



VERBAND DER ÖLSAATEN-  
VERARBEITENDEN INDUSTRIE  
IN DEUTSCHLAND

März 2009

# **3-MCPD-Fettsäureester**

## Hintergründe

## **3-MCPD-Fettsäureester (3-MCPD-FE)**

### **Was sind 3-MCPD und 3-MCPD-Fettsäureester?**

Seit den 80er Jahren wird 3-Monochlorpropan 1,2-diol (3-MCPD) in wissenschaftlichen Arbeiten beschrieben und ist seitdem als Kontaminante in verschiedenen Lebensmitteln bekannt. In wissenschaftlichen Publikationen aus dem Jahre 2006 wurden erstmals Substanzen in Speiseölen beschrieben, in denen 3-MCPD in gebundener Form vorkommt. Diese so genannten 3-MCPD-Fettsäureester (3-MCPD-FE) konnten durch die Weiterentwicklung bestehender Analyseverfahren für freies 3-MCPD im Jahre 2007 am Chemischen und Veterinäruntersuchungsamt Stuttgart (CVUA) erstmals analytisch nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu freiem 3-MCPD fand man die 3-MCPD-Fettsäureester lediglich in raffinierten Speisefetten und einigen fetthaltigen Lebensmitteln.

### **Welche Risiken gehen von 3-MCPD bzw. 3-MCPD-Fettsäureestern aus?**

**Freies 3-MCPD** hat im Tierversuch zu einer Zunahme der Zellzahl (Hyperplasie) in den Nieren geführt und dort gutartige Tumoren ausgelöst. Erbgutschädigende Eigenschaften sind nicht bekannt. Nach Auswertung dieser Tierstudien wurde durch ein Expertengremium der Weltgesundheits- und Welternährungsorganisation (WHO, FAO) im Jahre 2001 eine tolerierbare tägliche Aufnahmemenge (Tolerable Daily Intake, TDI) von zwei Mikrogramm freiem 3-MCPD je Kilogramm menschlichen Körpergewichtes festgelegt. „Nach diesem TDI-Konzept ist eine gelegentliche Überschreitung des TDI-Werts tolerierbar, wenn die betreffende unerwünschte Wirkung im Tierversuch erst nach längerfristiger Aufnahme der Substanz beobachtet wird, ohne dass davon eine konkrete Gefahr für den Verbraucher ausgeht“, so das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR).

Für **3-MCPD-Fettsäureester** als solche liegen jedoch bislang keine toxikologischen Daten vor. Aus diesem Grund orientiert sich das BfR zunächst an den Erkenntnissen über freies 3-MCPD. Für die Bewertung des Risikos, welches 3-MCPD-Fettsäureester in Lebensmitteln mit sich bringen, wird zunächst vom ungünstigsten Fall ausgegangen. Es wird angenommen, dass 3-MCPD-FE im menschlichen Körper vollständig in freies 3-MCPD umgewandelt wird. „Ob und in welchem Umfang die Fettsäureester in 3-MCPD umgewandelt und resorbiert werden, ist ... unklar.“, so das BfR. Die Annahme der 100-prozentigen Umsetzung von 3-MCPD-Fettsäureestern in freies 3-MCPD kann folglich nicht zweifelsfrei belegt werden. Wissenschaftliche Untersuchungen zur Toxizität von 3-MCPD-Fettsäureestern befinden sich in Vorbereitung.

### **Wie entstehen 3-MCPD-Fettsäureester?**

3-MCPD-Fettsäureester (3-MCPD-FE) entstehen u.a. bei der Verarbeitung von Fetten unter hohen Temperaturen und in Anwesenheit von Chlorid-Salzen. Während diese Bedingungen in den Pflanzenöl verarbeitenden Unternehmen in der Raffination vorliegen, werden die zur Bildung von 3-MCPD-FE hinreichenden Temperaturen auch während der Weiterverarbeitung von pflanzlichen Ölen und Fetten erreicht. Die Gehalte an 3-MCPD-FE liegen nach bisherigen Erkenntnissen bei raffinierten Fruchtölen im Vergleich zu den Werten von raffinierten Saatölen wesentlich höher.

Bei der Raffination von Pflanzenölen handelt es sich um den bedeutendsten Prozessschritt zur Veredelung von Speiseölen und Speisefetten. Diese Veredelung wurde zwischen 1820 und 1900 entwickelt und bis heute stetig im Hinblick auf die verschiedenen Qualitätsparameter wie Geschmack, Hitzestabilität, Farbe optimiert. Die Ziele hierbei sind, organoleptisch einwandfreie Öle und Fette zu erhalten, die gleichzeitig möglichst geringe Gehalte an unerwünschten Begleitstoffen, wie Transfettsäuren oder Pflanzenschutzmittelrückständen enthalten. Veränderungen der hinsichtlich dieser Ziele optimierten Raffination sind deshalb enge Grenzen gesetzt.

## Wie ist der Stand der Analytik von 3-MCPD-Fettsäureestern?

### Validierung von Analysemethoden

Analysen von 3-MCPD-Fettsäureestern (3-MCPD-FE) werden bereits seit einigen Jahren vorgenommen. Trotz intensiver Bemühungen ist es bislang leider nicht gelungen, für 3-MCPD-Fettsäureester eine aussagekräftige Analysemethode zu entwickeln und diese zu validieren. Bisherige Analyseverfahren weisen nach derzeitigem Kenntnisstand einen Summenparameter von 3-MCPD-FE und deren Vorstufe bzw. verwandten Substanzen aus. Diese Analyseverfahren können allerdings dabei behilflich sein, die Technologieschritte der Verarbeitung von Fetten dahingehend zu optimieren, den Gesamtgehalt von 3-MCPD-FE und verwandter Substanzen abzusenken. In welcher mengenmäßigen Relation diese Stoffgruppen jedoch zueinander stehen, kann derzeit nicht mit ausreichender Genauigkeit ermittelt werden. Aus diesem Grund sind die Analyseergebnisse, die nach dieser und leider auch nach anderen am Markt befindlichen Methoden ermittelt wurden, zur Bekanntgabe von 3-MCPD-FE-Gehalten nicht zweckdienlich.

Die Validierung von Analysemethoden erfolgt in so genannten Ringtests, bei denen verschiedene Laboratorien auf Basis einer gemeinsamen Methodenbeschreibung die Analyse von Proben aus derselben Charge vornehmen. Durch den anschließenden Vergleich der ermittelten Ergebnisse kann beurteilt werden, ob Analyseergebnisse, die auf dieser Vorschrift beruhen, ausreichend exakt sind.

### Probleme der Analytik

Für die Vereinheitlichung der Analysevorschriften von 3-MCPD-FE wurde im Jahre 2008 ein solcher Ringtest mit dem Ziel durchgeführt, anschließend verlässliche 3-MCPD-Fettsäureestergehalte in Ölen und Fetten bestimmen zu können. Hierzu wurde die zum damaligen Kenntnisstand aktuellste Methode herangezogen. Die Auswertung dieses vom Bundesinstitut für Risikobewertung durchgeführten und von der ölsaatenverarbeitenden Industrie unterstützten BfR-Ringtests Teil 1 ergab, dass die untersuchte Analysemethode keine ausreichend exakten Ergebnisse für 3-MCPD-FE liefert. Bei den Ergebnissen in Bereichen höherer 3-MCPD-FE-Gehalte kam es zu signifikanten Unterschieden. Von Unternehmen der ölsaatenverarbeitenden Industrie wurden Ölproben aus identischen Chargen an unterschiedlichen Tagen versandt. Die Analyseergebnisse unterschieden sich um ein Vielfaches voneinander. Zwischenzeit-

lich wurde erkannt, dass die bei der überprüften Analysevorschrift vorgenommene Probenvorbereitung zur zusätzlichen Bildung von 3-MCPD führen kann.

### **Entdeckung von Vorstufen der 3-MCPD-FE**

Auf der Suche nach Antworten für die deutlichen Abweichungen der Ergebnisse bestehender Analyseverfahren wurden zahlreiche Experimente durchgeführt. Hierbei wiederholte sich der Befund, dass in Ölen mit bekannten 3-MCPD-FE-Gehalten (definierte Zugabe von 3-MCPD-FE in 3-MCPD-FE-freies Öl) stets Überbefunde ermittelt wurden. Dabei lag die Vermutung nahe, dass es eine mit 3-MCPD-FE verwandte Substanz geben müsste, die sich im Laufe des Analysevorgangs binnen weniger Minuten zu 3-MCPD umwandelt. Dies wäre eine mögliche Erklärung für die unregelmäßigen Analyseergebnisse früherer Analyseverfahren. Die Überprüfung möglicher chemischer Reaktionspfade hat ergeben, dass es sich bei den Vorstufen um so genannte Glycidol-Fettsäureester handeln könnte. Validierte Analyseverfahren für Glycidol-Fettsäureester existieren derzeit nicht. Erste Versuche, Glycidol-Fettsäureester analytisch nachzuweisen, führten jüngst am CVUA in Stuttgart zum Erfolg. Nach Angaben des BfR ist für Glycidol-Fettsäureester eine unabhängige Risikobewertung notwendig. Eine fundierte Expositionsabschätzung sei derzeit jedoch nicht möglich, da hierzu eine belastbare Quantifizierung der Glycidol-Fettsäureester in allen relevanten raffinierten Speisefetten notwendig ist. Hierfür ist die Entwicklung und Validierung einer Analysenmethode unabdingbar. Die Aussagen zu den 3-MCPD-Fettsäureestern haben nach Angabe des BfR weiterhin Bestand.

### **Ausblick der Analytik**

Aktuelle Erkenntnisse berücksichtigend wird derzeit in zahlreichen Analyseinrichtungen intensiv an einer Überarbeitung der bestehenden Methoden gearbeitet. Ziel ist, eine Analysevorschrift zu entwickeln, mit der es gelingt, ausschließlich die Gehalte an 3-MCPD-FE im Öl messen zu können und gleichzeitig geringere Schwankungsbreiten der Analysenergebnisse zuzulassen. Auf Basis dieser neu zu entwickelnden Vorschrift ist bereits der BfR-Ringtest Teil 2 geplant. Der Beginn dieses Ringtests ist noch im Jahr 2009 vorgesehen.

## **Aktivitäten und Ergebnisse der 3-MCPD-Fettsäureester-Forschung**

### **Aktivitäten**

- Nach ersten Funden von 3-MCPD-Fettsäureestern begannen die Pflanzenöl produzierenden Unternehmen unverzüglich durch Modifikationen der Produktionstechnologie Ansätze zu suchen, um die Bildung dieser unerwünschten Stoffe zu vermeiden. Hierzu wurden die Temperatur, der Druck, die Verweildauer, die Dosierung der Bleicherde und weitere Parameter des Produktionsprozesses variiert.
- Um die Suche nach Minimierungsmöglichkeiten zu optimieren, hat die ölsaatenverarbeitende Industrie zusätzlich Expertenwissen auf europäischer Ebene gebündelt und unternehmensspezifische Versuche erneut ausgewertet.
- Unter dem Dach des europäischen Ölmühlenverbandes FEDIOL versammelt sich regelmäßig ein Expertengremium. Von diesem Kreis wurden vorangegangene Versuche ausgewertet, ein systematisches Untersuchungsprogramm geplant und durchgeführt. Die Durchführung erfolgte in der Pilotanlage eines FEDIOL-Mitgliedsunternehmens.
- Um den Austausch erkannter Schwächen existierender Analysemethoden innerhalb der Laboratorien und Forschungsstellen zu beschleunigen, wurden Informationsveranstaltungen durchgeführt. Beispiele hierfür sind das Ad Hoc Seminar „Was wir heute über 3-MCPD-Fettsäureester wissen“ (24. Juni 2008 in Frankfurt am Main), oder die Informations- und Diskussionsveranstaltung der Lebensmittelhersteller über 3-MCPD-Ester am 03. Dezember 2008 in Berlin. OVID hat diese Veranstaltungen maßgeblich unterstützt und zum Austausch neuer Erkenntnisse auf dem Forschungsgebiet 3-MCPD-Fettsäureester beigetragen.
- Auf internationaler Ebene finden derartige Konferenzen ebenfalls statt, so zum Beispiel der ILSI-Workshop am 5. und 6. Februar in Brüssel (ILSI – Internationales Institut für Lebenswissenschaften).

### **Ergebnisse**

Die Bewertung des Erfolges der einzelnen Minimierungsansätze wurde durch die ungenauen Analyseverfahren erschwert. Um Effekte der Änderung von Produktionsparametern messbar zu machen, ist es notwendig den genauen Gehalt an 3-MCPD-Fettsäureestern jeweils vor und nach der Veränderung des einzelnen Parameters zu kennen. Trotz analytischer Schwierigkeiten gelang es allgemeine Erkenntnisse über

den Einfluss einzelner Produktionsparameter zu gewinnen. Hierzu war in einigen Fällen die Zuhilfenahme statistischer Auswertungsverfahren notwendig.

- Bezogen auf den Ölmühlenprozess entsteht der Großteil an 3-MCPD-FE innerhalb der Desodorierung. Ein kleinerer Teil der Bildung erfolgt auch während der Bleichung.
- Die durchschnittlichen Gehalte an 3-MCPD-FE in raffinierten Ölen sind abhängig von der Ölsorte. Während in Rapsöl durchschnittlich Gehalte von etwa 0,3 ppm gemessen wurden, wurden in Palmöl durchschnittlich 4,5 ppm 3-MCPD-FE analysiert.
- Bezogen auf den Ort der Raffination, ob in Europa oder Asien vollzogen, konnte kein signifikanter Effekt nachgewiesen werden.
- Eine Reduktion des Einsatzes von Bleicherde verursacht eine leichte Zunahme der 3-MCPD-FE-Gehalte in den raffinierten Ölen bzw. Fetten.
- Die Art und Weise der Probenaufbereitung für die Analyse hat einen deutlichen Einfluss auf die Analyseergebnisse. (Beispiel: identische Probe mit NaCl-Methode: 10 ppm 3-MCPD-FE, mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Methode: 4,5 ppm; siehe hierzu Analytik-Abschnitt)
- Der Vergleich der 3-MCPD-Entstehung bei einer Desodorierungstemperatur von 180 °C mit 260 °C führt mit den unterschiedlichen Analyseverfahren zu vollkommen unterschiedlichen Schlüssen. Während bei dem einen Verfahren die 3-MCPD-FE-Gehalte verdoppelt werden, bleiben sie bei Analyse nach dem neueren Analyseverfahren konstant.
- Es besteht kein Zusammenhang zwischen den Gehalten an freien Fettsäuren oder an Diacylglycerol im Rohöl und den 3-MCPD-FE-Gehalte im raffinierten Öl.

Die aus diesen umfangreichen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse genügen nicht, den Raffinationsprozess auf eine Minimierung der 3-MCPD-Fettsäureesterbildung hin zu optimieren, ohne die hohe Qualität und Lebensmittelsicherheit des raffinierten Öles und Fettes zu gefährden. Als Voraussetzung für die Entwicklung aussichtsreicher Minimierungsstrategien erscheint es uns aus heutiger Sicht notwendig, den bislang nicht genauer bekannten Bildungsprozess dieser Stoffe zu verstehen.

## **Ausblick**

- OVID wird sich auch weiterhin dafür einsetzen, den Erkenntnisaustausch verschiedener Forschungsgruppen zu fördern, indem Informationsveranstaltungen auf nationaler und internationaler Ebene unterstützt werden. Die Ergebnisse der vorangegangenen Veranstaltungen zeigen, dass dieses Vorgehen deutlich zur Lösung des Problems beitragen kann.
- Als Fortsetzung der Versuche in Industrie- und Pilotanlagen wird auf europäischer Ebene durch das FEDIOL-Projekt das Augenmerk stärker auf die Bildungsmechanismen und um die stofflichen Eigenschaften der Rohstoffe gelegt. Das Verständnis der Bildungsmechanismen ist Voraussetzung für die Entwicklung von Verminderungsstrategien.
- Die Thematik der 3-MCPD-Fettsäureester wird von dem diesjährigen Kongress des Europäischen Verbandes für Wissenschaft und Technologie der Fette „Euro Fed Lipid“ behandelt. Die Veranstaltung findet vom 18. bis 21. Oktober 2009 in Graz unter dem Titel „Lipids, Fats and Oils: From Knowledge to Application“ statt.
- Durch die Kooperation der deutschen Lebensmittelindustrie mit Forschungsstellen konnte das Forschungsprojekt „Untersuchungen zur Bildung von 3-Monochlorpropan 1,2-diol-Fettsäureestern (3-MCPD-FE) in Pflanzenölen und Entwicklung von Strategien zu deren Minderung“ beantragt werden. Das Ziel des inzwischen genehmigten Forschungsprojektes ist die Entwicklung von Empfehlungen zur Minimierung von 3-MCPD-Fettsäureestern.

Hierzu werden:

- Technologieeinflüsse untersucht,
- Bildungsmechanismen erforscht,
- die Analysenmethodik optimiert und
- Ansätze zur Entfernung von 3-MCPD-Fettsäureestern aus dem Produkt gesucht.

Die Förderung des Projektes erfolgt durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi). Koordiniert durch die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e.V. (AiF), den Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI) und den Bund für Lebensmittelrecht und Lebensmittelkunde e.V. (BLL).

Beteiligte Forschungsstellen sind:

- Bundesinstitut für Ernährung und Lebensmittelsicherheit (Max-Rubner-Institut, MRI)
- PPM Pilot Pflanzenöltechnologie Magdeburg e.V.
- Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie (DFA)
- Deutsches Institut für Lebensmitteltechnik e.V. (DIL)

Die Lebensmittelbranche ist durch namhafte Verbände vertreten, darunter der Verband der ölsaatenverarbeitenden Industrie e.V. (OVID).

Neben der ideellen Mitarbeit im projektbegleitenden Ausschuss trägt die ölsaatenverarbeitende Industrie mit 60 % einen maßgeblichen Anteil der Kostenbeteiligung seitens der Industrie an diesem Projekt. Das Projekt beginnt im April 2009 und ist auf zwei Jahre angelegt.

Über die Zwischenergebnisse hin zu einer Lösung des 3-MCPD-FE-Problems werden wir regelmäßig berichten.