

## Nr. 1 Januar 2010

Öle und Fette sind aus der Speisenzubereitung nicht wegzudenken. Bevor das Öl in die Flasche oder die Margarine in die Verpackung kommen, müssen die fettliefernden Pflanzen zahlreiche Verarbeitungsschritte durchlaufen. Dabei werden das Spektrum der Inhaltsstoffe und teilweise die Inhaltsstoffe selbst verändert und es können sog. Artefakte entstehen, die gesundheitlich bedenklich sein können. Was es mit diesen Artefakten auf sich hat und wie ernst dieses Problem ist, stellt Herr Dr. Bertrand MATTHÄUS vom Max Rubner-Institut dar.

Dr. Bertrand Matthäus  
Max Rubner-Institut  
Bundesforschungsins-  
titut für Ernährung  
und Lebensmittel  
Abteilung für Lipid-  
forschung – Münster  
E-Mail: bertrand.  
matthaus@mri.bund.de

# Vorkommen und Bedeutung von 3-MCPD-Fettsäureestern in Fetten und Ölen

### *Welche Pflanzen dienen in erster Linie zur Fettherstellung und wo kommen diese her?*

Der Markt der Pflanzenöle wird von vier Hauptprodukten, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Palmöl und Rapsöl dominiert. Während die Weltjahresproduktion von Sojaöl und Palmöl jeweils bei etwa 40 Mio. Tonnen liegt, ist der Anteil an Rapsöl mit etwa 18 Mio. t und Sonnenblumenöl mit 10 Mio. t deutlich niedriger. Die wichtigsten Produktionsländer für Palmfrüchte sind Malaysia und Indonesien mit zusammen über 85 % der Weltproduktion. Andere Produktionsländer sind Nigeria, Thailand oder Kolumbien. Die größten Produzenten von Rapsaat sind die Europäische Union, China, Kanada und Indien. Sonnenblumen werden vor allem in Russland, aber auch in der EU und Argentinien angebaut. Die Hauptanbauggebiete für Soja liegen in Süd- und Nordamerika.

### *Welche Verarbeitungsschritte durchlaufen die Pflanzen, bis z. B. ein Öl fertig ist?*

Für die Produktion von Pflanzenölen gibt es prinzipiell zwei Herstellungsverfahren. Der größte Teil der hergestellten Pflanzenöle wird in großen Ölmühlen gewonnen, in denen die Saat gereinigt und anschließend konditioniert, d. h. geschrotet und erwärmt

wird, um die Ölausbeute zu erhöhen. Danach wird ein Teil des Öles mit einer Schneckenpresse abgetrennt und der Rückstand dann mit Hexan als Lösungsmittel extrahiert, so dass im Extraktionsrückstand nur noch etwa 2 % Restöl vorhanden ist.

Das auf diese Art gewonnene Öl muss noch gereinigt, also raffiniert werden, um es genusstauglich und lagerstabil zu machen. Dafür durchläuft es den Raffinationsprozess mit **Entschleimung** zur Abtrennung von Phospholipiden, **Entsäuerung** zur Entfernung von freien Fettsäuren, **Bleichung**, um Oxidationsprodukte abzutrennen und **Desodorierung**, um unerwünschte Aromastoffe und freie Fettsäuren zu entfernen. Das Produkt ist ein stabiles, geschmacks- und geruchsneutrales, nahezu farbloses Öl.

Native, kaltgepresste Öle werden durch Pressen der Ölsaaten mit einer Schneckenpresse ohne Wärmezufuhr gewonnen und anschließend nur noch durch Sedimentation oder Filtration von Trübstoffen gereinigt. Der Geruch und Geschmack der Ölsaaten sowie die Fettsäurezusammensetzung und die Zusammensetzung der Fettbegleitstoffe wie Tocopherole oder Phytosterine bleiben erhalten. Die Qualität des Öles wird von der Qualität der Rohware bestimmt.

### *Hat die Herkunft der ölliefernden Pflanze Einfluss darauf, wie viele Verarbeitungsschritte notwendig sind?*

Insbesondere der Ölgewinnungsprozess hat Einfluss auf die Verarbeitungsschritte, die notwendig sind, um ein genusstaugliches und stabiles Produkt herzustellen. Während aus den meisten Ölsaaten auch native kaltgepresste Öle hergestellt werden können, wenn eine entsprechend hohe Qualität der Rohware vorliegt, ist dies aus Palmfrüchten beispielsweise nicht möglich, da einerseits Enzyme das Öl schnell verändern und andererseits hohe Gehalte an Carotinoiden die Stabilität des Öles beeinflussen. Hier ist eine Raffination notwendig. Außerdem lassen sich die großen Mengen an Pflanzenölen, die benötigt werden, nicht nur durch Kaltpressung gewinnen, so dass die extensive Extraktion mit Lösungsmitteln und anschließende Raffination unumgänglich sind.

### *Verarbeitung bedeutet Veränderung der Fettinhaltsstoffe. Welche sind das?*

Während des Raffinationsprozesses werden ein Teil der **Fettbegleitstoffe**, wie **Tocopherole** (10–30 %), **Phytosterine** (10–20 %) oder auch **Carotinoide** (100 %) und **phenolische Verbindungen** (100 %) abgetrennt oder zerstört. Ernährungsphysiologisch ist dies nicht von Bedeutung, da Pflanzenöle kein

Hauptlieferant von Carotinoiden und phenolischen Verbindungen sind. Des Weiteren kommt es während der Raffination, abhängig von den Raffinationsbedingungen, zur Bildung von *trans*-Fettsäuren. Allerdings liegen die dabei gebildeten Gehalte unter 1 % der Gesamtfettsäuren.

***Für Besorgnis hat der Fund von 3-MCPD-Fettsäureestern geführt. Was versteht man darunter?***

3-MCPD-Fettsäureester sind Verbindungen aus 3-Monochlorpropan-1,2-diol verknüpft mit verschiedenen Fettsäuren. Neben 3-MCPD gibt es noch eine ganze Reihe weiterer so genannter **Chlorpropanole**, die mit Fettsäuren verbunden sein können. Neben Monoestern mit einer Fettsäure sind auch Diester mit zwei Fettsäuren denkbar. Die 3-MCPD-Fettsäureester werden hier als Leitsubstanz für die Gruppe der Chlorpropanole verwendet.

***Woraus und durch welchen Prozess bilden sich 3-MCPD bzw. die Ester, d. h. wovon hängt die Reaktion ab?***

Erste Funde von 3-Monochlorpropan-1,2-diol (3-MCPD) wurden zu Beginn der 1980er Jahre bei der Herstellung von Sojasoßen oder hydrolysierten Pflanzenproteinen bekannt. Dabei wird bei der Spaltung des Proteins mit Salzsäure aus im Pflanzenmaterial enthaltenen Lipiden Glycerin gebildet, das mit Chlorid-Ionen der Salzsäure zu 3-

MCPD reagieren kann. Inzwischen wurde 3-MCPD auch in verschiedenen anderen verarbeiteten Lebensmitteln nachgewiesen. Insbesondere die hausübliche Zubereitung von Lebensmitteln mit hohen Temperaturen wie beispielsweise Backen oder Toasten, aber auch der Röstprozess bei der Kaffeeherstellung führt zur Bildung von freiem 3-MCPD.

3-MCPD-Fettsäureester wurden erstmals 2004 in Lebensmitteln beschrieben und 2006 auch in Pflanzenölen gefunden. Später konnte gezeigt werden, dass 3-MCPD-Ester während der Raffination und hier insbesondere während der Desodorierung, bei der Wasserdampf mit Temperaturen von 240–270 °C durch das Öl geleitet wird, gebildet werden. Voraussetzung für die Bildung von 3-MCPD-Fettsäureestern ist die Anwesenheit von Lipiden wie Mono- und Diglyceriden oder auch Phospholipiden, Chloridionen oder Chlor und die Anwendung hoher Temperaturen. Auch der Zeitfaktor spielt eine Rolle.

***Gibt es Unterschiede in der Toxizität von 3-MCPD und seinen Estern?***

Über die Toxizität von 3-MCPD-Estern liegen bislang noch keine Informationen vor. Bisher gehen das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) und auch die European Food Safety Authority (EFSA) davon aus, dass die Ester im menschlichen Körper zu 100 % zu freiem 3-MCPD gespalten werden und

somit die Bewertung für freies 3-MCPD übernommen werden muss. Es ist auch denkbar, dass die verschiedenen Ester unterschiedlich metabolisiert werden und daher eine unterschiedliche toxikologische Bewertung haben müssen. Untersuchungen hierzu laufen zurzeit.

***Warum wird die Bildung von 3-MCPD(-Estern) als problematisch angesehen? Welche Folgen haben diese Substanzen für die Gesundheit des Menschen?***

Für 3-MCPD konnte im Tierversuch bei höherer Dosierung die Bildung von Tumoren in der Niere nachgewiesen werden. Daher gibt es für Sojasoßen und hydrolysiertes Pflanzenprotein einen Grenzwert von 20 mg/kg und die tägliche Aufnahme sollte auf 2 µg/kg Körpergewicht begrenzt sein. Eine solche Bewertung gibt es für die entsprechenden Fettsäureester nicht, aber das BfR geht in einer ersten Stellungnahme davon aus, dass die Ester im Körper zu 100 % zu freiem 3-MCPD umgewandelt werden und dann die entsprechende toxikologische Bewertung berücksichtigt werden muss. Toxikologische Untersuchungen hierzu stehen noch aus.

***Welche Lebensmittel sind betroffen? Wie hoch sind die Gehalte?***

Hohe Gehalte an 3-MCPD-Fettsäureestern werden vor allem in Produkten gefunden, die bei der Zubereitung einer höheren Temperatur über einen längeren Zeitraum ausgesetzt werden und die entsprechenden Vorstufen für die Bildung enthalten. Hier ist z. B. das Toasten von Brot zu nennen, bei dem mit dem Bräunungsgrad auch der Gehalt an 3-MCPD im Produkt ansteigt.

***Warum ist gerade in getoastetem Vollkorntoast der Gehalt besonders hoch?***

Im Vergleich zu anderen Broten liegen die Gehalte an 3-MCPD-Fettsäureestern in getoastetem Vollkorntoast bei geringerem Bräunungsgrad deutlich höher. Ein Grund dafür ist, dass Vollkorntoast im Vergleich zu anderen Toastbroten länger getoastet werden muss, um den gleichen Bräunungsgrad zu erreichen. So spielt hier der Zeitfaktor bei der stärkeren Bildung von 3-MCPD eine wichtige Rolle.

Dabei ist eine starke Abhängigkeit des gebildeten 3-MCPD vom Bräunungs-

Fette und Öle durchlaufen teilweise viele Produktionsschritte, bis ein genusstaugliches und lagerfähiges Produkt entsteht.



grad des Toasts zu erkennen. Das gleiche gilt auch für die Bräunung von Brotkrusten.

*Auch Räuchern von Fleischwaren und Fisch führt zur Belastung der Lebensmittel mit freiem 3-MCPD. Ist dies davon abhängig, wie die Produkte geräuchert wurden?*

Der Bildungsweg von 3-MCPD beim Räuchern von Fleischwaren ist noch nicht geklärt, aber es steht fest, dass während der Verschwelung von Holz 3-MCPD gebildet wird, dass sich dann auf den geräucherten Waren niederschlägt und infolge der guten Wasserlöslichkeit von 3-MCPD in die tieferen Schichten der Räucherware eindringt. Dies deutet darauf hin, dass hier ein anderer Bildungsweg eine Rolle spielt als z. B. bei der Herstellung von Sojasoßen oder dem Toasten von Brot. Damit scheint die Art des verwendeten Holzes eine wichtige Rolle zu spielen, während das Räucherverfahren selbst keinen Einfluss hat.

*Bilden sich 3-MCPD-Ester auch beim Grillen? Lässt sich hier Abhilfe schaffen?*

Die bisherigen Untersuchungsergebnisse lassen vermuten, dass die Gehalte an 3-MCPD-Estern in gegrillten Lebensmitteln niedrig sind. Zwar liegen im Grillgut die entsprechenden Vorstufen für die Bildung von 3-MCPD-Estern vor und die Zubereitung erfolgt auch bei höheren Temperaturen, es ist aber zu vermuten, dass möglicherweise gebildete 3-MCPD-Ester während der Zubereitung auch wieder abgebaut werden. So werden z. B. nach dem Frittieren im Frittiermedium niedrigere Gehalte an 3-MCPD-Estern gefunden, als zu Beginn des Frittierens, da die Ester bei den hohen Temperaturen auch wieder abgebaut werden. Nur solange die Bildung größer ist als der Abbau, kommt es zu einem Anstieg der Gehalte. Inwieweit die verwendete Grillkohle, ähnlich wie beim Räuchern einen Einfluss auf die Gehalte an 3-MCPD hat, ist bislang nicht untersucht.

*Gibt es einen Grenzwert für 3-MCPD-(Fettsäureester), der nicht überschritten werden sollte und einen ADI- bzw. TDI-Wert für die Aufnahme über die Nah-*

*rung? Ab welcher Menge werden die Gehalte bedenklich oder gibt es keine Schwellendosis?*

Anders als bei Acrylamid, bei dem es sich um eine genotoxische und kanzerogene Substanz handelt, für die daher keine Schwellendosis angegeben werden kann, wurde für 3-MCPD aus entsprechenden Tierversuchen eine **tolerierbare Aufnahmemenge (TDI) von 2 µg/kg Körpergewicht und Tag** abgeleitet. Auch durch 3-MCPD wurde im Tierversuch die Bildung von Tumoren induziert, im Unterschied zu Acrylamid gibt es hier aber eine ungefährliche Schwellendosis. Außerdem fand bei der Ableitung des TDI ein Sicherheitsfaktor von 500 Berücksichtigung.

Für eine bessere Abschätzung des Risikos kann der *Margin of Exposure (MOE)* verwendet werden, der das Verhältnis zwischen einer kanzerogenen Effektdosis, abgeleitet aus Tierversuchen und der abgeschätzten menschlichen Aufnahme darstellt. Betrachtet man den MOE für 3-MCPD-Fettsäureester, unter Berücksichtigung, dass 100 % zu 3-MCPD metabolisiert werden, so zeigt sich, dass der TDI zwar zum Teil deutlich überschritten wird, der Abstand zur Effektdosis aber immer noch groß ist. Aufgrund des geringen Körpergewichtes ist dieser Abstand bei Babys deutlich geringer.

Somit besteht nach dem heutigen Kenntnisstand auch bei einer Überschreitung des Schwellenwertes nach Verzehr von Lebensmitteln mit höheren Gehalten an 3-MCPD keine unmittelbare Gefahr für die Gesundheit. Nur wenn die Aufnahme über einen längeren Zeitraum besteht und damit eine dauernde Überschreitung des TDI-Wertes einhergeht, würde dies als bedenklich eingestuft.

Darin begründet sich die Empfehlung des Bundesinstitutes für Risikobewertung an die Verbraucher, den Verzehr von Lebensmitteln nicht umzustellen. Aber die Industrie ist aufgefordert, nach Wegen zu suchen, die Gehalte an 3-MCPD-Fettsäureestern in Speiseölen zu senken.

*Sollte man besser nur noch nicht raffinierte Speiseöle verwenden? Die Frage ist jedoch, ob man damit auch frittieren, backen, braten kann?*

Native, kaltgepresste Speiseöle enthalten keine 3-MCPD-Ester. Allerdings ist dies nicht wirklich eine Alternative zu den raffinierten Ölen. Für die industrielle Verarbeitung lassen sich native Öle nur sehr begrenzt verwenden, da hier eine standardisierte Qualität notwendig ist, um haltbare und verzehrfähige Lebensmittel anbieten zu können. Außerdem ist der starke Eigengeschmack der nativen Öle nur für die Herstellung weniger Lebensmittel geeignet, so dass hier nur raffinierte, geschmacks- und geruchsneutrale Öle verwendet werden können.

Auch bei der Herstellung von Babyahrung ist die Verwendung von raffinierten Ölen dringend zu empfehlen, da native Öle aufgrund zahlreicher natürlicher Inhaltsstoffe ein allergenes Potenzial aufweisen können. Hinzu kommt, dass der große Bedarf an Speiseölen von den nativen Ölen in einer entsprechen hochwertigen Qualität nicht gedeckt werden kann. Aus vielen Ölsaaten kann nur dann ein verzehrfähiges Lebensmittel hergestellt werden, wenn die gewonnenen Öle raffiniert worden sind.

*Lässt sich die Bildung von 3-MCPD-(Estern) vermeiden bzw. der Gehalt in Lebensmitteln verringern?*

Die Bildung von 3-MCPD-(Estern) ist temperatur- und zeitabhängig, so dass eine Vermeidungsstrategie sein könnte, bei der Verarbeitung der Lebensmittel niedrigere Temperaturen über einen kürzeren Zeitraum einzusetzen. Dies ist z. B. beim Toasten von Toastbrot möglich, indem das Brot bei niedrigeren Temperaturen und über einen kürzeren Zeitraum getoastet wird. Bei der industriellen Verarbeitung von Lebensmitteln besteht allerdings das Problem, dass die Prozesse oftmals für eine bestimmte Produktqualität optimiert worden sind. Veränderungen in der Prozessführung führen dann dazu, dass das Produkt nicht mehr der Verbrauchererwartung entspricht.

Bei der Verarbeitung von Pflanzenölen kommt hinzu, dass neben Oxidationsprodukten auch Kontaminanten wie polyzyklische Kohlenwasserstoffe oder Pestizide aus dem Produkt entfernt werden müssen. Veränderungen im Prozess könnten daher das Risiko an ande-

rer Stelle erhöhen. Zurzeit wird neben den Möglichkeiten, die der Prozess bietet, die Gehalte zu senken auch der Einfluss der Rohware auf die Gehalte an 3-MCPD-Estern oder auch die Möglichkeit die Ester nach dem Herstellungsprozess wieder zu entfernen, im Rahmen eines Forschungsprojektes des Forschungskreises der Ernährungsindustrie untersucht.

***Ist der 3-MCPD-Gehalt auch von der Pflanzenart abhängig, aus der das Öl hergestellt wird?***

Die bisherigen Untersuchungen zeigen einen klaren Einfluss der Pflanzenart auf den Gehalt an 3-MCPD-Estern. Während die Gehalte in raffiniertem Rapsöl, Sojaöl oder Sonnenblumenöl zwischen 0,5 und 1,5 mg/kg liegen, wurden in raffiniertem Distelöl und Olivenöl deutlich höhere Gehalte gefunden (1,5 – 4 mg/kg). Die höchsten Gehalte wurden in Palmöl und Palmölprodukten bestimmt. Dies scheint in der Zusammensetzung des Palmöls begründet zu sein, da es aufgrund enzymatischer Reaktionen hohe Gehalte an Diglyceriden enthält, die unter den entsprechenden Bedingungen der Raffination zu 3-MCPD-Estern reagieren.

***Liegen neuere Untersuchungen zur Toxizität vor? Wie viele der aufgenommenen Ester werden gespalten und wie groß ist die Bioverfügbarkeit von freigesetztem 3-MCPD?***

Ergebnisse zur Bioverfügbarkeit der 3-MCPD-Ester und auch zu deren Toxizität liegen bislang nicht vor. Allerdings wird diese entscheidende Frage im Rahmen eines Projektes bearbeitet und Ergebnisse sind im nächsten Jahr zu erwarten. Diese Frage ist so entscheidend, da sich daraus die Notwendigkeit weiterer Maßnahmen zur Reduzierung der Ester in Speiseölen ableitet.

***Gehen 3-MCPD-Ester in die Frauenmilch über? Besteht hier Gefahr für den Säugling?***

3-MCPD-Ester werden auch in Frauenmilch gefunden. Der Metabolismus ist noch nicht geklärt, aber es ist wahrscheinlich, dass die mit der Nahrung aufgenommenen Mengen an 3-MCPD-

Estern zumindest zum Teil im Fettgewebe abgelegt werden. Hier sind allerdings noch entsprechende Untersuchungen notwendig, um dies abzuklären.

Beim Stillen nehmen Babys 3-MCPD-Ester mit der Frauenmilch auf und die bislang dokumentierten Gehalte lassen vermuten, dass der TDI von 2 µg/kg Körpergewicht zum Teil überschritten wird. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass der TDI auf Babys nicht unmittelbar angewandt werden kann und dass der Ableitung des TDI ein Sicherheitsfaktor von 500 zugrunde liegt. Aus dem bislang vorliegenden Datenmaterial kann geschlossen werden, dass die Vorteile des Stillens die möglichen Nachteile überwiegen.

***In tierischen Fetten wie Butter, Schweine- und Gänseeschmalz sowie Entenfett wurden keine 3-MCPD-Ester gefunden. Liegt das daran, dass tierische Fette in aller Regel nicht raffiniert werden?***

Das stimmt. Tierische Produkte werden normalerweise nicht raffiniert und damit sind die Voraussetzungen für die Bildung der Ester nicht gegeben.

***Stichwort: Säuglingsmilchpulver. Anfangs- und Folgemilchnahrung enthält tierische und pflanzliche Fette. Wie ist hier der derzeitige Kenntnisstand über die Gehalte an 3-MCPD-Ester? Was können Mütter tun, was tut die Industrie?***

Auch in den verschiedenen Säuglingsnahrungen werden 3-MCPD-Ester gefunden, da hierbei oftmals raffinierte Fette und Öle eingesetzt werden. Eine Umstellung der Rezepturen zu Rohstoffen mit niedrigeren Gehalten an 3-MCPD-Estern ist oftmals nicht unmittelbar möglich, da bestimmte gesetzliche Vorgaben hinsichtlich der Zusammensetzung eingehalten werden müssen. Somit gibt es für Säuglinge, die nicht gestillt werden können keine Alternativen zu entsprechenden Produkten.

***Was hat es mit den Glycidol-Fettsäureestern auf sich, die neben 3-MCPD-***

***Fettsäureestern in Fetten und Ölen gefunden werden können?***

Neben 3-MCPD-Fettsäureestern können während der Raffination bei der Desodorierung auch Glycidol-Fettsäureester gebildet werden. Diese bestehen ebenfalls aus Glycerin, dem Grundgerüst der Triglyceride, und enthalten noch eine Fettsäure. Die beiden anderen Kohlenstoffatome des Glycerinmoleküls sind über eine Sauerstoffbrücke (sogenannte Epoxidbindung) miteinander verbunden. Diese Epoxidbindungen sind normalerweise sehr reaktionsfreudig. Aufgrund dieser großen Reaktionsfähigkeit besteht die Hoffnung, Glycidol-Fettsäureester leichter aus den Produkten entfernen zu können als die entsprechenden 3-MCPD-Fettsäureester. Es zeigt sich allerdings, dass die Epoxidbindungen in der Matrix Öl relativ stabil sind und daher nicht so leicht entfernt werden können. Es wird vermutet, dass die Glycidol-Fettsäureester als Zwischenstufe auf dem Weg zu den 3-MCPD-Fettsäureestern entstehen: sofern für die Weiterreaktion zu den 3-MCPD-Estern nicht genügend chlorhaltige Verbindungen vorhanden sind, stoppt die Reaktion auf dieser Stufe. Glycidol-Fettsäureester werden vor allem in Palmöl und Palmölprodukten gefunden. Ähnlich wie für 3-MCPD-Fettsäureester gibt es für Glycidol-Fettsäureester keine toxikologische Bewertung, während Glycidol von verschiedenen Gremien als gentoxisch und karzinogen eingestuft worden ist. Eine unbedenkliche Aufnahmemenge kann daher in diesem Fall nicht definiert werden. Da bislang nicht bekannt ist, in welchem Umfang im Körper aus Glycidol-Fettsäureestern freies Glycidol entsteht, geht das BfR in seiner Bewertung von der Worst-case-Betrachtung aus, dass es im Körper zu 100 % gespalten wird. Trotz des Vorkommens von Glycidol-Fettsäureestern in Babynahrung, empfiehlt das BfR, Säuglinge wie bisher mit den speziell für sie hergestellten Produkten zu ernähren, da es für nicht gestillte Säuglinge keine alternativen Lebensmittel gibt.

***Herr Dr. Matthäus, vielen Dank für dieses Gespräch!***