

Minimierung von Mineralölbestandteilen in Speiseölen

Forschungsstelle(n):

Max-Rubner-Institut (MRI)
Bundesforschungsinstitut für Ernährung und Lebensmittel
Institut für Sicherheit und Qualität bei Getreide, Detmold
Prof. Dr. Bertrand Matthäus/Dr. Ludger Brühl

Deutsches Institut für Lebensmitteltechnik e.V. (DIL), Quakenbrück
Dr. Volker Heinz/Dr. Dana Middendorf

Julius-Kühn-Institut (JKI)
Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen
Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde, Braunschweig
Prof. Dr. Jörg Michael Greef/Dr. Gerhard Rühl

Industriegruppen:

Lebensmittelverband Deutschland e.V., Berlin
Bundesverbandes der Dt. Süßwarenindustrie e. V. (BDSI), Köln
Bundesverband Dezentraler Ölmühlen und Pflanzenöltechnik e.V.
(BDOel), Denkendorf
Bundesverband der Agrargewerblichen Wirtschaft e.V. (BVA),
Berlin
Deutscher Bauernverband e.V., Berlin
Deutscher Raiffeisenverband e. V., Berlin
Fachverband der Gewürzindustrie e.V., Bonn
Kulinaria Deutschland e.V., Bonn
Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e.V. (UFOP), Berlin
Verband der ölsaatenverarbeitenden Industrie e.V. (OVID), Berlin

Projektkoordinator: Gerhard Brankatschk
Verband der ölsaatenverarbeitenden Industrie
e.V. (OVID), Berlin

Laufzeit:

2017 - 2020

Zuwendungssumme:

€ 580.610,--
(Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

Ausgangssituation:

Durch die umfangreiche Nutzung von Erdöl und daraus hergestellten Produkten ergeben sich zahlreiche Eintragsquellen für Mineralölprodukte oder deren Abbauprodukte in Lebensmittel. Neben besonders gereinigten Produkten, die für den direkten Einsatz in Lebensmitteln bestimmt sind, findet man auch ungewollte Kontaminationen mit technischen Ölen oder Einträge aus der Umwelt. Mineralölbestandteile (MOH) werden in die Gruppe der gesättigten Mineralölbestandteile (Mineral Oil Saturated Hydrocarbons (MOSH)) und die Gruppe der ungesättigten Mineralölbestandteile (Mineral Oil Aromatic Hydrocarbons (MOAH)) unterteilt. Zu den MOAH zählen auch

die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK).

Mineralölbestandteile in Lebensmitteln werden mit der Nahrung aufgenommen und Teile der MOSH-Fraktion mit Kettenlängen zwischen C₁₆ bis C₃₅ im Körper angereichert. So sammeln sich Mengen von 1 bis 10 g im Körper an, mengenmäßig der höchste bisher nachgewiesene Anteil von Kontaminanten im Körper. Die Einflüsse der Mineralölbestandteile auf den menschlichen Körper sind bisher nur unzureichend erforscht und toxikologisch bewertet. MOSH mit einer Kettenlänge von weniger als 16 Kohlenstoffatomen werden zwar aufgenommen, aber im Körper nicht akkumuliert, während

MOSH mit mehr als 35 Kohlenstoffatomen mit steigender Kettenlänge vom Körper immer weniger resorbiert werden. Deutlich kritischer werden MOAH gesehen, da vermutet wird, dass für einzelne Verbindungen dieser Gruppe, analog zu einigen Verbindungen der PAK, eine kanzerogene Wirkung angenommen werden kann. Analytisch kann zurzeit noch nicht zwischen den risikoreichen und den risikolosen Verbindungen unterschieden werden, so dass ein risikobasierter Verbraucherschutz noch nicht gewährleistet ist.

In Speiseölen sind MOH häufig auf einem wesentlich höheren Niveau nachzuweisen als in anderen Lebensmitteln. Ihre Eintragswege sind bisher erst wenig untersucht worden. Hinzu kommt, dass MOH durch die Rückstände der unvollständigen Verbrennung fossiler Energieträger, wie Motorabgase und Rußpartikel, auch in der Luft zu finden sind. Diese können insbesondere durch die lipophilen Wachsflächen von Ölsaaten (z. B. von Sonnenblumenkernen) aufgenommen und angereichert werden und gehen dann beim Ölgewinnungsprozess in das Öl über. Da sich die Eintragsquellen nach heutigem Kenntnisstand über die gesamte Herstellungskette verteilen, ist eine systematische Untersuchung dieser Eintragungswege und deren Beiträge zur Gesamtbelastung von Speiseölen mit MOH notwendig, um entsprechende Minimierungsmöglichkeiten zu erarbeiten und umzusetzen.

Darüber hinaus stellt die Minimierung von MOH in Lebensmitteln die Hersteller vor große Herausforderungen. Ergebnisse aus unterschiedlichen Laboratorien sind vielfach schlecht vergleichbar, so dass eine verlässliche Basis für wichtige Entscheidungen fehlt. Die aktuelle validierte Analysenmethode CEN 16995:2017 ist nur bis zu einer Konzentration von 10 mg/kg mit ausreichender Genauigkeit und Vergleichbarkeit einsetzbar.

Ziel des Forschungsvorhabens war es vor diesem Hintergrund, die wichtigsten Eintragsquellen für MOH in der Produktionskette zu identifizieren, deren Bedeutung zu bewerten und effiziente Möglichkeiten zur Minimierung abzuleiten. Dazu wurde auch eine verbesserte Analytik dieser Verbindungen benötigt, um kleine Eintragsmengen bei Stufenkontrollen sicher zu erfassen.

Forschungsergebnis:

Im Rahmen des Vorhabens wurden Prüfmuster hergestellt und mit 12 weiteren erfahrenen Labo-

ratorien mehrere Laborvergleichsuntersuchungen durchgeführt. Die besten Methoden und die Erfahrungen der Gruppe waren Grundlage zur weiteren Methodenoptimierung. Die Aufkonzentrierung der Analyten wurde erhöht, die Epoxydierung durch Veränderung verschiedenster Parameter überprüft und optimiert sowie viele weitere Änderungen vorgenommen. Die verbesserte Methode konnte zur deutschen Normung beim Gemeinschaftsausschuss von DIN und DGF, dem GA-Fett, eingebracht und in einem nach ISO-Norm statistisch ausgewerteten Ringversuch erfolgreich validiert werden. Die so erhaltenen Präzisionsdaten erlauben eine Empfehlung dieser Methode bis zu einem Konzentrationsbereich von 1 mg/kg. Dies stellt eine deutliche Verbesserung der Vergleichbarkeit für die Ergebnisse dar. Die Methode wurde daraufhin auf Europäischer Ebene in der entsprechenden CEN-Arbeitsgruppe für eine weitere Validierung angenommen und findet zurzeit in einem Ringversuch mit 40 Laboratorien weltweit Anwendung.

Zur besseren Rückverfolgung von Kontaminationen wurden gängige Schmier- und Hilfsstoffe, die Verwendung in der Lebensmittelproduktion finden, sowie technische Produkte für die weitere Charakterisierung gesammelt. Die Proben wurden zunächst mit einer gaschromatographischen Methode auf den Siedebereich, Maxima und ggf. besondere Verteilungsmuster untersucht. In einem folgenden Schritt konnten interessante Proben mit Hilfe der umfassenden GCxGC-MS-Technik weiter durch die Untersuchung der nachweisbaren Substanzklassen charakterisiert werden.

Zur Untersuchung des Beitrages der Eintragsquellen wurden verschiedenste Proben aus der gesamten Herstellungskette vermessen. Auch wenn die Daten keine repräsentative Aussage für die gesamte deutsche Ölsaatenproduktion zulassen, zeigen sie doch, dass die landwirtschaftlichen Produktionsverfahren von Raps, Sonnenblume und Lein, einschließlich Lagerung und Transport, in Deutschland frei bzw. mit nur geringen Mengen von MOSH- und MOAH-Einträgen erfolgen kann. Auch bei der Applizierung MOH-haltiger Pflanzenschutzmittel, die z.T. zur Anwendung kommen, konnte keine Translokation in das Saatgut nachgewiesen werden. Lediglich in Importware von Sonnenblumensaat wurden in einigen Proben erhöhte MOSH- und MOAH-Gehalte nachgewiesen. Mit hoher Wahrscheinlichkeit sind diese Kontaminationen im Rahmen von Transport-, Lagerungs- und Umschlagsprozessen entstanden.

Es zeigte sich, dass beim Raps auf den Schoten erheblich höhere Gehalte von MOH gefunden wurden als in den Saaten, die bis zur Reife in den Schoten geschützt sind. Deshalb hat die Saatreinigung eine große Bedeutung bei der Minimierung der MOH. Die Verwendung von Kunststoff im Verarbeitungsweg führt zum Eintrag von Monomeren (z.B. Polyethylen und Polypropylen – Monomere und Oligomere), die als POSH die gemessenen Gehalte an MOH beeinflussen können. Des Weiteren wurden Proben von Extraktionslösemitteln aus der Saatextraktion untersucht. Hier zeigte sich ein deutlicher Eintrag von MOH durch kommerziell erhältliche Extraktionsmittel, die in einem Kreislaufsystem zur Extraktion dienen und anschließend durch Destillation wieder zurückgewonnen werden. Zur Minimierung des Austrags von Extraktionsmitteln in die Umwelt müssen große Raffinerien auch aus der Abluft noch restliches Extraktionsmittel wiedergewinnen. Dabei wird die Abluft im Gegenstrom in einer Füllkörperkolonne einem Weißöl entgegengeleitet. Dieses absorbiert Extraktionsmittel aus der Abluft. Anschließend wird das Extraktionsmittel zur Regenerierung des Weißöles wieder abdestilliert und in den Kreislauf zurückgeführt. Deshalb weist Extraktionsmittel aus dem Kreislauf auch Rückstände des Weißöles auf, die bei weiterer Extraktion in das Produkt gelangen.

Die Pressung von geschälter und ungeschälter Raps- und Sonnenblumensaat wurde mit und ohne Zusatz von MOH durchgeführt, um den Verbleib der Kontamination bei der Ölgewinnung zu untersuchen. Beim Pressen kann es zu Einträgen durch undichte Ölpresen kommen. In den Pressen muss ggf. das Lager der Antriebswelle vom Inneren des Pressenraumes ausreichend abgeschirmt werden. Der Verbleib der zugesetzten MOH wurde bilanziert und belegt die hohe Affinität der MOH zum Öl. Eine Schälung der Saaten konnte in den Versuchen den MOH-Gehalt signifikant senken.

Die aus den Versuchen der Ölgewinnung erhaltenen dotierten und undotierten Press- und Extraktionsöle wurden im Pilotmaßstab raffiniert und die MOH-Gehalte in jeder Prozessstufe bestimmt. Die so erhaltenen Daten zeigten, dass bis auf den Prozessschritt der Desodorierung keine signifikante Veränderung des Gehaltes an MOH auftritt.

Die Behandlung von Speiseöl mit MOH-Zusatz mit verschiedenen Adsorptionsmaterialien (Silikate, Zeolithe und Aktivkohlen), wobei die Prozessführung (Behandlungstemperatur, -dauer

und Umgebungsdruck) variiert wurden, konnte keine signifikante Reduktion an MOH in behandeltem Öl erzielen. Grund hierfür scheint die Alkylierung der meisten Verbindungen zu sein. Mittels Einsatz der GCxGC-MS-Technik konnte hier in den Fraktionen der MOAH eine schlechtere Reduktion mit steigendem Grad der Alkylierung selbst durch Behandlung mit Aktivkohle nachgewiesen werden. Das liegt an der Steigerung der Fettlöslichkeit der MOAH-Verbindungen durch die Alkylierung. Auch eine Reduktion einzelner Substanzklassen der MOSH-Fraktion ließ sich aufgrund der geringen Polaritätsunterschiede dieser Verbindungen in Speiseöl nicht erzielen.

Versuche zur kontrollierten Auskristallisation von Wachsen beim Sonnenblumenöl (Winterisierung) zeigten ebenfalls keine signifikante Reduktion an MOSH bzw. MOAH. Native Sonnenblumenöle mit MOH-Zusatz sowie Öle mit Zusatz von verschiedenen Wachsen wurden einbezogen. Gründe für die unzureichende Reduktion können auch hier die geringen Polaritätsunterschiede dieser Stoffklassen sowie ein zu geringes Adsorptionsvermögen an Wachsoberflächen sein.

Die Reduktion an MOH durch Desodorierung wies das größte Potential auf. Bei dem in den Versuchsreihen eingesetzten Mineralölprodukt konnten bis zu 97 % der ursprünglichen MOH entfernt werden. Die Desodorierungstemperatur war hier der wesentliche Faktor, ohne dass die Haltezeit vernachlässigt werden kann. Der Austrag von MOH ist durch dessen Siedebereich limitiert. So kann der Austrag bei kurzkettenigen Verbindungen vollständiger bzw. bei langkettigen Verbindungen unvollständiger gelingen. Versuche zum Einfluss der Stripp-Dampfmenge auf den Austrag an MOH lieferten keine eindeutigen Ergebnisse. Sowohl mit einstufiger als auch mit zweistufiger Desodorierung konnten vergleichbare Ergebnisse erzielt werden. Aus Gründen der Produktsicherheit wurde neben dem Austrag an Mineralöl parallel auch die Bildung von trans-Fettsäuren, 2-, 3-MCPD-Estern und Glycidylestern unter den gegebenen Prozessbedingungen untersucht und optimale Parameter im Spannungsfeld zwischen bestmöglicher Reduktion der MOH und Vermeidung von neuen Prozesskontaminanten ermittelt. Zwischen einstufiger und zweistufiger Desodorierung konnte kein klarer Favorit bestimmt werden, da sich je nach Einstellung der Prozessparameter vergleichbar gute Ergebnisse erzielen ließen.

Wirtschaftliche Bedeutung:

Die Ergebnisse liefern einen wichtigen Beitrag für die Verbesserung der Sicherheit raffinierter sowie nativer, kaltgepresster Speiseöle. Dadurch wird sowohl der Absatz dieser Produkte im In- und Ausland sowie im Bereich der weiterverarbeitenden Industrie verbessert als auch deren Akzeptanz bei den Verbrauchern erhöht.

In Deutschland wird Speiseöl in 19 Saatverarbeitungs- und Raffinationsbetrieben sowie in mehr als 60 kleineren, sog. dezentralen Anlagen hergestellt. Die Verarbeitungskapazität beträgt insgesamt mehr als 13 Mio. t Ölsaaten und 2 Mio. t Pflanzenölraffination. Der Jahresumsatz der Öl- und Fettproduktion liegt bei etwa 3 Mrd. €. Raps ist mit einer Erntekapazität von etwa 3 Mio. t Rapssaaten, die wichtigste Ölfrucht in Deutschland; der größte Teil dieser Menge wird auch in Deutschland verarbeitet.

Kleine und mittlere Hersteller von kaltgepressten Speiseölen sind in besonderer Weise von der MOH-Problematik betroffen, da sie keine Möglichkeit haben, eventuell vorhandene MOH-Gehalte im Rahmen einer Raffination zu minimieren und sind mehr als andere Hersteller auf eine Minimierung der MOH bereits zu Beginn der Herstellungskette angewiesen.

Produkte aus den Ölmühlen sind in Form von Öl und Lecithin etc. in etwa 80 % der Produkte des täglichen Bedarfs enthalten, so dass die Ergebnisse für eine Vielzahl von nachgelagerten Branchen der Lebensmittelindustrie von wirtschaftlicher Relevanz sind.

Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2020.
2. Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen, C-VI 22 (20), Mineralölbestandteile, gesättigte Kohlenwasserstoffe (MOSH) und aromatische Kohlenwasserstoffe (MOAH) mit online gekoppelter LC-GC-FID-Methode für niedrige Bestimmungsgrenzen. 26. Aktualisierung 2020, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart. (2020).

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 741-303
Fax: +49 5231 741-200
E-Mail: bertrand.matthaeus@mri.bund.de

Deutsches Institut für Lebensmitteltechnik e.V. (DIL)
Prof.-von-Klitzing-Straße 7, 49610 Quakenbrück
Tel.: +49 5431 183-232
Fax: +49 5431 183-200
E-Mail: v.heinz@dil-ev.de

Julius-Kühn-Institut (JKI) Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen
Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde
Bundesallee 50, 38116 Braunschweig
Tel.: +49 531 596-2102
Fax: +49 531 596-2199
E-Mail: joerg-michael.greef@julius-kuehn.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

... 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.