

Untersuchungen zur Bildung von 3-Monochlorpropan-1,2-diol-Fettsäureestern (3-MCPD-FE) in Pflanzenölen und Entwicklung von Strategien zu deren Minimierung

Koordinierung:	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn
Forschungsstelle I:	Max-Rubner-Institut (MRI) Bundesforschungsinstitut für Ernährung und Lebensmittel Institut für Sicherheit und Qualität bei Getreide, Detmold Prof. Dr. M. G. Lindhauer/Prof. Dr. B. Matthäus/Dr. L. Brühl
Forschungsstelle II:	PPM Pilot Pflanzenöltechnologie Magdeburg e.V., Magdeburg Dr. F. Pudel/T. Rudolph
Forschungsstelle III:	Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie (DFA), Freising-Weihenstephan Prof. Dr. Dr. P. Schieberle/Dr. M. Granvogel
Forschungsstelle IV:	Deutsches Institut für Lebensmitteltechnik e.V. (DIL), Quakenbrück Dr. V. Heinz/Dr. K. Franke
Industriegruppen:	Bund für Lebensmittelrecht und Lebensmittelkunde e. v. (BLL), Berlin stellvertretend insbesondere für: <ul style="list-style-type: none"> • Verband der ölsaatenverarbeitenden Industrie in Deutschland e.V. (OVID), Berlin • Bundesverband der Hersteller von Lebensmitteln für eine besondere Ernährung e.V. (Diätverband), Bonn • Verband der Deutschen Margarineindustrie e.V., Bonn • Bundesverband der Deutschen Süßwarenindustrie e.V.(BDSI), Bonn • Verband der Hersteller kulinarischer Lebensmittel e.V., Bonn
	Projektkoordinatorin: Dr. B. Christall Bund für Lebensmittelrecht und Lebensmittelkunde e.V. (BLL), Berlin
Laufzeit:	2009 - 2011
Zuwendungssumme:	€ 680.600,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

Ausgangssituation:

Im Dezember 2007 traten 3-Monochlorpropan-1,2-diol-Fettsäureester (3-MCPD-FE) in den Fokus des Interesses, nachdem das Chemische und Veterinär Untersuchungsamt (CVUA) in Stuttgart sowie das Max-Rubner-Institut, Detmold, den Fund von 3-MCPD-FE in verschiedenen Speisefetten und -ölen sowie in daraus hergestellten Produkten gemeldet hatten. Bedeutsam war dieser Fund, da in Langzeitstu-

dien an Ratten gezeigt werden konnte, dass freies 3-MCPD zu Nierenschäden führt und bei höheren Dosierungen auch gutartige Tumore verursacht. Die International Agency for Research on Cancer (IARC) hat freies 3-MCPD als mögliches Humankarzinogen (Gruppe 2B) identifiziert und der Wissenschaftliche Lebensmittelausschuss der EU-Kommission (Scientific Committee on Food; SCF) bzw. das gemeinsame Komitee der FAO/WHO (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives; JECFA) haben

eine provisorische tolerierbare tägliche Aufnahmemenge (PMTDI) von 2 µg/kg Körpergewicht und Tag festgelegt.

Im Rahmen der Weiterentwicklung der analytischen Methoden für 3-MCPD-FE wurden zudem vor allem in raffiniertem Palmöl hohe Gehalte an Fettsäureestern des Glycidols (G-FE) gefunden, die ebenfalls als gesundheitsgefährdend eingeschätzt werden, da freies Glycidol Erbgut verändernde und Krebs erzeugende Eigenschaften hat. Von der IARC wurde Glycidol als „probably carcinogenic to humans“ (Gruppe 2A) eingestuft. Ähnlich wie bei Acrylamid gilt für diese Verbindung das ALARA-Prinzip (As Low As Reasonably Achievable; so niedrig wie vernünftigerweise erreichbar).

Ausgangspunkt für das vom Bund für Lebensmittelrecht und Lebensmittelkunde e.V. (BLL) sowie vom Verband der ölsaatenverarbeitenden Industrie in Deutschland e.V. (OVID) und anderen Verbänden initiierten Projektes war die Forderung des Bundesinstitutes für Risikobewertung (BfR) in der Stellungnahme Nr. 047/2007, dass „grundsätzlich alternative Techniken für die Herstellung raffinierter Fette und Öle entwickelt werden“ müssen.

Ziele des Forschungsprojektes waren daher:

- Aufklärung der Zusammenhänge zwischen Bildung von 3-MCPD-FE, Prozessbedingungen und Zusammensetzung der beteiligten Komponenten,
- Definition von Empfehlungen für Prozessbedingungen zur Minimierung von 3-MCPD-FE, ohne die Qualität der Produkte negativ zu beeinflussen,
- Entfernung von 3-MCPD-FE aus dem raffinierten Produkt sowie
- Entwicklung einer direkten Quantifizierungsmethode basierend auf einer Stabilisotopenverdünnungsanalyse (SIVA) mittels LC-MS.

Forschungsergebnis:

Insbesondere Palmöl, Kokosöl und Maiskeimöl weisen ein hohes Potential zur Bildung von 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen auf. Bei Palmöl zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen Proben aus verschiedenen Anbauländern (Ghana 1,5 mg 3-MCPD-FE und verwandte Verbindungen/kg; Indonesien und Malaysia etwa 9 mg/kg), aber auch von unterschiedlichen Anbaustandorten eines Landes. Kurze Lagerzeiten

zwischen Reife und Verarbeitung sind den Ergebnissen des Projektes zufolge eine wichtige Voraussetzung für die Herstellung von Palmölen mit niedrigen Gehalten an 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen. Die durchgeführten Untersuchungen lassen die Annahme zu, dass Öle mit einem Diglyceridgehalt < 4 % ein wesentlich geringes Bildungspotential für 3-MCPD-FE und verwandte Verbindungen aufweisen. Durch die Definition von Qualitätskriterien für die Auswahl der Rohware hinsichtlich der für die Bildung der Ester verantwortlichen Substanzen ergibt sich die Möglichkeit einer gezielten Minimierung des Bildungspotentials, ohne den nachfolgenden Prozess gravierend umstellen zu müssen.

Entschleimung, Neutralisation und Bleichung führen zu einer Reduzierung des Potentials zur Bildung von 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen in Palmöl. Daher ist in Hinblick auf die Esterbildung eine chemische Raffination der physikalischen Raffination vorzuziehen. Waschen des Rohöls mit Wasser führte zu einer deutlichen Absenkung des Bildungspotentials in Abhängigkeit von Waschtemperatur, Waschdauer und Verhältnis Rohöl/Waschwasser. Auch der Zusatz von Zitronensäure zur Bleichung reduzierte das Bildungspotential.

Die Desodorierung ist der maßgebliche Schritt für die Bildung der Ester. Während die Gehalte an 3-MCPD-FE im üblichen Bereich der Desodorierungstemperatur weitestgehend konstant blieben, stiegen die Gehalte der G-FE mit steigender Desodorierungstemperatur stark an. Eine zweistufige Desodorierung mit einer ersten langen Stufe bei niedriger Temperatur (200 °C) und einer zweiten kurzen Stufe bei höherer Temperatur (250 °C bzw. 270 °C) zeigte insbesondere bei 270 °C im zweiten Schritt eine deutliche Reduzierung der Gehalte an 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen im Vergleich zur einstufigen Desodorierung bei gleicher Temperatur. Der Chloridgehalt des für den Stripdampf eingesetzten Wassers hatte keinen Einfluss auf die Bildung von 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen.

Zusätze von Zitronensäure oder Diacetin zur Desodorierung (zum Stripdampf oder zum Öl) reduzieren den Gehalt an 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen im desodorierten Palmöl deutlich. Ein Zusatz von Köstrolith® 13X P-calc. während der Desodorierung bewirkte die vollständige Entfernung von 3-MCPD-FE, während die Gehalte an G-FE bei niedrigeren Zusatzmengen (2,5 %) zunahmen und bei 5 % bzw. 10 %

Köstrolith® 13X P-calc. wieder abnehmen.

Eine zweite Bleichung und Desodorierung bei 270 °C nach vorheriger chemischer Umesterung führte zu erhöhten 3-MCPD-FE und GE-FE. Bei der Härtung von Palmöl sank das Potential zur Bildung der Ester während es bei Raps- und Sonnenblumenöl stieg.

Zwei Materialien (Köstrolith® 13X P-calc. und Celkate® T-21) waren in der Lage, die Gehalte an 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen im Palmöl nach der Raffination zu reduzieren. Eine Korrelation mit den Adsorptionseigenschaften bezüglich anderer Fettkomponenten, z.B. polare Anteile oder oxidierte Verbindungen, war nicht erkennbar. Eine Bilanz der Mengen an 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen unter Einbeziehung des Öls, das an den Feststoffoberflächen immobilisiert war, verdeutlichte, dass bei beiden Adsorptionsmaterialien die Gesamtmenge dieser Verbindungen abnahm. Das deutet auf Reaktionen an der Feststoffoberfläche hin.

Insbesondere beim Köstrolith® 13X P-calc. zeigte sich, dass die Wirkung über einen breiten Temperaturbereich konstant war und sich relativ schnell einstellte. Die Oxidationsstabilität wurde durch beide Adsorptionsmaterialien nicht negativ beeinflusst, während die sensorische Qualität durch die Behandlung mit Celkate® T-21 verschlechtert, durch Köstrolith® 13X P-calc. aber sogar verbessert wurde.

Die Ergebnisse zur physikochemischen Charakterisierung der wirksamen Adsorptionsmittel verdeutlichten den Einfluss der spezifischen Oberfläche und der Feuchte/Wasseraktivität auf die Reduktionswirkung der Materialien. Nur durch die Kalzinierung des Zeoliths werden dessen Reduktionseigenschaften bezüglich der 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen erheblich verbessert. Ein direkter Zusammenhang zwischen den physikochemischen Oberflächeneigenschaften der Adsorptionsmittel, insbesondere den Oberflächenenergien, und der Reduktionswirkung auf die Gehalte an 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen konnte allerdings nicht gefunden werden.

Zahlreiche Referenzsubstanzen sowie stabilisotopenmarkierte Verbindungen wurden für die Entwicklung einer direkten Quantifizierungsmethode basierend auf Stabilisotopenassays (SIVA) synthetisiert. Die neu entwickelte Methode zur Bestimmung der Einzelsubstanzen – sowohl 3-MCPD-FE als auch G-FE – zeigte in Modelllösungen bereits für alle Substanzklassen zufrieden-

stellende Ergebnisse. Mit der entwickelten LC-MS-Methode können simultan die Konzentrationen von 3-MCPD-Mono-FE, 3-MCPD-Di-FE und der G-FE auf Modellbasis analysiert werden. Für eine Vielzahl unterschiedlichster Ölen wurden die Konzentrationen der einzelnen G-FE in verlässlicher Weise analysiert. Dies konnte in vergleichenden Methodentests mit unterschiedlichen Analyseverfahren aus anderen Laboratorien gezeigt werden.

Wirtschaftliche Bedeutung:

Pflanzenöle sind wichtige Rohstoffe, die in einer Vielzahl von Anwendungen und Produkten eingesetzt werden, als Zutat in der Küche, Frittiermedium, Bestandteil von Margarinen und Streichfetten oder auch als Komponente in Fertiggerichten, Dressings, Backwaren, Süßspeisen und Säuglingsnahrung. Somit betrifft das Vorkommen von 3-MCPD-FE und G-FE nicht nur die Öl produzierende Industrie, sondern auch einen Großteil der nachgelagerten Branchen der Lebensmittelindustrie.

In Deutschland werden Pflanzenöle in 19 Saatverarbeitungs- und Raffinationsbetrieben mit etwa 2.000 Mitarbeitern und einem Jahresumsatz von 5 Mrd. € produziert. Etwa 3 Mio. Tonnen Pflanzenöle werden für die Ernährung eingesetzt, was etwa 50 % der insgesamt produzierten Pflanzenöle entspricht. Um den großen Bedarf an Pflanzenölen mit einer standardisierten Qualität bedienen zu können, muss für mehr als 95 % der produzierten Pflanzenöle noch eine Raffination an den Prozess der Ölgewinnung angeschlossen werden, um die Rohöle genusstauglich und lagerstabil zu machen sowie die für viele Anwendungen zwingend erforderliche Qualität zu erreichen.

Die Öl produzierenden Unternehmen, aber auch die weiterverarbeitende Lebensmittelindustrie, stehen durch den Nachweis von 3-MCPD-FE und G-FE und deren toxikologische Einschätzung durch BfR und EFSA massiv unter Druck, die Entstehung dieser Verbindungen während des Verarbeitungsprozesses zu minimieren bzw. Rohwaren mit niedrigem Potential bzw. niedrigen Gehalten einzusetzen bzw. zu verarbeiten.

Die im Labor- und/oder Pilotmaßstab erarbeiteten Minimierungsansätze zeigen der Öl verarbeitenden Industrie verschiedene Möglichkeiten auf, die Gehalte an 3-MCPD-FE und G-FE in den raffinierten Pflanzenölen, insbesondere Palmöl, deutlich zu reduzieren. Aufbauend auf den Er-

gebnissen des vorliegenden Projektes sollen die identifizierten Ansätze im Rahmen eines Anschlussvorhabens (AiF 9514/11 BG) weiterverfolgt und optimiert werden, um die Voraussetzungen für eine großtechnische Umsetzung der Minimierungsstrategien zu schaffen.

Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2011
2. Matthäus, B., Freudenstein, A., Vossmann, K., Pudel, F., Rudolph, T., Franke, K. und Strijowski, U.: Untersuchungen zu Einflüssen auf die Bildung von 3-MCPD-Fettsäureestern und verwandten Verbindungen. Dt. Lebensmittel-Rundsch. 108, 510-515 (2012).
3. Matthäus, B., Freudenstein, A., Vosmann, K., Pudel, F., Rudolph, T., Franke, K. und Strijowski, U.: Mitigation of 3-MCPD esters in refined vegetable oils. Sweet baking 1, 12-15 (2012).
4. Matthäus, B., Freudenstein, A., Vossmann, K., Pudel, F., Rudolph, T., Granvogel, M., Schieberle, P., Franke, K. und Strijowski, U.: Strategien zur Minimierung von 3-MCPD-Fettsäureestern und verwandten Verbindungen in Pflanzenölen. Tagungsband FEI-Jahrestagung 2011, 43-73 (2011).
5. Strijowski, U. und Franke, K.: Verminderung des Gehalts an 3-Monochlorpropandiol-bildenden Substanzen in Pflanzenölen durch Adsorption an Oberflächen. Lebensmittelchemie 65, 601-61 (2011).
6. Pudel, F., Benecke, P., Fehling, P., Matthäus, B., Freudenstein, A. und Schwaf, A.: On the necessity of edible oil refining and possible sources of 3-MCPD and glycidyl esters. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 113, 368-373 (2011).
7. Matthäus, B.: Vorkommen und Bedeutung von 3-MCPD-Fettsäureestern Fetten und Ölen. Ernährungsumschau 01/2010, B1-B4 2010).
8. Frank, K., Strijowski, U., Fleck, G. und Pudel F.: Influence of chemical refining process and oil type on bound 3-chloro-1,2propanediol contents in palm oil and rapeseed oil. LWT – Food Science and Technology 42, 1751-1754 (2009).

9. Matthäus, B.: 3-MCPD und 3-MCPD-Fettsäureester. Ernährungsinformation, 3-5 (2008).
10. Matthäus, B. und Spener, F.: What we know and what we should know about virgin oils – a general introduction. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 110, 597-601 (2008).

Weiteres Informationsmaterial:

Max-Rubner-Institut (MRI)
 Bundesforschungsinstitut für Ernährung und Lebensmittel
 Institut für Sicherheit und Qualität bei Getreide
 Schützenberg 12, 32756 Detmold
 Tel.: +49 5231 741-0
 Fax: +49 5231 741-100
 E-Mail: bertrand.matthaus@mri.bund.de

PPM Pilot Pflanzenöltechnologie Magdeburg e.V.
 Berliner Chaussee 66, 39114 Magdeburg
 Tel.: +49 391 8189-162
 Fax: +49 391 8189-299
 E-Mail: pudel@ppm-magdeburg.de

Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie (DFA)
 Lise-Meitner-Straße 34
 85354 Freising-Weihenstephan
 Tel.: +49 8161 71-2932
 Fax: +49 8161 71-2970
 E-Mail: peter.schieberle@lrz.tum.de

Deutsches Institut für Lebensmitteltechnik e.V. (DIL)
 Prof.-von-Klitzing-Str. 7, 49610 Quakenbrück
 Tel.: +49 5431 183-228
 Fax: +49 5431 183-200
 E-Mail: v.heinz@dil-ev.de

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)
 Godesberger Allee 142-148, 53175 Bonn
 Tel.: +49 228 3079699-0
 Fax: +49 228 3079699-9
 E-Mail: fei@fei-bonn.de

... ein Projekt der **Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)**

gefördert durch/via:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

