

## Untersuchungen zur Bildung von Benzol aus Benzaldehyd mit dem Ziel der Minimierung bei der Aromenherstellung und der Verarbeitung und Lagerung aromatisierter Produkte

<b>Koordinierung:</b>	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn
<b>Forschungsstelle:</b>	Leibniz-Institut für Lebensmittel-Systembiologie an der Technischen Universität München, Freising Prof. Dr. Thomas Hofmann/Dr. Stefanie Frank
<b>Industriegruppe:</b>	Deutscher Verband der Aromenindustrie e.V. (DVAI), Berlin
	Projektkoordinator: Dr. Dirk Achim Müller TAKASAGO Europe GmbH, Zülpich
<b>Laufzeit:</b>	2015 - 2018
<b>Zuwendungssumme:</b>	€ 223.380,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

### Ausgangssituation:

Benzol ist der einfachste aromatische Kohlenwasserstoff und als kanzerogene Substanz eingestuft. 2013 veröffentlichte die Stiftung Warentest Messergebnisse zu Gehalten von Benzol in benzaldehydhaltigen Getränken, wobei in Getränken mit Kirschgeschmack Benzol nachgewiesen wurde. Als mögliche Vorstufe der Benzolbildung werden derzeit benzaldehydhaltige Aromen angesehen. Aufgrund seiner krebserzeugenden und keim-schädigenden Wirkung sollte die Benzolaufnahme durch Lebensmittel im Sinne des vorbeugenden Verbraucherschutzes minimiert bzw. vermieden werden. Untersuchungen zu Vorstufen, wie Benzaldehyd, in Aromen bzw. aromatisierten Lebensmitteln und Details zum Ablauf der Benzolbildung waren allerdings bisher kaum verfügbar. Solche Kenntnisse sind allerdings entscheidend, um den Benzolgehalt in benzaldehydhaltigen Aromen und damit aromatisierten Lebensmitteln reduzieren zu können. Eine wichtige Voraussetzung für solche Studien ist zunächst eine sichere analytische Methode, die bisher für den Spurenbereich nicht verfügbar war, da vorhandene Methoden bei Anwendung in verschiedene Laboratorien zu signifikant

unterschiedlichen Konzentrationswerten führten.

Das Forschungsvorhaben verfolgte daher folgende Ziele:

- Etablierung einer sicheren Quantifizierungsmethode für Benzol in Aromen und aromatisierten Lebensmitteln,
- Aufklärung des Bildungswegs vom Benzaldehyd zum Benzol in der Produktionskette von Aromen und bei der Herstellung und Lagerung aromatisierter Lebensmittel sowie die Klärung aller beeinflussenden Parameter

sowie

- Ableitung von Parametern, die die Entwicklung effektiver Minimierungsstrategien gestatten.

### Forschungsergebnis:

Im Rahmen des Forschungsvorhabens konnte eine sichere und sensitive Methode für die Quantifizierung von Benzol entwickelt werden. Die Methode der Wahl war eine Headspace-Technik mit Festphasenmikroextraktion, als interner Standard diente

isotopenmarkiertes Benzol. Es wurde eine Carboxen/Polydimethylsiloxan-Faser zur Extraktion und für die Messungen ein GCxGC/MS (TOF)-Gerät verwendet. Als äußerst wichtig erwies sich das Arbeiten unter Lichtausschluss, daher wurden Braunglasgefäße genutzt. So konnte eine Nachweisgrenze von  $0,2 \mu\text{g/l}$  in wässrigen Proben (Modellsaftmatrix) bestimmt werden. Die Nachweisgrenze für Öl lag bei  $5,1 \mu\text{g/l}$ , für Stärke ohne Wasser bei  $4,1 \mu\text{g/kg}$  und für Stärke mit Wasser bei  $1,3 \mu\text{g/kg}$ .

Für Benzaldehyd wurde eine statische Headspace-Methode unter Einsatz von stabilisotopenmarkiertem Standard entwickelt. Die Nachweisgrenze wurde hierbei mit  $3,8 \mu\text{g/l}$  bestimmt.

Als geeignet für die Bestimmung von Benzoesäure erwies sich eine Derivatisierung mit 3-Nitrophenylhydrazin und anschließender Messung per LC-MS/MS. Isotopenmarkierte Benzoesäure wurde als interner Standard verwendet. Die Nachweisgrenze lag bei  $1 \text{mg/l}$ .

Die entwickelten Methoden wurden auf 22 flüssige Lebensmittel angewendet, die gemäß Etikett mit Aroma bzw. natürlichem Aroma versetzt waren. Kein Lebensmittel hatte eine Benzolkonzentration über dem Grenzwert von Trinkwasser, der laut Trinkwasser-Verordnung bei  $1 \mu\text{g/l}$  liegt. Nach 9 Monaten Lagerung wurden 5 Lebensmittel erneut vermessen. Es kam zu keiner vermehrten Benzolbildung. Auch bei Industrieproben fanden diese drei Quantifizierungsmethoden Anwendung.

Ferner wurden Lagerungsversuche in Abhängigkeit von verschiedenen Prozessparametern durchgeführt. Es zeigte sich, dass Licht die Bildung von Benzol aus Benzaldehyd förderte. In Kirschsäften bildete sich bei Belichtung kein Benzol. Deshalb ist zu vermuten, dass die Kirschfarbe als Filter dient. Somit müssten die Benzolgehalte in kommerziellen Kirschsäften aus dem zugesetzten benzaldehydhaltigen Aroma stammen. Daher ist es nötig, die Benzolbildung im Aroma zu unterbinden. Um den Lichteinfluss zu unterdrücken, wäre der Gebrauch von Braunglasgefäßen bei der Produktion, der Lagerung und dem Verkauf des Aromas entscheidend. Zudem wurde festgestellt, dass eine Aromenmodelllösung in Ethanol/Wasser (70/30; v/v)

bei Belichtung höhere Benzolwerte lieferte verglichen zu einer Lösung in 1,2-Propandiol und einer Lösung in Wasser. Folglich ist eine Lagerung benzaldehydhaltiger Aromen in ethanolischer Lösung hinsichtlich Benzolbildung unter Belichtung nicht ideal. Des Weiteren zeigte sich, dass sich aus Aromenmodelllösungen, hergestellt aus frisch destilliertem Benzaldehyd, bei Belichtung weniger Benzol bildete verglichen zu Aromenmodelllösungen, hergestellt aus undestilliertem Benzaldehyd. Die Verwendung von reinem Benzaldehyd (d. h. ohne Kontaminanten) für Aromen ist somit ratsam. Erste Schritte zur Aufklärung des Bildungswegs vom Benzaldehyd zum Benzol konnten aufgezeigt werden.

#### Wirtschaftliche Bedeutung:

Die deutsche Aromenindustrie ist überwiegend mittelständisch organisiert und erwirtschaftet in Deutschland einen Jahresumsatz in Höhe von rd. 340 Mio. €, davon ca. 67 Mio. € mit benzaldehydhaltigen Aromen.

Im Sinne des vorbeugenden Verbraucherschutzes sind die Gehalte von toxikologisch bedenklichen Substanzen, wie Benzol in Lebensmitteln, soweit wie möglich zu verringern. Durch die in diesem Vorhaben identifizierten Parameter, die die Benzolbildung aus Benzaldehyd beeinflussen, konnten effektive Strategien zur Minimierung des Benzolgehalts abgeleitet werden. Diese können ohne Zeitverzug von kleinen und mittelständischen Unternehmen umgesetzt werden. Auch die entwickelte analytische Methode zur Quantifizierung von Benzol kann mit vertretbarem finanziellem Aufwand in den einschlägigen Betrieben sowie Handelslaboratorien etabliert werden.

Die Forschungsergebnisse eröffnen die Möglichkeit, die Benzolbildung aus Benzaldehyd während der Produktion und Lagerung von Aromen und aromatisierten Lebensmitteln zu reduzieren. Somit können aromatisierte Lebensmittel mit minimiertem Benzolgehalt hergestellt werden. Die Ergebnisse des Vorhabens sind von hoher Relevanz für die Gewährleistung der Sicherheit von Lebensmitteln. Auf ihrer Basis können Imageschäden durch den Verkauf von potenziell benzolhaltigen Lebensmitteln vermieden werden.

**Publikationen (Auswahl):**

1. FEI-Schlussbericht 2018.
2. Frank, S., Dunkel, A. und Schieberle, P.: Model studies on benzene formation from benzaldehyde. Eur. Food Res. Technol., DOI: 10.1007/s00217-020-03455-6 (2020).
3. Frank, S., Hofmann, T. und Schieberle, P.: Quantitation of benzene in flavourings and liquid foods containing added cherry-type flavour by a careful work-up procedure followed by a stable isotope dilution assay. Eur. Food Res. Technol. 245, 1605-1610, DOI: 10.1007/s00217-019-03267-3 (2019).
4. Frank, S., Hofmann, T. und Schieberle, P.: Entwicklung einer Stabilisotopenverdünnungsanalyse zur Quantifizierung von Benzol in flüssigen Lebensmitteln. Jahresb. Leibniz-LSB@TUM, 38-40 (2017).
5. Frank, S., Hofmann, T. und Schieberle, P.: Development of a Stable Isotope Dilution Assay for the Quantitation of Benzene in Liquid Foods. Jahresb. Leibniz-LSB@TUM, 80 (2017).

**Weiteres Informationsmaterial:**

Leibniz-Institut für Lebensmittel-Systembiologie an der Technischen Universität München  
Lise-Meitner-Straße 34, 85354 Freising  
Tel.: +49 8161 71-2990  
Fax: +49 8161 71-2970  
E-Mail: [stephanie.frank@lrz.tu-muenchen.de](mailto:stephanie.frank@lrz.tu-muenchen.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/via



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.