

# **Furan in Lebensmitteln – Nach Acrylamid ein weiteres herstellungsbedingtes Toxin ?!**

Dr. H.Klaffke



## Definition für „herstellungsbedingte Toxine“

Herstellungsbedingte Toxine (Food-borne Toxins)  
sind.....

toxische Verbindungen, die aus  
Lebensmittelinhaltstoffen während der  
Herstellung bzw. der Vor- und Zubereitung von  
Lebensmitteln entstehen.

## Herstellungsbedingte Toxine

Acrylamid

Chlorpropanole

Heterozyklische  
aromatische Amine

Polyaromatische  
Kohlenwasserstoffe

Premelanoidine  
(Furan)

Trans-Fettsäuren  
und  
Fettabbauprodukte  
(Acrolein)

Lysinalanine

Ethylcarbammat

Semicarbazid ?

Nitrosamine

## Herstellungsbedingte Toxine

Acrylamid

Chlorpropanole

Heterozyklische  
aromatische Amine

Polyaromatische  
Kohlenwasserstoffe

Premelanoidine  
(Furan)

Trans-Fettsäuren  
und  
Fettabbauprodukte  
(Acrolein)

Lysinalanine

Ethylcarbammat

Semicarbazid ?

Nitrosamine

# Potentiell belastete Lebensmittel

Food-borne Toxin	Potentiell belastete Lebensmittelgruppe
Acrylamid	kohlenhydratreiche/Asparagin-haltige LM, z.B. Kartoffelprodukte, Backwaren, Kaffee, Kakao
Chlorpropanole (3-MCPD)	Hydrolyseprodukte (z.B. Suppenwürze, Sojasoße), Käse, Backwaren
Heterozyklische Aromatische Amine	Gebratene Fleischprodukte
Furan	kohlenhydratreiche Lebensmittel ?, z.B. Gemüsesäfte, Sojaprodukte, Gemüsekonserven, Kaffee
PAK	Gegrillte/geräucherte stark fetthaltige Fleischwaren, Räucherfisch
Nitrosamine	nitrat/nitrit-haltige Lebensmittel, z.B. Fleisch und Fleischprodukte, Eier, Gemüse(Sojabohnen, Mais), Käse, Fischprodukte
Lysinalanine	Milch- und Eierprodukte, Eiweißhydrolysate
Trans-Fettsäuren und Acrolein	Bestrahlte Lebensmittel (Mikrowellenerhitzung), frittierte Produkte (z.B. Pommes Frites)
Ethylcarbamate	Fermentierte oder durch alkoholische Gärung hergestellte Lebensmittel, z.B. Wein, Destillate, Spirituosen

# Toxikologische Einschätzung /Quantitative Risikoabschätzung. Humane Exposition

Food-borne Toxin	Tägliche Aufnahme ng/kg KG pro Tag	LOEL oder TDI [ng/kg KG pro Tag]	Sicherheitsabstand	HmR
PAK (Benz[a]pyren)	4	1.000.000	250.000	x
Nitrosamine (Dimethylnitrosamin)	8	8.000	1.000	(x) <sup>+</sup>
heterozyklische Amine (PhIP)	7	90.000	13.000	--
Acrylamid	1.500	500.000	333	(x) <sup>*</sup>
Chlorpropanole (3-MCPD)	108	2.000	18,5	x
Furan	?	1.000		--
Ethylcarbammat	20	?		(x) <sup>**</sup>

+: indirekt geregelt über Nitrat/Nitrit

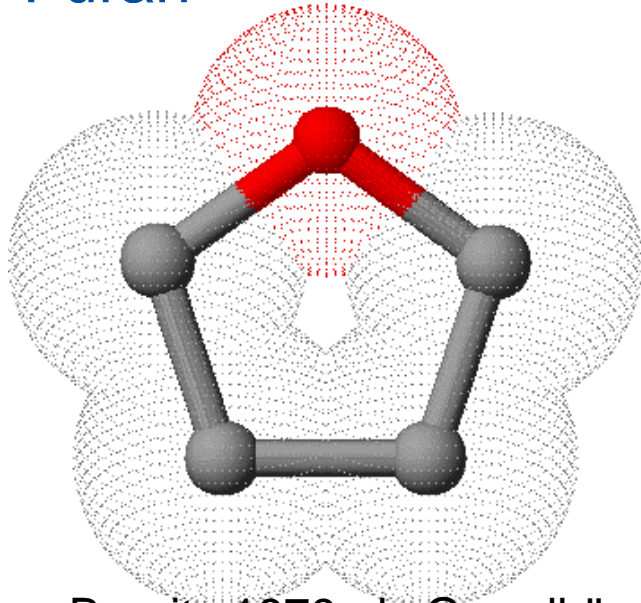
\*: Aktions- bzw. Signalwerte

\*\* : Empfehlung für Obstbrände/Spirituosen

# Analytik von Furan



# Furan



## Chemische Beschreibung

- $C_4H_4O$  ; MW 68,074 g/mol
- sehr leicht flüchtig (Siedetemperatur 31°C)
- leicht löslich in organischen Lösungsmitteln
- geringe Löslichkeit in Wasser
- unter Licht-/Sauerstoffeinwirkung Bildung von Furanperoxiden

- Bereits 1979 als Grundkörper vieler aromatischer Substanzen der Maillardreaktion beschrieben

- Vorkommen in

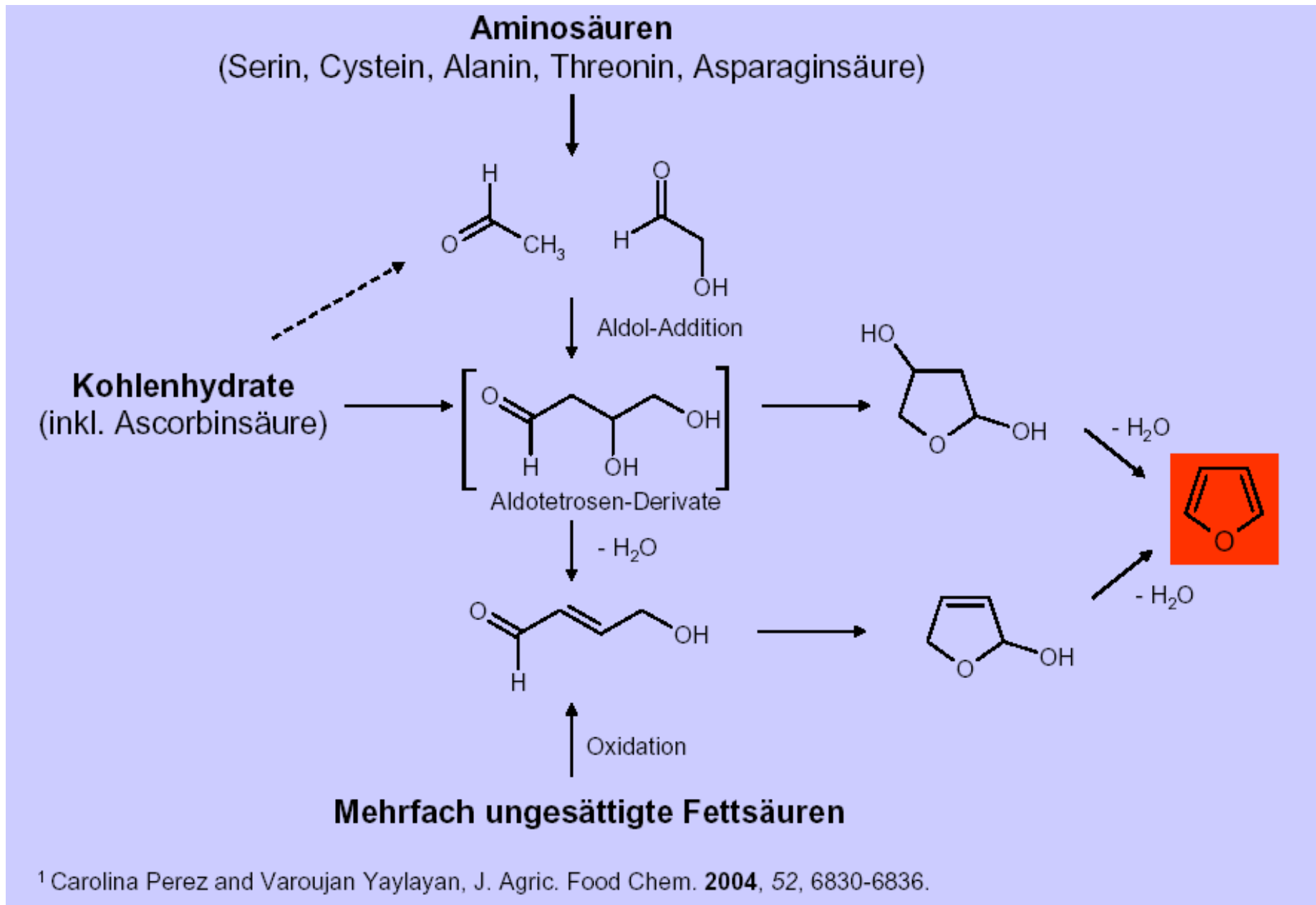
- \* gekochtem und gebratenem Fleisch (Huhn, Rind, Fisch)
- \* Kaffee, Kakao, Brot
- \* gerösteten Haselnüssen
- \* Räucherwaren

Furan bildet das Grundgerüst in vielen sauerstoffhaltigen heterozyklischen Verbindungen

Viele Furan-Derivate kommen in Aromen (z.B. 2-Ethylfuran) u. Riechstoffen vor

**Häufige Verwechslung mit „Dibenzo-Furan“ im Zusammenhang mit „Dioxin“**

# Bildungswege



# Toxikologie

## **NTP Studie (1993) => TDI 1 µg/kg KG**

Gallenwegtumore nach Gabe von 2 mg/kg KG bei

Ratten unabhängig vom Geschlecht

Bei Mäusen dosisabhängige Schädigungen an der Leber

=> Genotoxizität

Keine Mutagenität im Ames-Test,

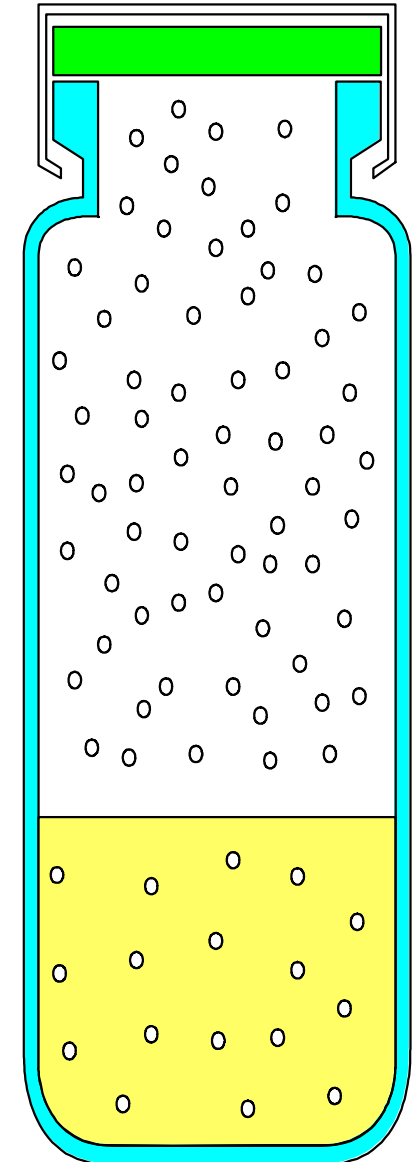
Aber in mehreren Tests belegte Klastogenität

**Keine Daten zur Teratogenität, Reproduktionstoxizität**

**Auf Grund der unzureichenden  
Datenlage ist derzeit keine  
abschließende Risikobewertung  
möglich; es ist das ALARA-  
Prinzip anzuwenden**

## FDA statische Headspacemethode mittels GC-MS

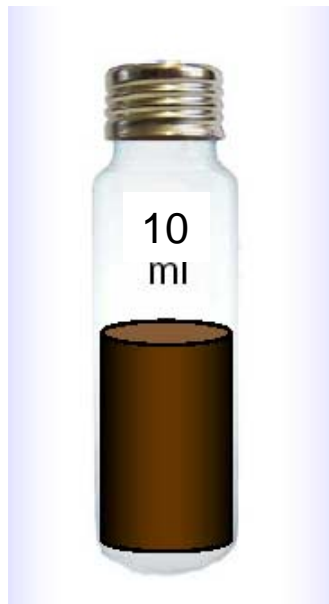
1. Probe vorkühlen
  - mittels UltraTurrax<sup>®</sup> kurz homogenisieren
2. Einwaage von 5 g Probe in vorgekühlte  
20 mL-Headspacevials (7 x 5 g Probe).
3. Zugabe von 5 mL Eiswasser je Vial
4. Zugabe von 40  $\mu$ L vorgekühltem internen Standard (IS)
5. Drei Vials werden verschlossen (3 x  $X_0$  )  
zwei Vials werden mit je 10  $\mu$ L (2 x  $X_1$ ) und je ein  
Vial mit 20 und 40  $\mu$ L ( $X_2$  u.  $X_3$ ) nativem Furan-  
Standard versetzt (Standardadditionsverfahren)



# Probenvorbereitung / BfR-Methode

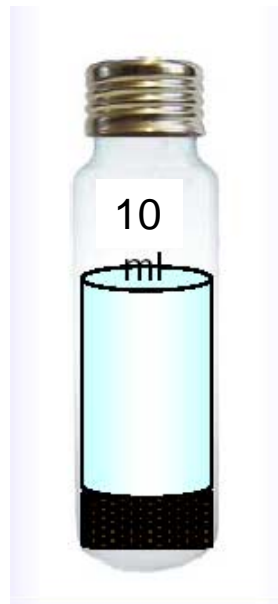
## Flüssige Proben

- 5 mL Probe
- 5 mL Wasser
- 40 µL Furan-d4 (ISTD)
- 1 g Kochsalz
- schnell verschließen und mischen



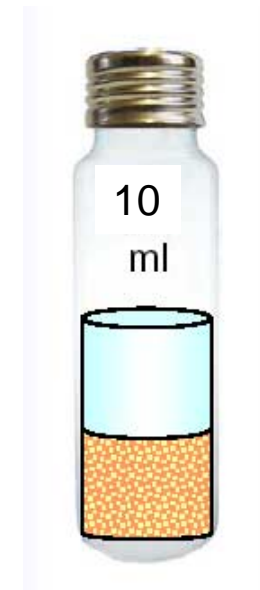
## Feste Proben

- die Probe homogenisieren
- 1-5 g Probe
- 5 mL Wasser
- 40 µL Furan-d4 (ISTD)
- 1 g Kochsalz
- schnell verschließen und mischen



## Breiartige Proben

- die Probe homogenisieren
- 5 g Probe
- 5 mL Wasser
- 40 µL Furan-d4 (ISTD)
- 1 g Kochsalz
- schnell verschließen und mischen



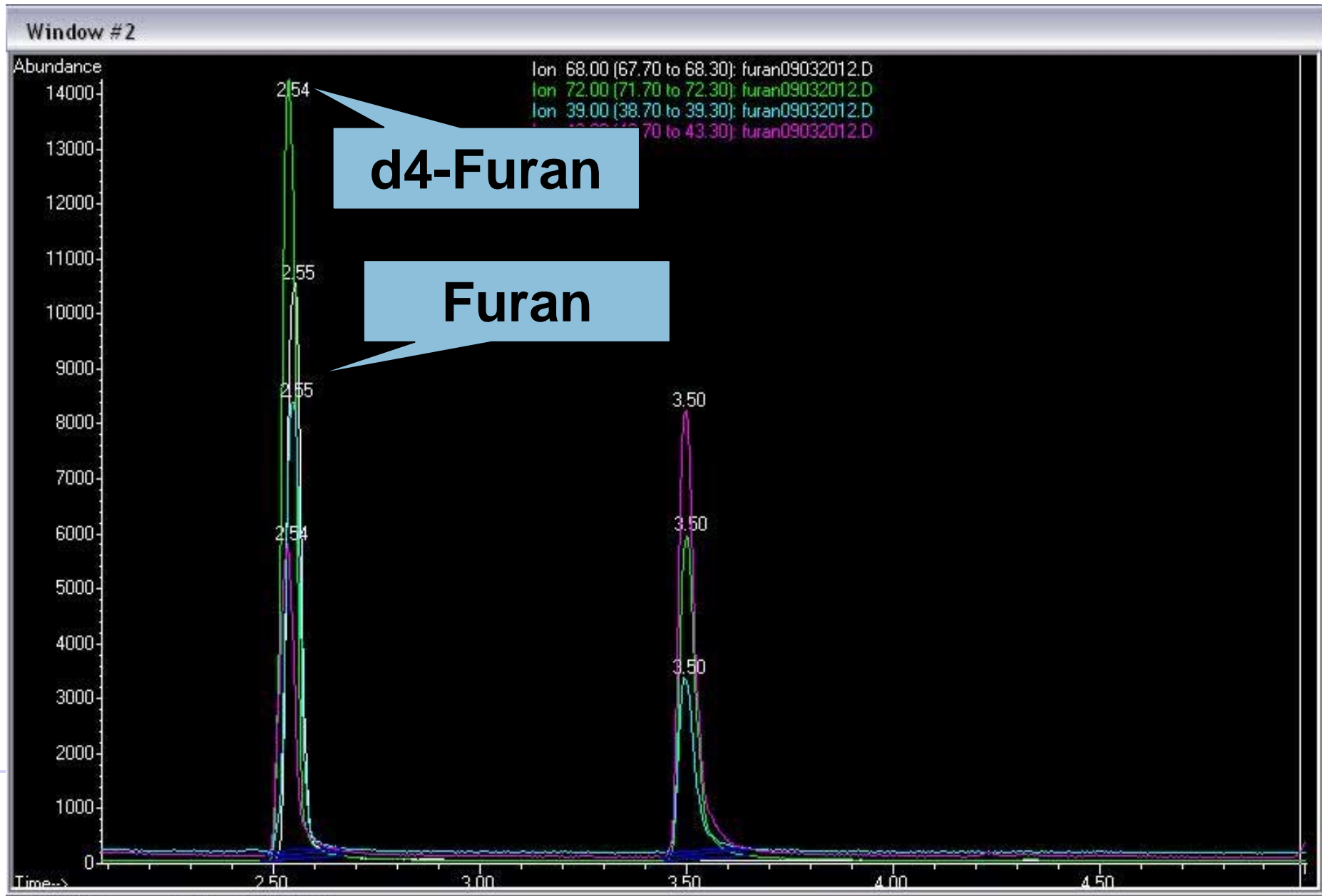
# Analysensysteme



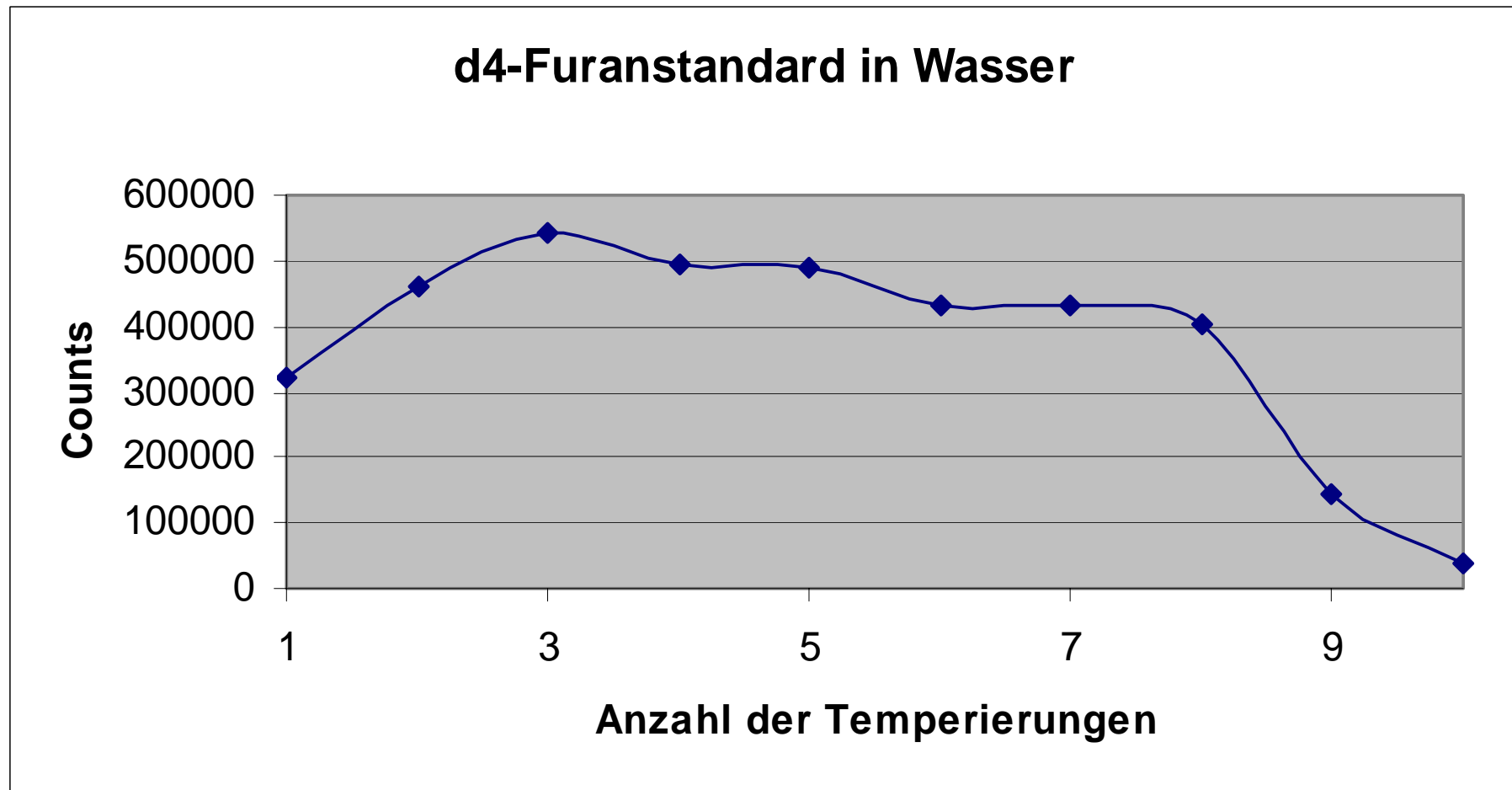
# Ablauf



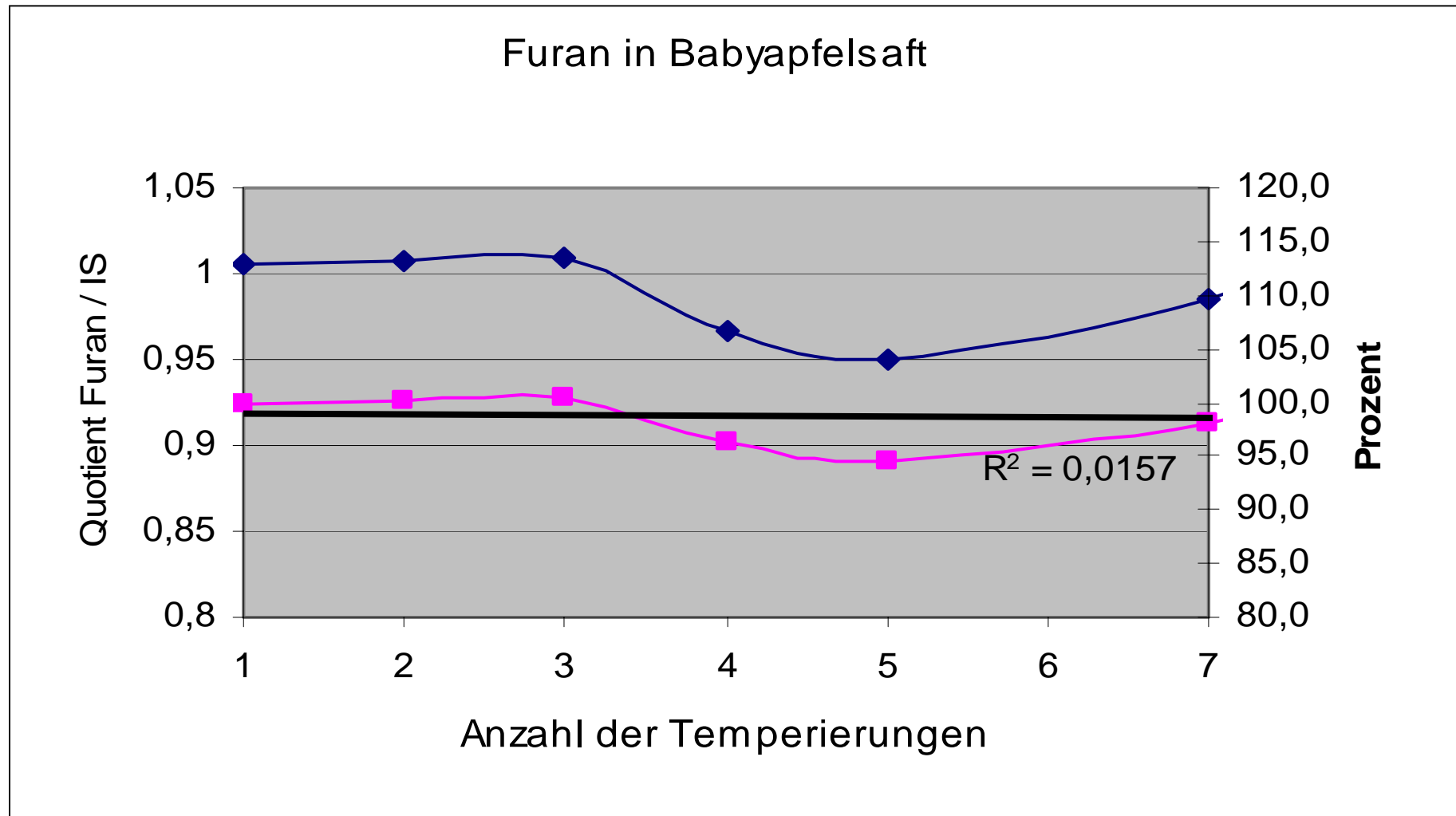
# Massenspektren



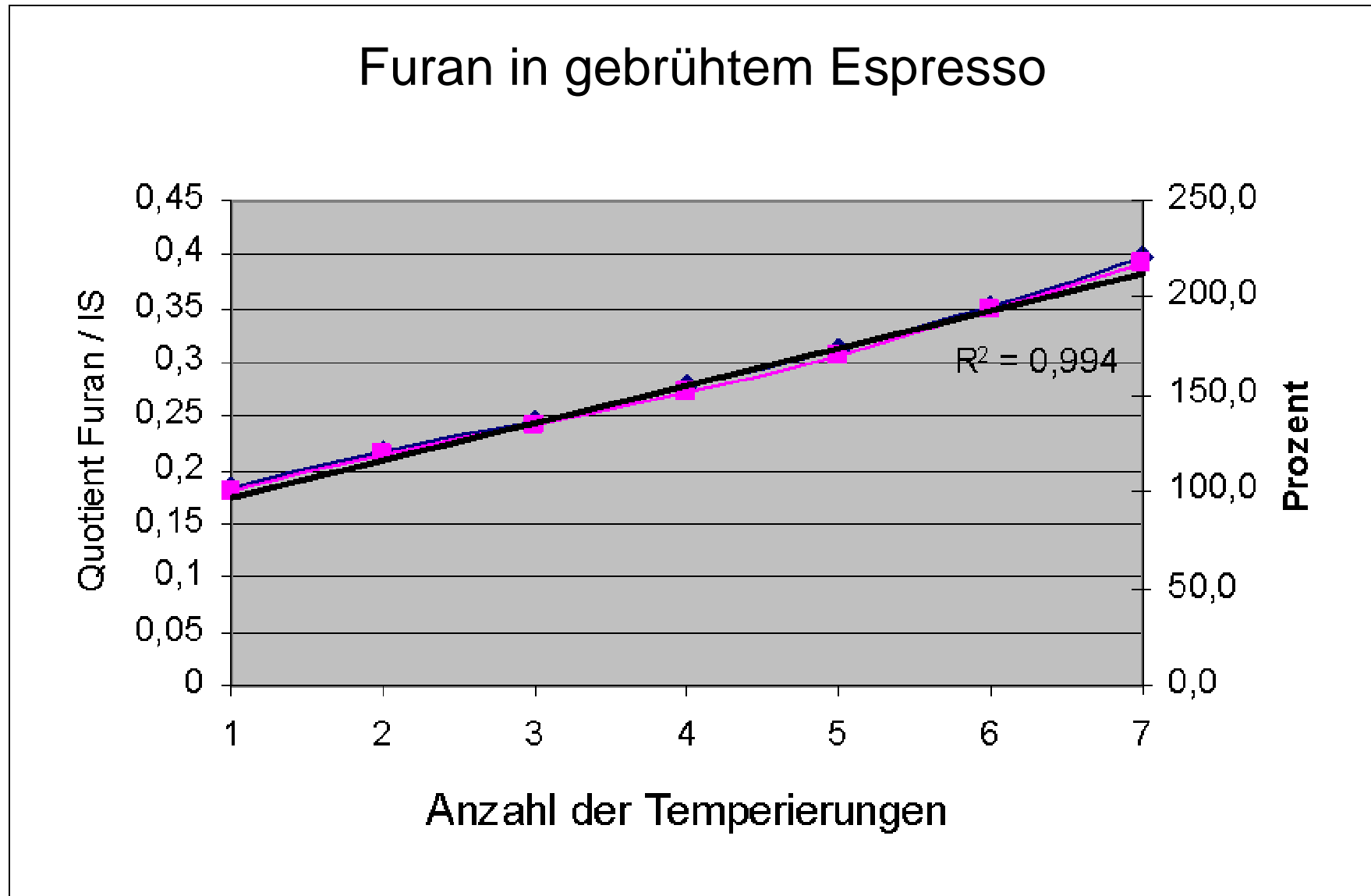
## Probleme der Analytik



# Probleme der Analytik



# Probleme der Analytik



# Mögliche weitere Analysentechniken

- SPME (Solid phase microextraction)
- SDE (Simultane Destillation-Extraktion)
- SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction, TWISTER®)
- Dynamische Headspace mit TENAX®
- Purge&Trap



# Untersuchungsergebnisse FDA (USA)

Produktgruppe	Anzahl	Min	Max	Mittelwert	Median	90. Perzentil
Apfelprodukte Baby Food	14	2,5	8,2	4,2	3,9	5,3
Kartoffelprodukte Baby Food	11	58	93,1	78,8	79,7	91
Bohnenprodukte Baby Food	4	2,5	5,8	4,8	5,5	5,8
Bananenprodukte Baby Food	5	13	31,7	21,2	17,7	29,5
Gemüseprodukte Baby Food	7	51	112	74,5	73,4	92,4
Kleinkindernahrung	31	2,5	125	39,3	36,7	94,4
Kaffee	13	1	84,2	29,9	37,4	51
Convinience	31	2,5	125	37,2	35	81,4
Fisch	5	2,5	6,4	4	2,5	6,4
Dosenfrüchte	17	1	3,4	1,7	1	3,3
Dosengemüse	11	5,9	122	67,3	78,6	117

Angaben in ppb

ND oder <X wurde mit halber Nachweisgrenze eingerechnet

# Untersuchungsergebnisse BAG (Schweiz)

## Übersicht Furananalysen in Lebensmitteln

Produktgruppe	Minimum	Maximum	Median	n
Nahrung für Säuglinge oder Kleinkinder in Gläschen	1	80	16	69
Frucht- und Gemüsesäfte für Kleinkinder	1	40	3	4
Kaffee (Getränk) *	13	146	74	9
Heisse Schokolade und Malzgetränk *	< 2	< 2		2
Gemüsekonserven	< 2	12	3	15
Suppenkonserven	19	43	31	2
Fruchtkonserven *	< 1	6	3	2
Fleischkonserven	4	4		1
Teigwaren-Fleischkonserven	14	14		1
Sugo, Tomaten- und Chilisaucen (mit und ohne Fleisch)	< 4	39	6	13
Flüssigwürzen	18	91	50	7
Frischgemüse	< 1	< 2	< 1	7
Brot und Toast *	< 2	30	< 2	7
Vollmilch UHT *	< 0.5	< 0.5		1
Pflaumen-Getränk *	6	6		1
Bio-Randensaft mit Fruchtsäften *	1	1		1
Kartoffelstock (Flocken, nicht zubereitet)	< 5	< 5		1

Angaben in ppb bzw. µg/kg

\* = genussfertige Lebensmittel

n = Anzahl untersuchte Proben; Total 143 Proben

Stand 20.6.2004

# Aktivitäten

## EFSA- Kontaminantenpanel/ Ad hoc Arbeitsgruppe Furan

Auftrag: Informationssammlung zur Toxizität des Furan, Analytik,  
Vorkommen, Belastungssituation, Bildung

Arbeitsziele bisher: Nur Datensammlung, -vergleich und  
– bewertung, keine Risikobewertung

Bewertung: Genotoxizität nicht ausschließbar, deshalb ALARA

Kooperation mit der FDA

[Report of the CONTAM Panel on provisional findings on furan in food](#)  
Last updated: 22 December 2004

## FDA Arbeitsgruppe Furan

Berichtsveröffentlichung im Oktober 2004 im Internet

Voraussichtlicher Inhalt: Forschungsschwerpunkte,  
Verzehrsempfehlungen

## Aktivitäten des BfR

Zur Klärung der Probleme in der Analytik  
-Proficiency Test in Kooperation mit dem

BVL (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit)

und Vertretern der Lebensmittelüberwachung der  
Länder

Beginn: Februar 2005

Ende: April 2005

>> Ergebnisse in der Mitte des Jahres

Forschungsaktivitäten bezüglich weiterer  
Quellen der Exposition des Verbrauchers  
durch Furan

## Konsequenzen ?



# Konsequenzen ?



## Interessante Links

- **FDA**

### **HS-GC/MS-Methode**

<http://www.cfsan.fda.gov/~dms/furan.html>

### **Daten**

<http://www.cfsan.fda.gov/~dms/furandat.html>

### **Kontaminanten allgemein**

<http://www.cfsan.fda.gov/~lrd/pestadd.html>

- **EFSA**

### **Aktivitäten des CONTAM Panel**

[http://www.efsa.eu.int/science/contam/605\\_en.html](http://www.efsa.eu.int/science/contam/605_en.html)

[http://www.efsa.eu.int/science/contam/contam\\_scientific\\_documents/catindex\\_en.html](http://www.efsa.eu.int/science/contam/contam_scientific_documents/catindex_en.html)

- **BAG**

### **Stellungnahme**

<http://www.bag.admin.ch/verbrau/lebensmi/Furane/d/furan.htm>

### **Daten**

<http://www.bag.admin.ch/verbrau/lebensmi/Furane/Furan%20Uebersichtstabelle%202004-06-20.pdf>

- **BfR**

### **Stellungnahme**

[http://www.bgvv.de/cm/208/vorkommen\\_von\\_furan\\_in\\_lebensmitteln.pdf](http://www.bgvv.de/cm/208/vorkommen_von_furan_in_lebensmitteln.pdf)

Bedanken möchte ich mich  
bei...

Frau G. Gebhardt  
Frau A. Thürling  
Dr. W. Mathar



Vielen Dank für Ihre  
Aufmerksamkeit.

Dr. H. Klaffke

Bundesinstitut für Risikobewertung

Thielallee 88-92 • D-14195 Berlin

Tel. 0 30 - 84 12 - 0 • Fax 0 30 - 84 12 - 47 41

bfr@bfr.bund.de • www.bfr.bund.de



"OF COURSE IT'S SAFE. IT HAS NO PRESERVATIVES,  
NO ADDITIVES, NO ARTIFICIAL COLORING..."