

Grundlagen für die großtechnische Anwendung von Verfahren zur Herstellung von Speisefetten und -ölen mit reduzierten Gehalten an 3-MCPD-Fettsäureestern und verwandten Verbindungen

– Anschluss zu AiF 16004 BG –

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. Meinolf G. Lindhauer/Prof. Dr. Bertrand Matthäus
Forschungsstelle II:	PPM Pilot Pflanzenöltechnologie, Magdeburg Dr. Frank Pudel/Tim Rudolph
Forschungsstelle III:	Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie (DFA), Freising-Weihenstephan Prof. Dr. Dr. Peter Schieberle/Dr. Michael Granvogl
Forschungsstelle IV:	Deutsches Institut für Lebensmitteltechnik (DIL), Quakenbrück Dr. Volker Heinz/Dr. Knut 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
	Projektkoordinatorin: Dr. Birgit Christall Bund für Lebensmittelrecht und Lebensmittelkunde e.V. (BLL), Berlin
Laufzeit:	2012 - 2014
Zuwendungssumme:	€ 747.650,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

Ausgangssituation:

Erstmals wurde im Jahr 2006 das Vorkommen von Fettsäureestern des 3-Monochlorpropandiols (3-MCPD-FE) in raffinierten Fetten und Ölen beschrieben. Bedeutsam ist dieser Fund, da für das freie, nicht mit Fettsäuren veresterte 3-MCPD toxische und kanzerogene Wirkungen in Langzeitstudien an Ratten gezeigt werden konnten. Daher wurde vom Wissenschaftlichen Lebensmittelausschuss der EU-Kommission für diese Substanz eine tolerierbare tägliche Aufnahmemenge von 2 µg/kg Körpergewicht 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. Freies Glycidol hat Erbgut verändernde und kanzerogene Eigenschaften und wurde daher als „probably carcinogenic to humans“ (Gruppe 2A) eingestuft. Es gilt das ALARA-Prinzip („As Low As Reasonably Achievable“). Das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) geht davon aus, dass die Ester im menschlichen Körper zu

100 % zu freiem 3-MCPD bzw. Glycidol gespalten werden und somit die Bewertungen für die freien Verbindungen übernommen werden müssen. Diese Sicht wird auch von der European Food Safety Authority (EFSA) geteilt und wurde durch neuere Untersuchungen bestätigt.

Im Rahmen des IGF-Vorhabens AiF 16004 BG wurden bereits umfangreiche technologische und analytische Untersuchungen zur Bildung von 3-MCPD-FE und G-FE durchgeführt, mögliche Minimierungsansätze erarbeitet sowie eine direkte Analysenmethode für die Bestimmung einzelner G-FE entwickelt. Die Verringerung der Gehalte an diesen Substanzen ist an unterschiedlichen Punkten der Prozesskette möglich:

- durch Reduzierung oder Vermeidung der Präkursoren im Rohmaterial vor der Verarbeitung und Auswahl geeigneter Ausgangsmaterialien für Öle bzw. Fette,
- durch Veränderung der Raffinationsbedingungen sowie
- durch nachträgliche Reduzierung durch geeignete Adsorbentien.

Es wurde aber auch deutlich, dass es nicht ausreicht, die Raffinationsparameter im bestehenden Prozess zu optimieren, da mit dieser Strategie die 3-MCPD-FE und G-FE nur ungenügend reduziert werden. Vielmehr wurde gezeigt, dass durch die Einführung weiterführender Raffinationsschritte, wie Waschen des Rohöls vor der Raffination, Zusatz von Hilfsstoffen während der Desodorierung, oder aber durch die Einführung der zweistufigen Desodorierung bzw. Kurzwegdestillation eine deutliche Reduzierung erreicht werden konnte. Bezüglich der nachträglichen Entfernung der G-FE aus den raffinierten Produkten konnten geeignete Adsorbentien ermittelt und der Einfluss der Behandlungsbedingungen in einem Batchprozess bestimmt werden. Zudem existieren Hinweise auf Reaktionen der G-FE an den Feststoffoberflächen.

Eine kurzfristige Umsetzung dieser vielversprechenden Ansätze, die im Labormaßstab erarbeitet und getestet worden waren, in die großtechnische Praxis war jedoch unmittelbar nach Abschluss dieses ersten IGF-Vorhabens noch nicht möglich. Es waren weiterführende Arbeiten nötig, um die erfolgsversprechenden Minimierungsansätze aus dem Labor bis zur großtechnischen Anwendung zu bringen. Das betraf die Verifizierung und Optimierung dieser Ansätze im kleintechnischen Maßstab, die

Ermittlung geeigneter Parameter für das Scale-up, aber auch die Weiterentwicklung der Analytik und die Gewinnung neuer Erkenntnisse zum Bildungsweg.

Ziel des vorliegenden Forschungsvorhabens war es daher, die im Vorläuferprojekt identifizierten Ansätze zur Reduzierung von 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen während der Raffination und zur Entfernung gebildeter Ester nach der Raffination durch weiterführende Arbeiten zu vertiefen.

Forschungsergebnis:

Entsprechend der Zielstellung des Vorhabens lag der Schwerpunkt der Untersuchungen der Forschungsstellen (FS) 1, 2 und 4 in der Übertragbarkeit der im Vorgängerprojekt erarbeiteten Minimierungsmaßnahmen für die 3-MCPD-FE und G-FE vor, während oder nach der Raffination von Speiseölen in den industriellen Maßstab.

Während die detaillierteren Untersuchungen von FS 1 und FS 2 zur Rolle des Waschens des Rohöls vor der Raffination nicht die im Vorgängerprojekt geweckten Erwartungen bestätigten, wurden Zugaben bestimmter chemischer Substanzen bei der Desodorierung entwickelt, die eine signifikante Reduzierung beider Stoffgruppen bei gleichwertiger Qualität des Palmöls ermöglichen. Eine zweistufige Desodorierung mit unterschiedlichen Temperaturen konnte ebenfalls zu einer erheblichen Reduzierung der unerwünschten Verbindungen im Öl beitragen. Allerdings zeigten sich hier Zielkonflikte bezüglich der Qualität des erhaltenen Öls. Je nach Reihenfolge der Desodorierungsschritte wurden bestimmte Qualitätseinbußen bei einem auf diese Weise raffinierten Öl beobachtet, so dass eine Optimierung für die jeweilige Anwendung erforderlich ist. Die Kurzwegdestillation ergibt ein rotes Palmöl, das nur Spuren von 3-MCPD-FE und G-FE enthält. Durch eine nachfolgende Dämpfung bei max. 180 °C kann ein Öl mit einer einwandfreien sensorischen Qualität und sehr geringen Gehalten der Ester erhalten werden. Bezüglich des Einflusses der Rohware auf die Bildung der Ester bei der Raffination wurde bestätigt, dass die durch geeignete Ernteverfahren beeinflussbaren Gehalte an Partialglyceriden, z.B. Diglyceride, so gering wie möglich sein sollten, um hieraus ein raffiniertes Öl mit niedrigen Estergehalten herstellen zu können.

Im Rahmen der Arbeiten der FS 4 wurde ein Scale-up der nachträglichen Behandlung von Palmöl mit einem Zeolith als Adsorptionsmittel durchgeführt. Dazu wurden Gleichgewichtsdaten und kinetische Parameter ermittelt, die den Prozess geometrieunabhängig beschreiben. Mit diesen Parametern wurden anschließend großtechnische Anwendungen der Behandlung modelliert. Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeiten war die Umsetzung in ein kontinuierliches Verfahren. Dazu wurden Druckverluste mit Modellsubstanzen gemessen und nachfolgend für reale Prozesse mit Palmöl berechnet. Da ein solches kontinuierliches Verfahren nur mit granuliertem Zeolith realisierbar ist, wurde dieses in einer kleintechnischen Versuchsanlage getestet. Durch die Granulierung wird allerdings die Oberfläche für den Kontakt mit dem Öl erheblich verkleinert, was auch zu einer verringerten Reduktionswirkung von nur noch max. 15 % für die Summe der Gehalte an 3-MCPD-FE und GI-FE führte.

Im Fokus der Arbeiten der FS 3 stand – ergänzend zur direkten Quantifizierungsmethode der G-FE aus dem Vorgängerprojekt – die Entwicklung einer direkten Quantifizierungsmethode zur Bestimmung einzelner 2- und 3-MCPD-Mono- und Di-FE, die zur Gewinnung verlässlicher Daten zur Aufklärung des Bildungsmechanismus sowie zur Etablierung weiterer Minimierungsmaßnahmen von Bedeutung ist. Des Weiteren wurden Untersuchungen an Modellsystemen durchgeführt, die zu neuen Erkenntnissen über die Entstehung, die Reaktivität und die Stabilität der Ester bei unterschiedlichen Bedingungen und in verschiedenen Matrizes führten. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur enzymatischen Stabilität der Ester verdeutlichten eine hohe Abhängigkeit von der Matrix (z. B. Wasser, Öl), während die Menge an Lipase und die Art des Öls keine Rolle für die enzymatische Stabilität spielten. Die thermische Zersetzung von MCPD- und G-FE führte nicht zu freiem MCPD und Glycidol, sondern zu anderen, in dieser Studie nicht näher analysierten Produkten. Eine Adduktbildung mit Cystein als möglichem Reaktanten konnte nur für freies Glycidol beobachtet werden, während für 3-MCPD kaum und für die entsprechenden 3-MCPD- und G-FE keine Reaktionsprodukte beobachtet wurden.

Wirtschaftliche Bedeutung:

In Deutschland wird Speiseöl für den menschlichen Verzehr in einem Umfang von ca. 3 Mio. t pro Jahr durch ca. 20 Saatverarbeitungs- und Raffinationsbetriebe, die meisten davon kleine und mittelständische Unternehmen (KMU), hergestellt. Von diesen 3 Mio. t werden mindestens 95 % einer Refinerie unterzogen, um die erforderliche Qualität zu erhalten. Hinzukommen noch kleinere, sogenannte dezentrale Anlagen, die in dieser Aufstellung noch nicht enthalten sind. Alle diese Unternehmen sind mehr oder weniger direkt von der Problematik der Bildung der 3-MCPD-FE und G-FE betroffen, da sie aufgefordert sind, diese Gehalte in ihren Produkten signifikant und nachhaltig zu senken. Darüber hinaus ist dieser Bereich der Lebensmittelwirtschaft ein wichtiger Vorlieferant für eine Reihe von weiteren Unternehmen, wie z.B. die Hersteller von Margarine, Feinkost, Süßwaren und Kindernahrung, so dass auch diese Wirtschaftsbereiche von den Ergebnissen profitieren. Die Forschungsarbeiten zur Minimierung der Gehalte an den 3-MCPD-FE und G-FE basierten auf Ergebnissen aus dem Vorgängerprojekt im Labormaßstab, die überprüft und im größeren Maßstab bestätigt werden sollten.

Im Rahmen der Arbeiten von FS 1 und FS 2 wurden verschiedene Ansatzpunkte entwickelt, die für die betroffenen Unternehmen von hoher wirtschaftlicher Relevanz sind. Das gilt insbesondere für die Hersteller der Speiseöle. Dazu gehört die Zugabe von Hilfsstoffen zur Desodorierung. Hier konnte insbesondere beim Zusatz von Zitronensäure im kleintechnischen Maßstab ein positiver Effekt auf die Gehalte der Ester in den Ölen nach der Refinerie gezeigt werden. Auch eine zweistufige Desodorierung bei jeweils einer hohen und einer niedrigeren Temperatur mit angepassten Verweilzeiten zeigt Potential zur Minimierung, das auch für KMU interessant sein könnte. Allerdings ist hier noch eine Optimierung unter Berücksichtigung anlagen- und stoffspezifischer Parameter erforderlich, um letztendlich ein Öl in der gewohnten hohen Qualität (z.B. Stabilität) zu erhalten. Ähnliches gilt auch für die Kurzwegdestillation, mit der sehr geringe Estergehalte – allerdings unter Inkaufnahme eines rot gefärbten Palmöls – erreichbar sind. Hier muss geprüft werden, in welchen Produkten solche Öle eingesetzt werden können. Hinzukommt, dass die großtechnische Einführung der Kurzwegdestillation neue Investitionen für die Unternehmen bedeutet.

Die Ergebnisse bezüglich des Einflusses der Rohware haben nur eine mittelbare Bedeutung für die verarbeitende Wirtschaft. Hier kann lediglich der Kontakt zu den Lieferanten genutzt werden, um zu erreichen, dass die Ergebnisse des Projektes auch in den Anbauländern schrittweise umgesetzt werden.

Die Ergebnisse von FS 4 zur nachträglichen Reduzierung der Ester-Gehalte im raffinierten Palmöl wurden im Rahmen des Projektes so aufgearbeitet, dass sie bei entsprechender Nachfrage einfach umgesetzt werden können. Die Gleichgewichtswerte und kinetischen Parameter zur diskontinuierlichen Batchbehandlung des Öls mit Zeolith ermöglichen eine gesicherte Auslegung entsprechender Apparate und deren Betriebsweise auch im großtechnischen Maßstab. Damit ist insbesondere eine Reduzierung der Glycidyl-Fettsäureester möglich. Eine kontinuierliche Behandlung von raffiniertem Speiseöl mit einem granulierten Zeolith ermöglicht nur eine vergleichsweise geringe Reduzierung, so dass hier die Wirtschaftlichkeit der Umsetzung in jedem Einzelfall geprüft werden muss.

Die Ergebnisse der FS 3 zur Analytik der MCPD und GI-FE leisten einen Beitrag für eine sichere Bestimmung der Gehalte in den Ölen, so dass die Unternehmen mehr Sicherheit in der Bewertung ihrer Produkte erhalten. Methoden für eine direkte Bestimmung der Ester sind zudem für eine Risikobewertung von Bedeutung. Weiterhin wurden neue Erkenntnisse zur Reaktivität der Verbindungen und zur Rolle unterschiedlicher Präkursoren für die Bildung der Ester im Öl erarbeitet, die für entsprechende Minimierungsmaßnahmen relevant sind.

Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2014.
2. Matthäus, B. et al: Toolbox zur Minimierung von 3-MCPD-Fettsäureestern und Glycidyl-Fettsäureestern in Lebensmitteln. Bund für Lebensmittelrecht und Lebensmittelkunde e. V. (BLL), <https://www.bll.de/toolbox-minimierung-3-mcpd-glycidyl> (2016).
3. Pudel, F., Benecke, P., Vosmann, K. und Matthäus, B.: 3-MCPD- and glycidyl esters can be mitigated in vegetable oils by use of short path distillation. *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* 118, 396-405 (2016).

4. Matthäus, B, Vosmann, K., Weitkamp, P., Grundmann, D. und Kersting, H.-J.: Degradation of glycidyl esters in RDB palm oil as a function of storage conditions. *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* 118, 418-424 (2016).
5. Matthäus, B. und Pudel, F.: Approaches to mitigating esters of both 3-MCPD and glycidol. *Inform.* 25, 652-654, 672 (2014).
6. Thüerer, A. und Granvogl, M.: Direct detection techniques for glycidyl esters. In: *Proc. Cont. Edible Oils: MCPD and Glycidyl Esters* (ed. Mac-Mahon, S.), Urbana, AOCS Press, 91-120 (2014).
7. Freudenstein, A., Weking, J. und Matthäus, B.: Influence of precursors on the formation of 3-MCPD and glycidyl esters in a model oil under simulated deodorization conditions. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 115, 286-294 (2013).
8. 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 Bak.* 1, 12-15 (2012).
9. Granvogl, M. und Schieberle, P.: Quantitation of glycidyl esters via stable isotope dilution assays. *Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, Jahresbericht 2010*, ISBN 978-3-938896-35-8, 76-79 (2010).

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
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:

