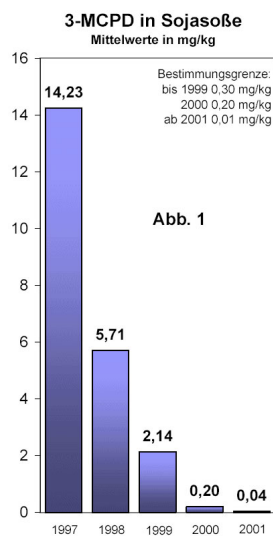


1 Einleitung

3-Chlor-1,2-propandiol (3-MCPD) entsteht bei der Verarbeitung von Lebensmitteln aus natürlichen Inhaltsstoffen. Dies ist zum einen bei der Herstellung von Sojasoße oder hydrolysiertem Pflanzenprotein (HVP) der Fall. Während der sauren Hydrolyse von Pflanzeneiweiß, die häufig mit Salzsäure durchgeführt wird, reagieren im pflanzlichen Ausgangsmaterial enthaltene Lipidreste nach Abspaltung von Fettsäuren und anschließender Reaktion des Glycerinrestes mit Chlorid zu 3-MCPD. Die Bildung von 3-MCPD ist jedoch auch möglich, wenn fett- und salzhaltige Matrices hohen Temperaturen ausgesetzt werden, z.B. beim Backen von Brot. Hier wird freies Glycerin durch Hochtemperaturhydrolyse aus Triglyceriden gebildet [1] und kann mit Chlorid reagieren.



3-MCPD wirkt im Tierversuch bei Ratten in hohen Dosen cancerogen, daneben wurde in vitro Genotoxizität festgestellt. Diese konnte in neueren Toxikologiestudien jedoch nicht in vivo bestätigt werden. Die beobachteten Tumore werden daher vermutlich durch ein von 3-MCPD verursachtes hormonelles Ungleichgewicht verursacht [1,3]. Basierend auf der früheren Einschätzung des Wissenschaftlichen Lebensmittelausschusses der Europäischen Kommission (SCF), die die in vitro Genotoxizität zugrundelegt und nach der 3-MCPD-Rückstände in Lebensmitteln nicht nachweisbar sein sollen, wurde in der VO (EG) 466/2001 (Kontaminanten-HöchstgehaltVO) ein Höchstgehalt von 20 µg/kg für Sojasoße und

3-MCPD – Untersuchungen in Lebensmitteln

Geschrieben von: Dr. Breitling-Utzmann

Samstag, den 13. April 2002 um 10:49 Uhr - Aktualisiert Mittwoch, den 29. Mai 2002 um 20:07 Uhr

hydrolysiertes Pflanzenprotein festgelegt (entspricht 50 µg/kg Trockenmasse) [2]. Aufgrund der aktuelleren Forschungsergebnisse, die eine nichtgenotoxische Cancerogenität nahe legen sowie in Anbetracht der Tatsache, dass 3-MCPD in höheren Dosen Fruchtbarkeitsstörungen bis hin zu Infertilität auslösen kann [4], empfiehlt das SCF inzwischen eine tolerierbare tägliche Aufnahme (Tolerable Daily Intake (TDI)) von 2 µg/kg Körpergewicht 3-MCPD [2]. Bei einer 70 kg schweren Person beträgt der TDI folglich 140 µg.

Der Gehalt von 3-MCPD in Sojasoßen und hydrolysiertem Pflanzenprotein (HVP) konnte in letzter Zeit durch technologische Maßnahmen entscheidend gesenkt werden (vgl. Abb. 1: am CVUAS untersuchte Sojasoßen). Jedoch entstehen auch bei der Verarbeitung anderer Lebensmittel nicht unbeträchtliche Mengen an 3-MCPD, z.B. beim Toasten von Brot. In den Erwägungsgründen zur Kontaminanten-HöchstgehaltVO werden die Mitgliedsstaaten aufgefordert, andere Lebensmittel als Sojasoße und HVP hinsichtlich ihrer Gehalte an 3-MCPD zu untersuchen, um zu klären ob für weitere Lebensmittel Höchstgehalte festgesetzt werden müssen [2].

2 Analytik

3-MCPD wird am CVUA Stuttgart mit einer validierten GC/MS-Methode, die auf einer § 35-Methode basiert (L 52.02-1; Bestimmung von 3-MCPD in Speisewürzen), identifiziert und quantifiziert.

Das zu untersuchende Lebensmittel wird mit 20 %iger NaCl-Lösung extrahiert (feste Proben) bzw. verdünnt (flüssige Proben). Vor der Extraktion wird deuteriertes 3-MCPD als Interner Standard zugefügt. Nach Derivatisierung des enthaltenen 3-MCPD mit Phenylborsäure (PBA) und Extraktion des gebildeten Reaktionsproduktes mit Hexan erfolgt die Identifizierung und Quantifizierung mit GC-MS.

Je nach Matrix liegt die Nachweisgrenze bei 3-10 µg/kg, die Bestimmungsgrenze bei 10-50 µg/kg (untere Grenze Sojasoße, obere Grenze Backwaren).

Versuche, 3-MCPD ohne vorherige Derivatisierung direkt aus einem wässrigen Probenextrakt mit Hilfe der LC/MS-Technik zu bestimmen, waren leider wenig erfolgreich. 3-MCPD lässt sich bei der LC/MS-Analyse nur schwer ionisieren, es konnte keine ausreichende Empfindlichkeit erreicht werden.

3-MCPD – Untersuchungen in Lebensmitteln

Geschrieben von: Dr. Breitling-Utzmann

Samstag, den 13. April 2002 um 10:49 Uhr - Aktualisiert Mittwoch, den 29. Mai 2002 um 20:07 Uhr

3 Untersuchte Proben und Untersuchungsergebnisse

3.1 Amtliche Proben

Insgesamt wurden seit Juli 2002 149 Proben aus der amtlichen Lebensmittelüberwachung auf ihren Gehalt an 3-MCPD untersucht. Dies waren im Wesentlichen Backwaren, Knabbererzeugnisse, asiatische Fertiggerichte mit Würzsoße sowie Malzprodukte. Der Schwerpunkt lag bei den Backwaren. Wie in Abb. 2 zu sehen ist, konnten bei der überwiegenden Zahl von Proben (103 oder 69 %) Gehalte $< 50 \mu\text{g}/\text{kg}$ festgestellt werden. 26 (17 %) Proben wiesen 3-MCPD-Gehalte zwischen 50 und $100 \mu\text{g}/\text{kg}$ auf, 17 (11 %) Proben Gehalte zwischen 100 und $400 \mu\text{g}/\text{kg}$. Die größten Mengen 3-MCPD konnten in den Krusten dreier Holzofenbrote nachgewiesen werden (430 , 418 und $437 \mu\text{g}/\text{kg}$).

3-Chlor-1,2-propandiol in Lebensmitteln

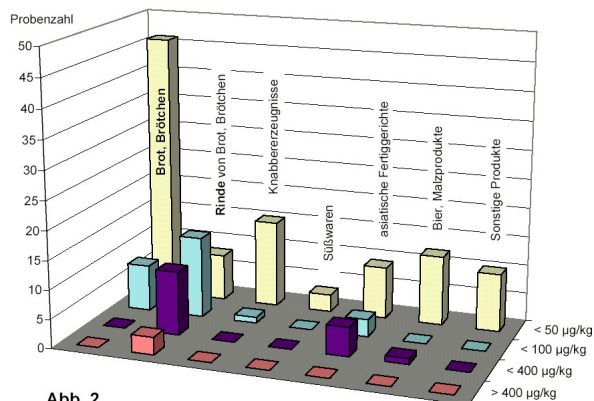


Abb. 2

3.1.1 Brot

Die höchsten Mengen an 3-MCPD bei Broten konnten in deren Krusten festgestellt werden, sie lagen z.T. über $400 \mu\text{g}/\text{kg}$ (siehe oben). Dies lässt sich dadurch erklären, dass in dieser Region beim Backvorgang naturgemäß die höchsten Temperaturen herrschen und somit die Thermolyse von Triglyceriden gefördert wird. Auffällig war eine starke Korrelation des Gehaltes an 3-MCPD mit dem Bräunungsgrad der Kruste. Abb. 3 gibt beispielhaft die 3-MCPD-Gehalte in der Kruste italienischer Weißbrote wieder. Die Reihenfolge der Brote von links nach rechts ergibt sich aus der Anordnung nach visuellem Bräunungsgrad. Als "Faustregel" könnte man daher angeben: "Je dunkler die Brotkruste, um so mehr 3-MCPD ist enthalten".

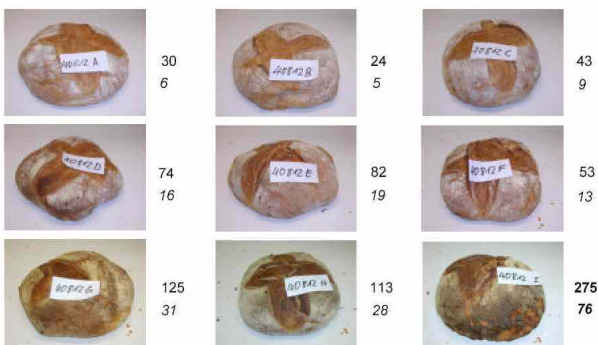
3-MCPD – Untersuchungen in Lebensmitteln

Geschrieben von: Dr. Breitling-Utzmann

Samstag, den 13. April 2002 um 10:49 Uhr - Aktualisiert Mittwoch, den 29. Mai 2002 um 20:07 Uhr

3-MCPD in Italienischem Weißbrot

Abb. 3



3-MCPD in Toastbrot

Abb. 4

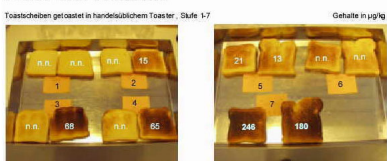
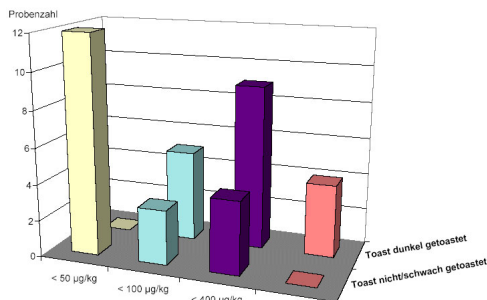


Abb. 6

3-MCPD-Bildung in Toastbrot



5 Vorläufiges Fazit

3-MCPD kommt in Brotkrusten sowie in dunkler gebräuntem Toast in nicht unbeträchtlichen Mengen vor. Verglichen mit Acrylamid sind die Gehalte in Lebensmitteln nach den bisherigen Untersuchungen jedoch wesentlich geringer. Darüber hinaus hat 3-MCPD nach den bislang veröffentlichten toxikologischen Studien bei weitem nicht dessen gesundheitliche Relevanz. Nichtsdestotrotz handelt es sich dabei um eine Substanz mit unerwünschten toxikologischen Eigenschaften, deren Aufnahme nach Möglichkeit vermieden werden sollte, zumal niedrige Gehalte durch geeignete Herstellungsweisen erreicht werden können. Die vom SCF empfohlene tolerierbare tägliche Aufnahme von 2 µg 3-MCPD pro kg Körpergewicht wird zwar meist erst beim Verzehr einer großen Menge eines bestimmten Lebensmittel überschritten, jedoch ist es in vielen Lebensmitteln zumindest in geringen Mengen vorhanden. Auf diese Weise summiert sich die Aufnahme von 3-MCPD durch den Verzehr vieler verschiedener Lebensmittel über den Tag hinweg.

Weiterhin muss beachtet werden, dass 3-MCPD auch mit anderen Lebensmittelinhaltsstoffen reagiert, z.B. mit Alkoholen, Säuren oder Aldehyden. Entsprechende Reaktionsprodukte wurden bereits in HVP gefunden [1]. Da mit den üblichen Analysemethoden lediglich freies 3-MCPD erfasst wird, lässt sich noch nicht abschätzen, wie viel ursprünglich entstandenes 3-MCPD

durch andere Inhaltsstoffe gebunden wird und ob diese Reaktionsprodukte toxikologisch relevante Eigenschaften haben.

6 Rechtliche Beurteilung

In der VO (EG) 466/2001 (Kontaminanten-HöchstgehaltVO) wurde bislang lediglich ein Höchstgehalt von 20 µg/kg (50 µg/kg Trockenmasse) für Sojasoße und hydrolysiertes Pflanzenprotein (HVP) festgelegt (siehe Kapitel 1).

Bei den bislang überprüften Lebensmitteln fielen neben Backwaren vor allem Würzsoßen von asiatischen Fertiggerichten hinsichtlich ihres 3-MCPD-Gehaltes auf, auch wenn laut Zutatenverzeichnis keine Sojasoße oder HVP enthalten war. Die Höchstmenge von 50 µg/kg Trockenmasse sollte daher auf alle Würzsoßen ausgedehnt werden.

In Anbetracht der toxikologischen Bedeutung von 3-MCPD sowie der Tatsache, dass es sich bei Brot um ein Grundnahrungsmittel handelt, wird auch für Backwaren eine Höchstmengenregelung für notwendig gehalten. In den analysierten Brotkrusten wurden am häufigsten Werte zwischen 100 und 200 µg/kg gemessen. Nur sehr dunkle Krusten erreichten 3-MCPD-Gehalte bis über 400 µg/kg.

Aufgrund des Minimierungsgebots sind Kontaminanten auf so niedrige Werte zu begrenzen, wie sie durch sachgerechte Herstellung sinnvoll erreicht werden können (Art. 2 Abs. 2 VO (EWG) 315/93). Die Hersteller werden daher aufgefordert, durch technologische Maßnahmen auf eine Erniedrigung des 3-MCPD-Gehaltes hinzuwirken. Wir schlagen für Brotkrusten eine Höchstmenge von 250 µg/kg 3-MCPD vor. Bei einem durchschnittlichen Anteil der Kruste von 20 % am Gesamtbrot entspräche dies einer Höchstmenge von 50 µg/kg 3-MCPD im Gesamtbrot.

Da in Toastbrot das 3-MCPD im Wesentlichen erst während der Zubereitung im Haushalt entsteht, sind in diesem Fall Empfehlungen an den Verbraucher angebracht, d.h. Toast nicht zu dunkel werden zu lassen und nicht zu viel Vollkorntoast zu verwenden. Würde z.B. dunkel gebräunter Vollkorntoast mit einem Gehalt von 550 µg/kg 3-MCPD verzehrt, wäre der TDI für einen 70 kg schweren Menschen bereits mit ca. 250 g Toast erreicht, ungeachtet anderer 3-MCPD-Quellen in der Nahrung. Bei der Entscheidung der Frage, ob ein Lebensmittel sicher ist oder nicht, sind nach Art. 14 Abs. 3b der VO (EG) 178/2002 auch die dem Verbraucher vermittelten Informationen zu berücksichtigen. Da es leicht möglich ist, den 3-MCPD-Gehalt in Toastbrot durch nicht zu starke Bräunung auf etwa 100 µg/kg zu beschränken, sollten die Hersteller zum Schutz des Verbrauchers Zubereitungshinweise - z.B. auch ein Foto mit einem Toast maximal zulässiger Bräune - an oder auf den Verpackungen anzubringen. Auch hier werden die Hersteller aufgefordert, durch geeignete technologische Maßnahmen Toastbrote herzustellen, die während der haushaltsüblichen Zubereitung nur vertretbare Mengen an

3-MCPD entwickeln.

Verbraucherempfehlung:

Als vorläufige Hilfestellung für den Verbraucher könnte die Empfehlung dienen, Toast relativ hell zuzubereiten (analog Pommes Frites), Vollkorntoast nur eingeschränkt zu verwenden und Brot mit dunkler Kruste nur gelegentlich zu verzehren.

7 Ausblick

Zur Zeit laufen Modellversuche zur Bildung von 3-MCPD mit Monoglyceriden, Triglyceriden und Kochsalz. Darüber hinaus sollten Untersuchungen intensiviert werden, in denen die Rolle von Feuchthaltemitteln (Glycerin) und Emulgatoren (Mono-, Diglyceride) bei der 3-MCPD-Bildung während der Brotherstellung und des Toastens näher beleuchtet wird.

Weiterhin sollten noch andere Produktgruppen untersucht werden, die sowohl Fett als auch Kochsalz enthalten und bei ihrer Verarbeitung höheren Temperaturen ausgesetzt werden, z.B. Pizza mit Käse und/oder Salami, panierte Schnitzel, oder Frikadellen.

8 Literatur

[1] Hamlet C. G. , Sadd P. A., Crews C., Velísek J., Baxter D. E., Occurrence of 3-chloropropane-1,2-diol (3-MCPD) and related compounds in foods: a review, Food Additives and Contaminants, 19 (2002) 619-631

[2] **VO (EG) Nr. 466/2001** zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln vom 8. März 2001 (ABl. Nr. L 77/1), geändert durch Verordnung (EG) Nr. 472/2002 der Kommission vom 12. März 2002 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 466/2001 zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte in Lebensmitteln (ABl. EG. L 75 / 18 vom 16. 03. 2002) + Berichtigung im ABl L 80/42 vom 23.3.2002

[3] Scientific Committee on Food, Opinion on 3-Monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD), adopted

3-MCPD – Untersuchungen in Lebensmitteln

Geschrieben von: Dr. Breitling-Utzmann

Samstag, den 13. April 2002 um 10:49 Uhr - Aktualisiert Mittwoch, den 29. Mai 2002 um 20:07 Uhr

on 30 May 2001, updating the SCF opinion of 1994, SCF/CS/CNTM/OTH/17 Final

[4] Henschler D. (Hrsg.), Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Lose-Blatt-Sammlung, VCH-Verlag

Dr. Breitling-Utzmann, Stuttgart