



Autorin: Dr. Marianne Erbs

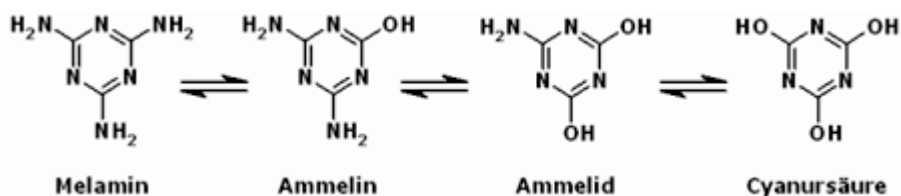
## Untersuchungen von Milchprodukten für Säuglinge und Kleinkinder auf Melamin und seine Abbauprodukte sowie Allergene und GVO

Anzahl untersuchte Proben: 30

Anzahl beanstandete Proben: 0

### Ausgangslage Melamin

Melamin und Cyanursäure sind Triazin-basierte 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 Wärmeisulationsmaterialien gebraucht. Während des Verarbeitungsprozesses von Melamin können Neben- bzw. Abbauprodukte gebildet werden. Durch ein bis drei Desaminierungsreaktionen können strukturähnliche Verbindungen mit Hydroxygruppen (–OH) statt Aminogruppen (–NH<sub>2</sub>) entstehen. Dies sind Ammelin mit einer, Ammelid mit zwei und Cyanursäure mit drei OH-Gruppen. Die Hydroxyverbindungen kommen im fertigen technischen Produkt meist nur in Konzentrationen von unter 0,1% vor. Ammelin und Ammelid werden nicht industriell produziert, können aber als Verunreinigungen in Melamin- und Cyanursäure-haltigen Rohstoffen gefunden werden. Viele Triazin-basierte Chemikalien wie das Pflanzenschutzmittel Cyromazin oder Desinfektionsmittel wie Trichlormelamin oder chlorierte Isocyanurate können ebenfalls zu Melamin oder Cyanursäure abgebaut werden.



Melamin ist ein zulässiger Stoff für die Herstellung von Kunststoffen, die bestimmungsgemäss mit Lebensmittel in Berührung kommen dürfen. Im Kunststoff ist Melamin chemisch gebunden und somit nicht bioverfügbar. Kunststoffe mit Lebensmittelkontakt (Bedarfsgegenstände) dürfen aus Melamin hergestellt sein, solange sie nur vernachlässigbar kleine Mengen des Stoffes an das Lebensmittel abgeben. Es ist durchaus möglich, dass Lebensmittel in der Schweiz kleine Mengen von Melamin enthalten, die nicht gesundheitsschädigend sind. Untersuchungen haben gezeigt, dass Kochgeschirr und Kochgeräte aus Melamin nicht auf 100°C erhitzt werden dürfen, da sonst relevante Mengen an Melamin und Formaldehyd freigesetzt werden können. Bis zu einer Temperatur von 70°C bestehen aus gesundheitlicher Sicht keine Bedenken.

Ein einziges Melamin-Molekül trägt sechs Stickstoffatome. Genau diese Eigenschaft wurde in der Vergangenheit missbraucht um mit der Zugabe von Melamin Tierfutter und Lebensmittel zu verfälschen. Der 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. In China wurde Melamin 2006

dazu verwendet um Weizenmehl und Reisproteinkonzentrat – Bestandteile von Haustierfutter – zu panschen. Die Verfütterung führte in Europa und Nordamerika zum Tod bzw. zur akuten Erkrankung von mehreren tausenden Katzen und Hunden durch Nierenversagen. 2007 wurden unzählige verdächtige Tierfutterprodukte zurückgerufen. Anschliessend sorgte im Jahr 2008 der Skandal um verfälschte Babymilch in China weltweit für Aufsehen. Um die illegale Streckung von Milchpulver und anderen Milchprodukten durch bislang noch unbekannte Stoffe, aber auch Wasser, zu verschleiern, wurde von chinesischen Molkereien und Babynahrungsherstellern dem Milchpulver Melamin zugesetzt. Der in chinesischer Milch gefundene Melamingehalt überschritt den nach europäischer Gesetzgebung zulässigen Höchstwert von 2.5 mg/kg in Lebensmitteln um mehr als das 1000-fache. Die verseuchten Babymilchprodukte führten 2008 in China zum Tod von sechs Säuglingen und zur Krankenhausbehandlung von 50'000 der rund 294'000 erkrankten Kleinkindern. Melamin wurde ausserdem in Milchfertigprodukten und gewöhnlicher Flüssigmilch nachgewiesen.

Die toxischen Effekte von Melamin und seinen strukturverwandten Nebenprodukten sind seither Gegenstand wissenschaftlicher Forschung. Laut heutigem Wissensstand sind Melamin und Cyanursäure als Einzelsubstanzen nicht besonders giftig und werden jeweils unverändert über den Urin rasch ausgeschieden. Studien haben weiter gezeigt, dass niedrige Mengen von Melamin oder Cyanursäure alleine kein akutes Nierenversagen verursachen können – erst die Kombination von beiden. 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 der gepanschten Haustierfuttermittel waren Melamin und Cyanursäure begleitet von Spuren weiterer Triazin-Verbindungen darunter Ammelin und Ammelid. Kristalline Melamin-Cyanurat-Komplexe wurden sowohl im Tierfutter als auch in den Nierensteinen von verstorbenen Haustieren nachgewiesen. In den verunreinigten Babymilchprodukten wurden sehr hohe Mengen von Melamin aber nur Spuren von Cyanursäure, Ammelin und Ammelid (<0.1% vom Melamingehalt) bestimmt. Die Nierensteine der erkrankten Kinder enthielten kristalline Melamin-Urat-Komplexe, d.h. Melamin in Kombination mit dem körpereigenen Harnsäuresalz. Die zwei Melamin-bezogenen Vergiftungsfälle unterschieden sich somit in wesentlichen Punkten von einander: Die Menge von Melamin und Cyanursäure in den gestreckten Nahrungsmitteln, die Art der gebildeten Nierenstein-Komplexe sowie die Sterberate der Opfer. Die Todesrate bzw. das akute Nierenversagen war für die betroffenen Haustiere deutlich höher als für die erkrankten Säuglinge. Die mit der höheren Sterberate verbundenden Melamin-Cyanurat-Kristalle wurden von den Haustieren mit der Nahrung eingenommen. Es gibt zudem erste *In-vivo*-Studien, die von Melamin-Cyanurat-Nierensteinen berichten, obwohl ausschliesslich Melamin verabreicht wurde. Dies deutet darauf hin, dass Melamin *in vivo* in Cyanursäure umwandelt werden kann. Nach neusten Erkenntnissen der Forschung können Darmbakterien dafür verantwortlich sein. 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 Komplexbildung ersetzen zu können. Da Melamin bislang als Einzelsubstanz im Fokus der Forschung und Gesetzgebung stand, ist sein Verhalten in Kombination mit Cyanursäure und anderen Nebenprodukten allenfalls übersehen worden in der Gefährdungs- und Risikoanalyse.

### **Ausgangslage Allergene**

Sesam, Soja, Lupinen, Ei und Milch gehören zu den Allergenen. Eine fehlende Angabe oder eine Verschleppung einer solchen Zutat oder eines anderen Allergens bei der Herstellung kann für Allergiker problematisch sein. Zur Vermeidung von allergischen Reaktionen, die zum Teil lebensbedrohlich sein können (anaphylaktischer Schock), müssen sich die Allergiker auf die Zutatenlisten von verpackten Lebensmitteln verlassen können.

## Untersuchungsziele

In dieser Kampagne haben wir Milchpulvernahrungen für Säuglinge und Kleinkinder ohne Vorgabe zur Provenienz überprüft. Folgende Parameter wurden im Labor untersucht:

- Melamin, Ammelin, Ammelid, Cyanursäure
- Allergene (Sesam, Soja, Lupinen, Ei, Milch, Gluten)
- Gentechnisch veränderte Organismen (GVO)
- Deklaration

## Gesetzliche Grundlagen Melamin

Melamin und seine Nebenprodukte dürfen Lebensmittel nicht zugesetzt werden. Das Bundesamt für Gesundheit hat im November 2008 in einer Weisung festgelegt, dass Produkte, die für die besonderen Ernährungsbedürfnisse von Säuglingen und Kleinkinder bestimmt sind, nicht mehr als 1,0 mg Melamin/kg und alle anderen Lebensmittel nicht mehr als 2,5 mg Melamin/kg enthalten dürfen. Die strukturähnlichen Nebenprodukte von Melamin sind nicht geregelt. In der Verordnung des EDI über Bedarfsgegenstände steht, wie viel Melamin die Lebensmittelverpackungsmaterialien abgeben dürfen. Art. 13 Abs. 1 des Lebensmittelgesetzes bestimmt, dass Nahrungsmittel bei ihrem üblichen Gebrauch die Gesundheit nicht gefährden dürfen. Gestützt darauf legt Art. 8 der Lebensmittel und Gebrauchsgegenständeverordnung fest, dass Nahrungsmittel Stoffe und Organismen nur in Mengen enthalten dürfen, welche die menschliche Gesundheit nicht gefährden können. Lebensmittel dürfen darüber hinaus nicht verdorben, verunreinigt oder sonst im Wert vermindert sein. Art. 1 der Fremd- und Inhaltsstoffverordnung bestimmt in diesem Zusammenhang, dass Fremd- und Inhaltsstoffe in oder auf Lebensmitteln nur in gesundheitlich unbedenklichen und technisch unvermeidbaren Mengen vorhanden sein dürfen.

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

## Gesetzliche Grundlagen Allergene

Für Allergene gelten gemäss Lebensmittelkennzeichnungsverordnung (LKV) Art. 8 folgende Regelungen: Zutaten (Lebensmittel und Zusatzstoffe), die allergene oder andere unerwünschte Reaktionen auslösende Stoffe (nach Anhang 1) sind oder aus solchen gewonnen wurden, müssen in jedem Fall im Verzeichnis der Zutaten deutlich bezeichnet werden. Auf diese Zutaten muss auch dann hingewiesen werden, wenn sie nicht absichtlich zugesetzt werden, sondern unbeabsichtigt in ein anderes Lebensmittel gelangt sind (unbeabsichtigte Vermischungen oder Kontaminationen), sofern ihr Anteil, z.B. im Falle von Ei, 1 g pro Kilogramm oder Liter (0.1%) genussfertiges Lebensmittel übersteigen könnte. Hinweise, wie „kann Spuren von Ei enthalten“ sind unmittelbar nach dem Verzeichnis der Zutaten anzubringen.

## Prüfverfahren

In unserem Labor haben wir eine neue Methode implementiert um sowohl Melamin als auch seine Nebenprodukte Ammelin, Ammelid und Cyanursäure in Lebensmitteln quantitativ bestimmen zu können. Die Substanzen wurden mit Wasser und Acetonitril aus dem Lebensmittel extrahiert und anschliessend durch Festphasenextraktion aufgereinigt. Der Nachweis erfolgte mittels LC-MSMS.

Mittels real-time PCR-Verfahren wurde nach den Allergenen Sesam, Lupinen und Soja sowie nach dem 35S-Promotor und NOS-Terminator, welche Indizien für GVO-Pflanzen sind, gescreent. Der Nachweis von Gluten, sowie Ei- und Milchbestandteilen erfolgte mittels ELISA.

## Ergebnisse

In fünf Basler Supermärkten und Drogerien wurden 30 Milchpulvernahrungen für Babys und Kleinkinder erhoben. Alle Nahrungen stammten aus dem europäischen Markt. Davon waren 29 Kuhmilchprodukte und eine Nahrung auf Ziegenmilchbasis. Zehn Nahrungen waren hypoallergen (allergenarm) und vier Produkte als Glutenfrei gekennzeichnet. Bei den hypoallergenen Nahrungen ist das Kuhmilcheiweiss durch Hydrolyse in kleine Peptide gespalten, die vom Immunsystem des Säuglings nicht mehr als fremd erkannt werden. Das Hydrolysat wird zusätzlich gefiltert, um grössere Bruchstücken zu entfernen. Sieben Nahrungen waren Bio-Produkte.

Herkunft	Anzahl Proben	Probekategorien	Anzahl Proben
Irland	2	Anfangsnahrung für Säuglinge	14
Österreich	2	Folgenahrung für Säuglinge und Kleinkinder	16
Niederlande	3		
Frankreich	3		
Deutschland	10		
Schweiz	10		
<b>Total</b>	<b>30</b>		<b>30</b>

Keine der untersuchten Proben enthielt Melamin oder seine Strukturverwandte in Gehalten, 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 und Gegenständen vorhanden sind. In dieser Untersuchung wurden Melamin und Cyanursäure in jeder Probe nachgewiesen - allerdings in Mengen, die weit unter der gesetzlichen Limite liegen. Ammelin und Ammelid konnten hingegen in keiner Probe detektiert werden.

Die Allergene Sesam, Soja, Lupinen und Ei konnten in keinem Produkt nachgewiesen werden. In keiner der als Glutenfrei gekennzeichneten Probe konnte Gluten nachgewiesen werden. Bei den hypoallergenen Milchpulvern konnte mittels ELISA deutlich weniger Milchprotein nachgewiesen werden. Alle untersuchten Proben waren GVO-frei.

## Schlussfolgerungen

Angesichts der guten Ergebnisse wird die Untersuchung von europäischen Milchprodukten auf Melamin und seinen Nebenprodukten mit geringer Frequenz weitergeführt. Aufgrund des neulich aufgehobenen Einfuhrverbots von Milcherzeugnissen aus China ist eine Überwachung derartiger Produkte inzwischen wieder in den Fokus geraten. Das Kantonale Laboratorium Basel-Stadt wird mit weiteren Kontrollaktionen die Situation verfolgen.