

## **Ergänzende Hinweise zu den DGF-Einheitmethoden C-VI 17 (10) und C-VI 18 (10) zur Bestimmung der 3-MCPD- und Glycidyl-Ester**

### **Analytik**

Die Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft e.V. hat zwei Einheitmethoden zur Bestimmung der 3-MCPD- und Glycidyl-Ester veröffentlicht:

Die evaluierte **DGF-Einheitmethode C-VI 17 (10)** beschreibt ein Verfahren zur Summenbestimmung von estergebundenem 3-Chlorpropan-1,2-diol (3-MCPD-Ester) und Glycidol (Glycidylester) in Fetten und Ölen mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie nach Spaltung der Ester mit methanolischem Natriummethylat und Derivatisierung mit Phenylboronsäure. Unter den gegebenen Verfahrensbedingungen wird Glycidol nahezu quantitativ in 3-MCPD umgewandelt und als solches bestimmt. Durch dieses Verfahren kann nicht ermittelt werden, welchen Anteil das aus Glycidol generierte 3-MCPD an dem Gesamtergebnis hat.

Die neue Methode C-VI 17 (10) entspricht dem Teil A der Methode C-III 18 (09) und enthält die entsprechenden Ringversuchsdaten eines internationalen Ringversuchs, den der GA Fett in 2010 organisiert hat. Die Verfahrenskenndaten dieser Methode erfüllen hinsichtlich der Bestimmung von 3-MCPD-Estern die einschlägigen Standards für Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit.

Die DGF-Einheitmethode C-III 18 (09) wurde zurückgezogen und soll nicht mehr verwendet bzw. zitiert werden.

Die **DGF-Einheitmethode C-VI 18 (10)** beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung von 3-MCPD-Fettsäureestern (gebundenes 3-MCPD), die zusammen mit eventuell ebenfalls auftretendem freien 3-MCPD nach einer alkalisch katalysierten Esterspaltung und Derivatisierung als Phenylboronsäurederivate des freien 3-MCPDs detektiert werden. Gleichzeitig dient die Methode der indirekten Bestimmung von Glycidylestern (gebundenes Glycidol) über ein Differenzverfahren, wobei vorausgesetzt wird, dass neben diesen Verbindungen keine weiteren Substanzen vorliegen, die ebenso in der Lage sind, bei Raumtemperatur mit anorganischem Chlorid zu 3-MCPD zu reagieren.

Zur Erläuterung wird noch darauf hingewiesen, dass es sich bei der DGF-Methode

- DGF C-VI 17 (10) um die sog. "**Weißhaar-Methode**"
- DGF C-VI 18 (10) um die sog. "**Kuhlmann-Methode**"

handelt.

Die erweiterte Messunsicherheit ist in einem Bereich von 20 % bis 40 % zu erwarten. Bei Differenzmethoden C-VI 18 (10) ist anzumerken, dass sich die Messunsicherheiten beider Verfahren (Teil A und Teil B) verstärken.

### **Alternative Analysenstrategie**

Grundlegendes Problem bei einer möglichen direkten Bestimmung von 3-MCPD- und Glycidyl-Estern ist die Quantifizierung von vielen unterschiedlichen Einzelsubstanzen (Kongenere), von denen bislang nur einige wenige als Standardsubstanz kommerziell erhältlich sind. Bei der massenspektrometrischen Bestimmung werden folglich nur die Verbindungen detektiert, die anhand von Referenzsubstanzen methodisch etabliert wurden.

Wegen der großen Anzahl an möglichen 3-MCPD-Estern und der unter den üblichen HPLC-Konditionen auftretenden Coelution von isomeren 2- und 3-MCPD-Fettsäureestern ist dieser methodische Ansatz zurzeit fraglich, ebenso im Hinblick auf die Vergleichbarkeit der von den Laboratorien generierten Messergebnisse, die fast ausschließlich die indirekten routinetauglichen Verfahren etabliert haben.

Im Hinblick auf die verfolgte Minimierungsstrategie dieser Prozesskontaminanten (Absenkung des Gesamtgehaltes) ist zu bewerten, ob ein Monitoring der Einzelverbindungen bei Anwendung der Direktbestimmung einen entscheidenden beurteilungsrelevanten Informationsgehalt liefert, der den entsprechenden methodischen Mehraufwand rechtfertigt.

### 3-MCPD- und Gycidyl-Ester in Fetten und Ölen

Alle untersuchten raffinierten Pflanzenöle enthielten 3-MCPD-Ester, in sehr unterschiedlichen, teilweise sehr hohen Gehalten. Die Gehalte an 3-MCPD-Estern liegen nach bisherigen Erkenntnissen bei raffinierten Fruchtölen im Vergleich zu den Werten von raffinierten Saatölen wesentlich höher. In allen bisher untersuchten nativen Pflanzenölen wurden i.d.R. keine 3-MCPD- bzw. Gycidyl-Ester nachgewiesen (< 0,15 mg/kg). Freies 3-MCPD und Gycidol sind in Fetten und Ölen nicht zu finden.

Nachfolgend sind verschiedene Fette und Öle aufgelistet, klassifiziert nach ihrem Potential 3-MCPD- und Gycidyl-Ester zu enthalten:

#### 3-MCPD

Niedriges Kontaminationspotential (in der Regel < 1,5 mg/kg)	Raffiniertes Rapsöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Erdnussöl, Kokosfett, Palmkernöl
Mittleres Kontaminationspotential (in der Regel < 3 mg/kg)	Raffiniertes Distelöl, Sesamöl, Maiskeimöl, Olivenöl, Baumwollsaatöl
Hohes Kontaminationspotential (in der Regel < 20 mg/kg)	Raffiniertes Walnussöl, Traubenkernöl, Haselnussöl, Oliventresteröl, Palmöl und Palmölfractionen, Fischöl

#### Glycidol

Niedriges Kontaminationspotential (in der Regel < 1,5 mg/kg)	Raffiniertes Rapsöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Erdnussöl, Distelöl, Sesamöl, Maiskeimöl, Fischöl
Mittleres Kontaminationspotential (in der Regel < 3 mg/kg)	Raffiniertes Kokosfett, Palmkernöl, Walnussöl, Traubenkernöl
Hohes Kontaminationspotential (in der Regel < 20 mg/kg)	Raffiniertes Palmöl und Palmölfractionen

### Toxikologie/Expositionsabschätzung

Vom wissenschaftlichen Expertengremium der EU (SCF) sowie von der Weltgesundheits- und der Welternährungsorganisation (WHO/FAO) wurde eine tolerierbare tägliche Aufnahmemenge (Tolerable Daily Intake, TDI) von zwei Mikrogramm (freiem) 3-MCPD je Kilogramm Körpergewicht für den Menschen abgeleitet. Für eine Person mit einem Körpergewicht von 60 kg resultiert dementsprechend eine tolerierbare tägliche Aufnahmemenge von 120 µg. Unter Zugrundelegung einer durchschnittlichen Verzehrsmenge an Fetten von 25 g/Tag (29 g/Tag bei Männern und 20 g/Tag bei Frauen; nationale Verzehrsstudie, BMELV<sup>1</sup>/MRI<sup>2</sup>, 2008) wäre dieser Wert ab einem 3-MCPD-Gehalt von ca. 5 mg/kg Fett erreicht. Diese Betrachtung bezieht sich allerdings ausschließlich auf 3-MCPD und dient nicht einer Risikoabschätzung bei gleichzeitiger Anwesenheit von gebundenem 2-MCPD und Gycidol. In einer neuen Bewertung hat die International Agency for Research on Cancer (IARC) freies 3-MCPD als mögliches Humankarzinogen (Gruppe 2B) eingestuft.

---

<sup>1</sup> Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz

<sup>2</sup> Max Rubner-Institut

Freies Glycidol ist nach EU Gefahrstoffkennzeichnung eine giftige Substanz, die unter anderem Krebs auslösen, die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen und irreversible Schäden verursachen kann<sup>3</sup>. Ob 3-MCPD-Ester oder Glycidylester toxisch sind, bzw. in welchem Umfang sich 3-MCPD und Glycidol nach dem Verzehr aus ihren gebundenen Formen lösen, kann noch nicht abschließend beurteilt werden. Aktuelle Untersuchungen zur Toxikologie und Bioverfügbarkeit beim Menschen sind zwar noch nicht abgeschlossen, jüngste Untersuchungen haben aber gezeigt, dass gebundenes 3-MCPD im Tierversuch in einem hohen Maße hydrolysiert werden kann. Ungeklärt bleibt bislang ob und ggf. in welchem Umfang das ebenfalls in raffinierten Ölen und Fetten auftretende gebundene 2-MCPD toxisch relevant ist.

Für die Bewertung des Risikos geht das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) zunächst vom ungünstigsten Fall aus, dass 3-MCPD-Ester im menschlichen Körper zu 100% vollständig in freies 3-MCPD umgewandelt werden.

Nach Angaben des BfR ist für die Glycidyl-Ester eine unabhängige Risikobewertung notwendig.

### **Recht**

Abgesehen von dem allgemeinen Grundsatz, Kontaminationen auf so niedrige Werte zu begrenzen, wie sie durch gute Herstellungspraxis sinnvoll erreicht werden können (ALARA-Prinzip: „as low as reasonably achievable“), bestehen zur Zeit keine rechtlichen Regelungen für eine Kontamination mit 3-MCPD-Estern und Glycidylestern. In der EU bestehen lediglich Höchstwerte für die Kontamination von hydrolysiertem Pflanzenprotein und Sojasoße mit (freiem) 3-MCPD.

---

<sup>3</sup> European chemical Substances Information System (ESIS)