuch. 16 Bde. [in 32 Teilbänden]. Leipzig: S. Hirzel, Bd. 3, Sp. 920; Bd. 13 Sp. 311f.
- Cremer HD, Hölzel A, Kühnau J (1980) (Hrsg): Biochemie und Physiologie der Ernährung, Bd. 1, Thieme Stuttgart
- Hahn A (2002) ZLR 29: 1–17
- Biesalski HK et al (2004) (Hrsg.): Ernährungsmedizin, 3. Aufl. Thieme Stuttgart

- Erbersdobler H, Meyer A (2007) (Hrsg.): Praxishandbuch Functional Food, Behrs Verlag Hamburg
- Deutsche Gesellschaft für Ernährung: Ernährungsbericht 2004
- Watzl B, Leitzmann C (1999) Bioaktive Substanzen in Lebensmitteln, 2. Aufl, Hippokrates Stuttgart
- Watzl B, Leitzmann C (2005) Bioaktive Substanzen in Lebensmitteln. 3. Aufl. Hippokrates Stuttgart
- Hahn A, Ströhle A, Wolters M (2006) Ernährung, 2. Aufl., Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1–3; 272–277
- Hahn A, Winters J, Hülsmann O, Ritter G (2004) ZLR 32: 531 ff
- Hahn A (2006) Nahrungsergänzungsmittel und ergänzende bilanzierte Diäten, 2. Aufl., Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 89ff
- Protokoll über die Sitzung der Arbeitsgruppe „Fragen der Ernährung“ vom 03.03.1999
- Aggett PJ et al (2005) Eur J Nutr [Suppl 1] 44: I/5–I/30
- DGE, ÖGE, SGE, SVE (2000) (Hrsg.): Referenzwerte für die Nährstoffzufuhr, Umschau Braus Verlag Frankfurt
- Deutsche Gesellschaft für Ernährung (2006) (Hrsg.): Fettkonsum und Prävention ausgewählter ernährungsmitbedingter Krankheiten. Evidenzbasierte Leitlinie. Internet: <http://www.dge.de/leitlinie>
- Lebensmittelchemische Gesellschaft (2002) Lebensmittelchemie 56: 117–118