

## Minimierung von 2- und 3-MCPD, Glycidol sowie deren Fettsäureester in geräucherten und thermisch behandelten Fischerzeugnissen

|                             |  |
|-----------------------------|--|
| <b>Koordinierung:</b>       | Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn   |
| <b>Forschungsstelle I:</b>  | Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg<br>Fakultät Life Sciences, Department Ökotrophologie<br>Professur für Food Science<br>Prof. Dr. Katharina Riehn/M.Sc. Sybille Merkle                              |
| <b>Forschungsstelle II:</b> | Max-Rubner-Institut (MRI)<br>Bundesforschungsinstitut für Ernährung und Lebensmittel<br>Institut für Sicherheit und Qualität bei Milch und Fisch, Kiel<br>Prof. Dr. Jan Fritsche/Dr. Ute Ostermeyer/Dr. Horst Karl |
| <b>Industriegruppen:</b>    | Bundesverband der deutschen Fischindustrie und des Fischgroßhandels e.V., Hamburg<br>Verband der ölsaatenverarbeitenden Industrie in Deutschland e.V. (OVID), Berlin   |
|                             | Projektkoordinator: Dr. Florian Baumann<br>Frozen Fish International GmbH, Bremerhaven   |
| <b>Laufzeit:</b>            | 2015 – 2017  |
| <b>Zuwendungssumme:</b>     | € 267.050,--<br>(Förderung durch BMWi via AiF/FEI)   |

### Ausgangssituation:

2- und 3-MCPD (2- und 3-Monochlorpropandiol) sind gesundheitlich bedenkliche Prozesskontaminanten, die u.a. beim Erhitzen von fett- und salzhaltigen Lebensmitteln entstehen. 2- und 3-MCPD liegen sowohl frei als auch verestert (Mono- und Di-Fettsäureester) in Lebensmitteln vor (im Folgenden werden 2- und 3-MCPD mit MCPD und deren Fettsäureester mit MCPD-FE abgekürzt); zudem kommen Glycidol (G) und Glycidyl-Fettsäureester (G-FE) vor.

Auf nationaler Ebene (Bundesinstitut für Risikobewertung, BfR) und europäischer Ebene (EFSA) wurden bereits Maßnahmen initiiert, um eine wissenschaftliche Risikobewertung für MCPD, MCPD-FE, G und G-FE in Lebensmitteln vorzunehmen. Parallel hierzu wurden auch seitens der Lebensmittelindustrie Maßnahmen zur Reduzierung dieser Verbindungen in Lebensmitteln eingeleitet (BLL, OVID, FEI, vgl. IGF-Projekte AiF 16004 BG und AiF 17059 BG). Im Fokus stand dabei die speiseölverarbeitende Industrie, da u.a. in raffinierten Speiseölen

(insbesondere Palmöl) erhöhte Gehalte an 3-MCPD-FE nachgewiesen wurden. Insgesamt sind die wissenschaftlichen Daten dieser Prozesskontaminanten für einzelne Lebensmittelkategorien aber noch unvollständig, weshalb derzeit für MCPD, MCPD-FE, G und G-FE nur eine vorläufige Expositionsabschätzung möglich ist. Insbesondere für Fisch und Fischerzeugnisse liegen bislang nur sehr wenige Daten vor. Vor allem sind Zusammenhänge zwischen der Entstehung dieser Prozesskontaminanten, deren Präkursoren und Gehalte in erhitzten und geräucherten Fischerzeugnissen unbekannt.

Für die Herstellung von panierten und vorgebratenen tiefgekühlten Fischerzeugnissen (z.B. Tiefkühl-Fischstäbchen), Bratfischerzeugnissen (z.B. Produkt in Aufguss oder pasteurisierte Produkte in Aufguss) und Räucherfischen sind thermische Erhitzungsprozesse, wie (Vor-)Frittieren/Braten, Pasteurisieren sowie Räuchern, wichtige Prozessschritte sowohl der industriellen als auch der handwerklichen Fischverarbeitung. Bei Frittier- und Braterzeugnissen werden Speiseöle als Frittiermedien verwendet.

Des Weiteren weisen diese Lebensmittel vergleichsweise hohe Salzgehalte auf, die während der Verarbeitung noch erhöht werden („Salzen“). Somit sind thermisch behandelte Fischerzeugnisse intrinsisch prädestiniert für erhöhte Gehalte an MCPD, MCPD-FE, G und G-FE, was Voruntersuchungen der Forschungsstellen belegen.

Ziele des Forschungsvorhabens waren:

- (I) Durch Warenkorbdaten einen Beitrag zur Expositionsabschätzung von MCPD, MCPD-FE, G und G-FE in thermisch behandelten und/oder geräucherten Fischerzeugnissen zu leisten,
- (II) Erkenntnisse über die Entstehung von MCPD, MCPD-FE, G und G-FE während der Herstellung von geräucherten und thermisch behandelten Fischerzeugnissen zu liefern,
- (III) relevante prozess- und produktbasierte Parameter zur Minimierung von MCPD, MCPD-FE, G und G-FE in thermisch erhitzten und/oder geräucherten Fischerzeugnissen anhand von Fischmodellen zu identifizieren.

#### Forschungsergebnis:

Zu Beginn des Projektes wurden im Rahmen einer Warenkorbanalyse die MCPD-, MCPD-FE- und G-FE-Gehalte von vorfrittierten panierten Fischerzeugnissen, Bratfischen und Räucherfischen durchgeführt. Während (vor-)frittierte und gebratene Fischerzeugnisse hauptsächlich MCPD-FE enthalten, ist in Räucherfischen vorwiegend freies MCPD zu finden. Produkte aus Altonaer Öfen waren durchschnittlich am höchsten belastet mit MCPD (<BG-246 µg/kg). In mit Flüssigrauch erzeugten Räucherfischen waren MCPD und G-FE nicht nachweisbar. In den (vor-)frittierten und gebratenen Warenkorbbproben variierten die MCPD-FE-Gehalte sehr stark (<BG-808 µg/kg), wobei sich die unterschiedlichen Produktgruppen jedoch nicht signifikant ( $p < 0,05$ ) voneinander unterscheiden.

An einer Pilotanlage (Durchlauffritteuse) wurden insgesamt 8 Versuchsreihen über 6 h zur Identifizierung des Einflusses verschiedener prozess- und produktbasierter Parameter auf die Bildung von MCPD-FE und G-FE in panierten und vorfrittierten, tiefgekühlten Fischer-

zeugnissen durchgeführt. Dabei wurde der Einfluss der Frittierdauer, der Frittier Temperatur, der Erhitzungsdauer des Frittieröls sowie der Salzkonzentration in der Nasspanade auf die Bildung von MCPD-FE und G-FE in den Fischstäbchen sowie im Frittieröl untersucht. Diese Untersuchungen ergaben, dass es keinen signifikanten Einfluss ( $p < 0,05$ ) der Frittierdauer (25 s bzw. 40 s) sowie der verschiedenen Salzkonzentrationen (0,16 %, 1,5 %, 15 %) auf die Gehalte an MCPD-FE und G-FE gibt.

Die Abhängigkeit der Frittier Temperatur (185-200 °C) auf die Bildung von MCPD-FE war jedoch signifikant ( $p < 0,05$ ). Je höher die Frittier Temperatur ist, desto höher waren die Gehalte an MCPD-FE. Die Gehalte der G-FE blieben, vermutlich aufgrund der Temperaturbedingungen (<200 °C), während aller Versuchsreihen konstant. Der größte Anstieg der MCPD-FE-Gehalte konnte sowohl in den Fischstäbchen als auch im Frittieröl in Abhängigkeit von der Erhitzungsdauer des Frittieröls (1-6 h) beobachtet werden. Außerdem wurde eine hohe Korrelation zwischen den MCPD-FE-Gehalten im Fischstäbchen bezogen auf den Fettanteil und den MCPD-FE-Gehalten im Frittieröl festgestellt. Somit lässt sich schlussfolgern, dass vermutlich der größte Anteil der MCPD-FE-Gehalte im Fischstäbchen durch das Frittieröl eingetragen wird.

Auch für Bratfische wurden der Einfluss des Salzgehaltes in der Panade (0,05 % und 1 %) sowie die Erhitzungsdauer des Frittieröls (1-72 h) im Rahmen zweier Versuchsreihen an einer industriellen Durchlauffritteuse untersucht. Es zeigte sich, dass eine Variation des Salzgehaltes auch in diesen Produkten keinen Einfluss auf MCPD-FE oder G-FE hat. Zudem konnte bestätigt werden, dass die Erhitzungsdauer des Frittieröls einen signifikanten ( $p < 0,05$ ) Einfluss auf die Bildung von MCPD-FE in den Bratfischen sowie im Frittieröl hat. Auch bei diesen Produkten zeigte sich, dass der größte Anteil der MCPD-FE-Gehalte durch das Frittieröl aufgenommen wird.

In allen Versuchsreihen wurden zusätzlich zu den Prozesskontaminanten auch die Absorptionen (photometrisch bei einer Wellenlänge von 420 nm) und die TPM-Werte in den Frittierölen bestimmt. Diese Analysen sind sehr schnelle und einfache Methoden zur Überprüfung der Fettqualität beim Frittieren. Es konnte eine hohe Korrelation zwischen diesen beiden

Parametern und den MCPD-FE-Gehalten im Frittieröl in Abhängigkeit von der Erhitzungsdauer des Öls festgestellt werden. Diese Analysen werden deshalb als Screening-Methoden zur Abschätzung der MCPD-FE im Frittieröl und dementsprechend auch in den (vor-)frittierten Fischerzeugnissen empfohlen.

Ein erster Minimierungsansatz von MCPD-FE und G-FE in Fischstäbchen wurde in Form einer Supplementierung der Trockenpanade mit L-Cystein (0,002 %, 0,003 % und 0,08 %) vorgenommen. In weiteren Versuchsreihen wurde die Auswirkung eines zugesetzten Stabilisators (0,2 % Maxfry Classic) und zweier Adsorbentien (9 % Köstrolith-Pulver und Granulat) zum Frittieröl geprüft. Zudem wurden die vom Produkt abgefallenen Panadenpartikel aus dem Frittieröl nach dem jeweiligen Vorfrittieren abfiltriert, um mögliche Präkursoren für MCPD-FE bzw. G-FE aus dem Öl zu entfernen.

Der Zusatz von L-Cystein zur Trockenpanade zeigte sowohl in den Modell-Fischstäbchen als auch im Frittieröl keine signifikante Reduktion von MCPD-FE und G-FE. Durch den Zusatz von Köstrolith-Pulver konnte eine signifikante Reduktion ( $p < 0,05$ ) der MCPD-FE und G-FE erzielt werden. Die Filtration der Frittieröle zeigte ebenfalls eine signifikante Reduktion ( $p < 0,05$ ) der MCPD-FE, nicht jedoch der G-FE.

In der institutseigenen Räucheranlage, die mit einem externen Glimmraucherzeuger ausgestattet ist, wurde der Einfluss verschiedenster Parameter auf die Gehalte an freiem MCPD in heißgeräucherten Forellen und Lachsen sowie im Rauchgas geprüft. Die Versuche zeigten, dass während des Garprozesses ohne Rauch im Fisch aus Fett und Kochsalz kein MCPD gebildet wird. Die Heißräucherung von unterschiedlich stark gesalzene Forellen ergab keine Unterschiede in der Belastung mit MCPD. Beides spricht gegen eine endogene Bildung von MCPD im Fisch während des Räucherns. Ein weiterer Beleg dafür, dass MCPD über den Rauch in das Produkt gelangt, ergab die Untersuchung des Rauchgases.

Der Einfluss der Holzart auf die MCPD-Gehalte wurde geprüft, indem Forellen mit 9 verschiedenen kommerziell erhältlichen Hölzern (Apfel, Birke, Buche, Eiche, Erle, Hickory, Kirsche, Pappel, Pflaume) heißgeräuchert wurden. Die gemessenen Gehalte an MCPD waren bei allen Hölzern ähnlich hoch.

Der Einfluss der Spangröße wurde mit Buchenholz in vier verschiedenen Partikelabmessungen geprüft. Die Gehalte an MCPD lagen bei heißgeräucherten Forellen bei allen Buchenspangrößen im gleichen Größenbereich.

Bei einer Verlängerung der Räucherdauer und damit der Rauchmenge nahmen die Gehalte an MCPD in den geräucherten Fischen und dem entsprechenden Rauchgas zu.

Die MCPD-Belastung hing auch von der Größe der Oberfläche ab, mit der das Fischfleisch mit dem Rauch unmittelbar in Berührung kam. Der Vergleich einer ganzen, ausgenommenen Forelle mit einer auseinandergeklappten zeigte, dass die geräucherten auseinandergeklappten Forellen deutlich mehr 3-MCPD enthielten. Ein Zusatz von Calciumcarbonat (5 % bzw. 15 %) zu Buchenmehl führte zu keiner Reduktion der MCPD-Gehalte im Räucherfisch.

Ferner wurde geprüft, wie sich ein Zusatz von kommerziell erhältlichen Gewürzen zum Räucherholz auf die MCPD-Gehalte auswirkt. Die geprüften drei Gewürzmischungen führten jeweils zu einer erhöhten Kontamination mit MCPD. Wurden Gewürze aber nicht dem Holz, sondern dem Fisch zugesetzt, entweder als Zusatz zur Salzlake oder als Auflage auf den Fisch, so änderten sich die MCPD-Gehalte nicht.

Der für die Minimierung von PAKs empfohlene Einbau einer Fettauffangwanne in einen Altonaer Ofen hat auch zu minimierten MCPD-Werten in Fischen geführt.

Die Ergebnisse des Projektes wurden im Rahmen eines Praxisleitfadens der fischverarbeitenden Industrie zur Sensibilisierung in Bezug auf die MCPD-Thematik und zur zielgruppen-gerechten Kommunikation der Forschungsergebnisse zusammengefasst und zur Verfügung gestellt.

#### **Wirtschaftliche Bedeutung:**

Der Pro-Kopf-Verbrauch von Fischerzeugnissen in Deutschland lag 2016 bei 14,2 kg und wird zu ca. 13 % aus der Eigenproduktion, die sich aus den Eigenanlandungen deutscher Fischer und der Produktion der deutschen Binnenfischerei sowie aus Aquakultur zusammen-

setzt, gedeckt (286.000 t pro Jahr; insgesamt 2,173 Mio. t/Jahr).

Deutsche Fischverarbeitungsbetriebe mit mehr als 20 Beschäftigten stellten 2016 rd. 26.500 t Räucherwaren her. Darin nicht enthalten sind die in kleineren Betrieben erzeugten Mengen an geräucherten Fischerzeugnissen. In den rd. 3.000 deutschen Aquakulturbetrieben (ohne Berücksichtigung von Kleinst- und Hobbyerzeugern) werden überwiegend Forellen und andere Salmoniden gezüchtet (ca. 10.000 t im Jahr 2016). Die meisten Erzeuger verkaufen diese vorrangig als Frisch- oder Räucherfisch.

Das Projekt unterstützt die deutschen fischverarbeitenden Betriebe in ihrem Bemühen, die MCPD-, MCPD-FE- und G-FE-Gehalte in Fischprodukten zu reduzieren. Sollten aus Gründen des präventiven gesundheitlichen Verbraucherschutzes Grenzwerte für die Prozesskontaminanten für thermisch behandelte und/oder geräucherte Fischerzeugnisse gesetzlich eingeführt werden, ist davon auszugehen, dass Unternehmen ihre Herstellungsprozesse zeitnah adaptieren müssen, um die Gehalte an MCPD, MCPD-FE, G und G-FE in diesen Produkten zu minimieren. Mit Hilfe des Praxisleitfadens können die Forschungsergebnisse anschaulich und zielgruppenspezifisch kommuniziert werden, wodurch ferner die Einleitung von betrieblichen Qualitätsmanagementmaßnahmen (Anpassung der Gefahrenanalyse und des Risikomanagement im Rahmen des HACCP Systems) unterstützt wird.

Während größere Unternehmen der industriellen Fischverarbeitung eigenständig Minimierungsmaßnahmen zur Senkung der Gehalte an MCPD, MCPD-FE, G und G-FE in Fischerzeugnissen umsetzen können, sind kleine und mittelständische Unternehmen (KMU) hierzu aufgrund des hohen Kostendrucks nicht in der Lage. Die Ergebnisse sind daher von besonderer Relevanz für KMU.

#### Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2018.
2. Merkle, S., Ostermeyer, U., Rohn, S., Karl, H. und Fritsche, J.: Mitigation strategies for ester bound 2-/3-MCPD and esterified glycidol in pre-fried breaded and frozen fish products. Food Chem. 245, 196-204 (2018).
3. Merkle, S.; Ostermeyer, U., Rohn, S., Karl, H. und Fritsche, J.: Formation of ester bound 2- and 3-MCPD and esterified glycidol in deep-fried and pickled herring products. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 120, 1700464, 1-9 (2018).

#### Weiteres Informationsmaterial:

Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg, Fakultät Life Sciences, Department Ökotrophologie, Professur für Food Science  
Ulmenliet 20, 21033 Hamburg  
Tel.: +49 40 42875-6368  
Fax: +49 40 42875-6499  
E-Mail: [katharina.riehn@haw-hamburg.de](mailto:katharina.riehn@haw-hamburg.de)

Max-Rubner-Institut (MRI)  
Bundesforschungsinstitut für Ernährung und Lebensmittel, Institut für Sicherheit und Qualität bei Milch und Fisch  
Hermann-Weigmann-Straße 1, 24103 Kiel  
Tel.: +49 431 609-2250  
Fax: +49 431 609-2300  
E-Mail: [jan.fritsche@mri.bund.de](mailto:jan.fritsche@mri.bund.de)

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)  
Godesberger Allee 125, 53175 Bonn  
Tel.: +49 228 3079699-0  
Fax: +49 228 3079699-9  
E-Mail: [fei@fei-bonn.de](mailto:fei@fei-bonn.de)

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

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages



Das o. g. IGF-Vorhaben der Forschungsvereinigung Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Godesberger Allee 125, 53175 Bonn, wird/wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.