

3-MCPD- und Glycidyl-Fettsäureester in Lebensmitteln

Friederike Wöhrlin

Susanne Andres

Tumore und Nierenschäden durch Ersatzmilch?

16.03.2009, 10:04 Uhr | sca

Eltern.de



Öko-Test untersuchte 23 Muttermilchersatz-Produkte. (Bild: Imago)
Industriell hergestellte Säuglingsnahrung gilt als erste Wahl für nicht gestillte Kinder. Bisher schnitten die Produkte fast immer mit "sehr gut" beim "Öko-Test" ab. Die aktuelle "Öko-Test"-Studie warnt allerdings vor 3-MCPD-Fettsäureester, die zu Veränderung der Nieren und in hohen Dosen zur Bildung gutartiger Tumore führen können. Viele Produkte schnitten aus diesem Grund mit "mangelhaft" ab, darunter auch alle getesteten Bio-Produkte. Das Bundesinstitut für Risikobewertung weist aber darauf hin, dass man nicht wisse, ob die im Tierversuch beobachteten Effekte auch bei Menschen auftreten. Von akuten Gesundheitsgefahren sei nicht auszugehen. Außerdem seien die Ester auch in der Muttermilch vorhanden, so Professor Jan Velisek, der diese Substanz zuerst nachgewiesen hat.#

Babynahrung "Öko-Test" untersucht Gute-Nacht-Breie
ForumDiskutieren Sie mit
Stillen "Pervers" oder "Rabenmütter"?

Manchmal führt kein Weg am Muttermilchersatz vorbei, der leider noch immer zu viel 3-MCPD-Fettsäureester enthält.



ÖKO-TEST

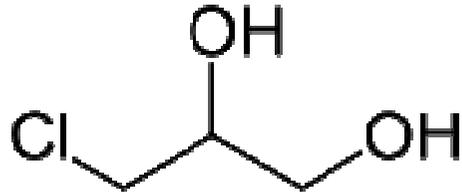
RICHTIG GUT LEBEN

28 ÖKO-TEST Kompakt Heuschnupfen und Allergien 2012

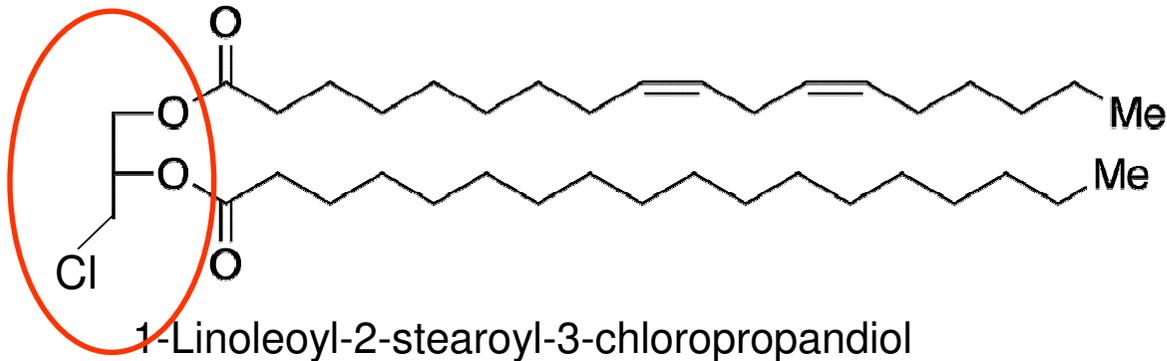
Worum geht es?

- Was sind Glycidyl- und 3-MCPD-Fettsäureester?
- Wo kommen sie vor?
- Wie werden sie in Lebensmitteln gemessen?
- Wie hoch ist die Exposition? Besteht eine gesundheitliche Gefährdung?
- Wodurch entstehen beide Verbindungsgruppen?
- Welche Möglichkeiten gibt es, ihre Entstehung zu vermeiden/minimieren?
- Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

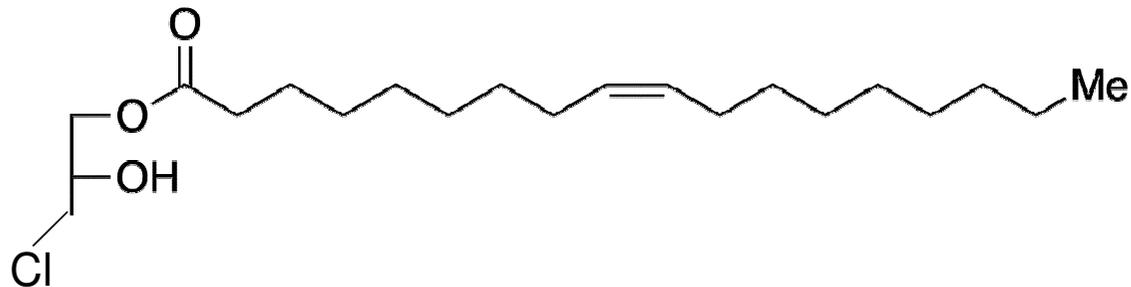
Was sind 3-MCPD-Fettsäureester ?



**3-Monochlor-1,2-propandiol
(3-MCPD)**



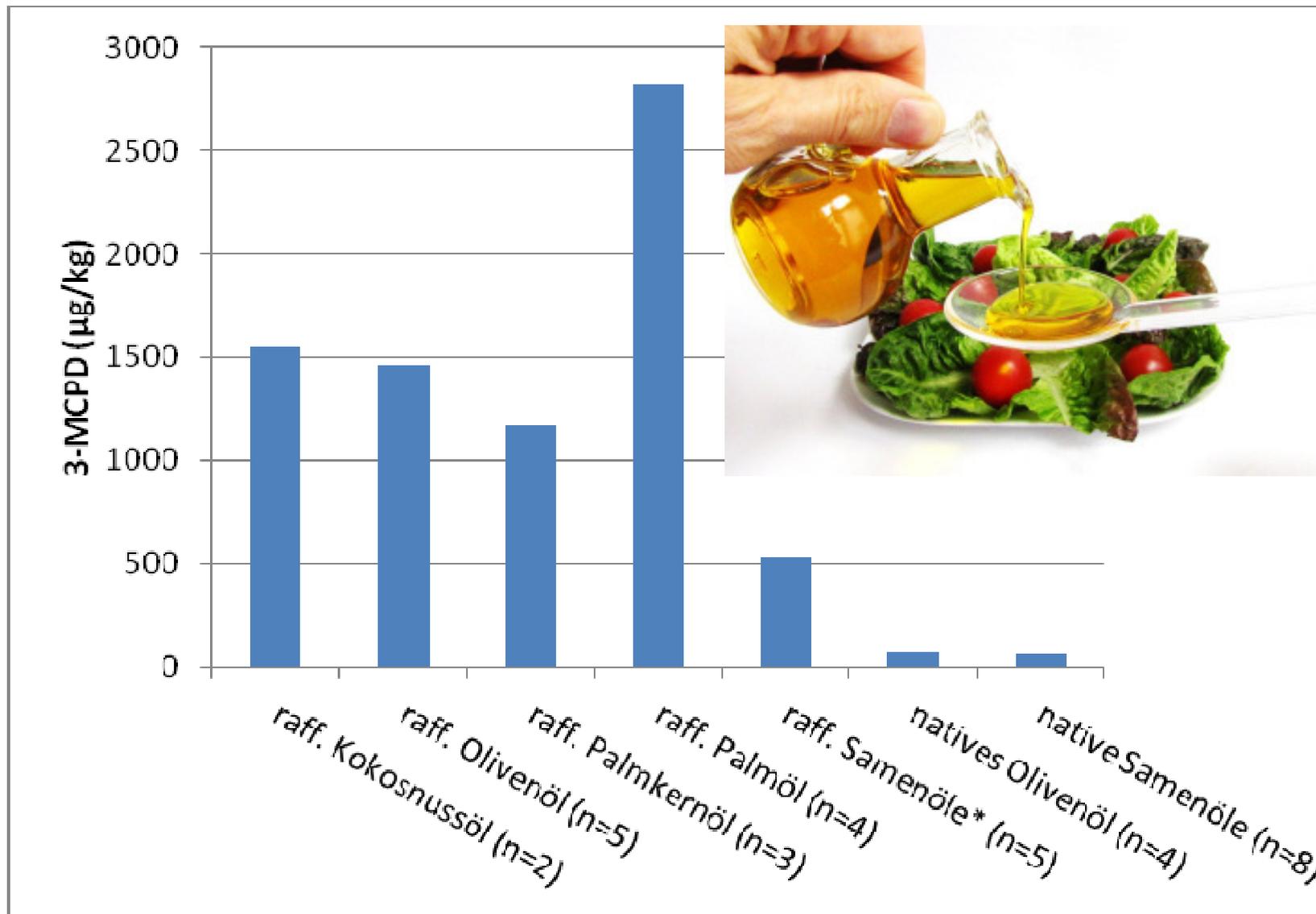
3-MCPD-Diester



3-MCPD-Monoester

1-Oleoyl-3-chloropropandiol

Wo kommen 3-MCPD-Fettsäureester vor?



*Mais-, Raps-, Soja-, Sonnenblumenöl

Hamlet et al
 Eur. J. Lipid Sci. Technol.
 2011, 113, 279–303

Wo kommen 3-MCPD-Fettsäureester vor?

in Lebensmitteln, die unter Verwendung von raffinierten Fetten hergestellt werden:

Säuglingsmilchnahrung (ca. 2500 µg/kg Fett)

BfR-Stellungnahme Nr. 047/2007

Margarine

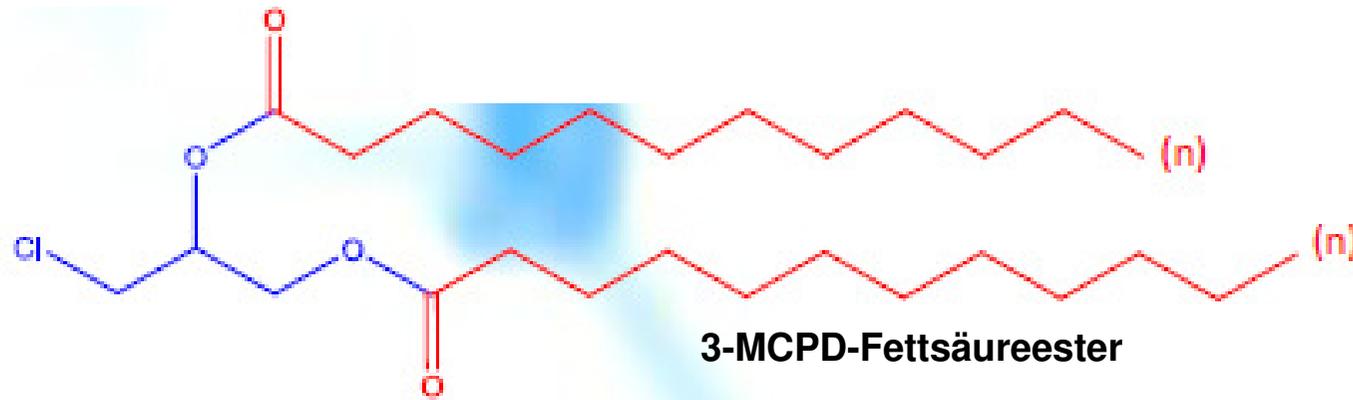
Brotaufstriche

frittierte Lebensmittel



Entdeckung von Glycidyl-Fettsäureestern

- Analytik von 3-MCPD-Fettsäureestern mittels indirektem Nachweisverfahren: 3-MCPD wird während der Probenvorbereitung von Fettsäure(n) abgespalten und als freies 3-MCPD gemessen.

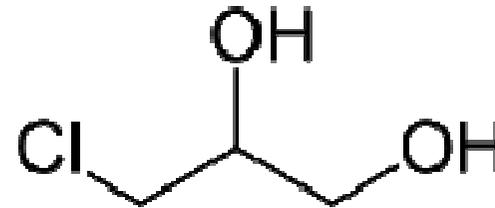


- Durch Bedingungen in den Analysenmethoden weiteres Molekül erfasst das während der Analyse zu 3-MCPD umgewandelt wird – zunächst Überbefunde.

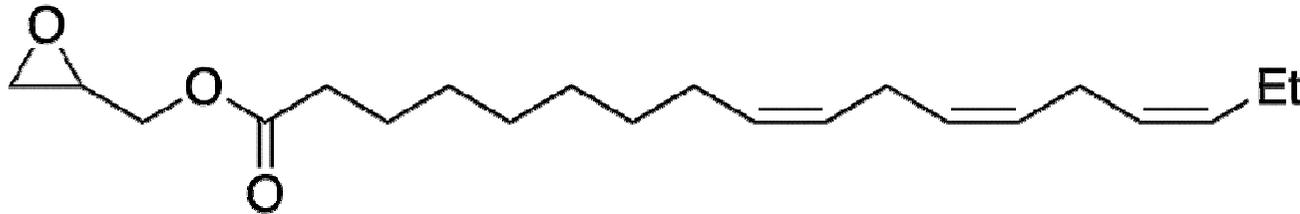
Was sind Glycidyl-Fettsäureester?



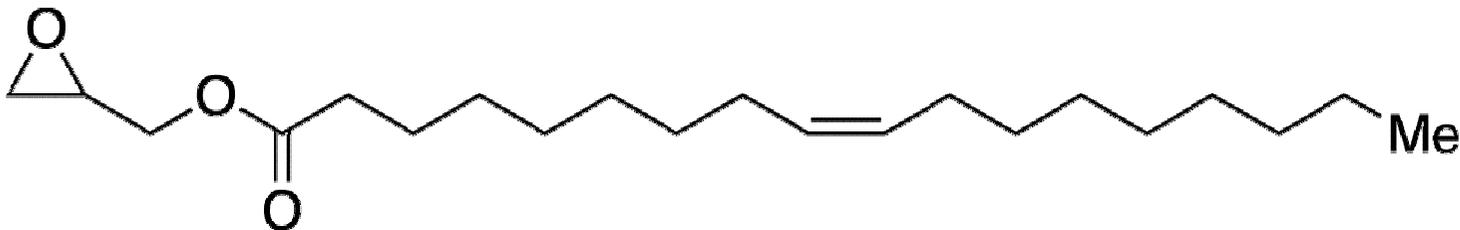
Glycidol (2,3-Epoxi-1-propanol)



3-MCPD

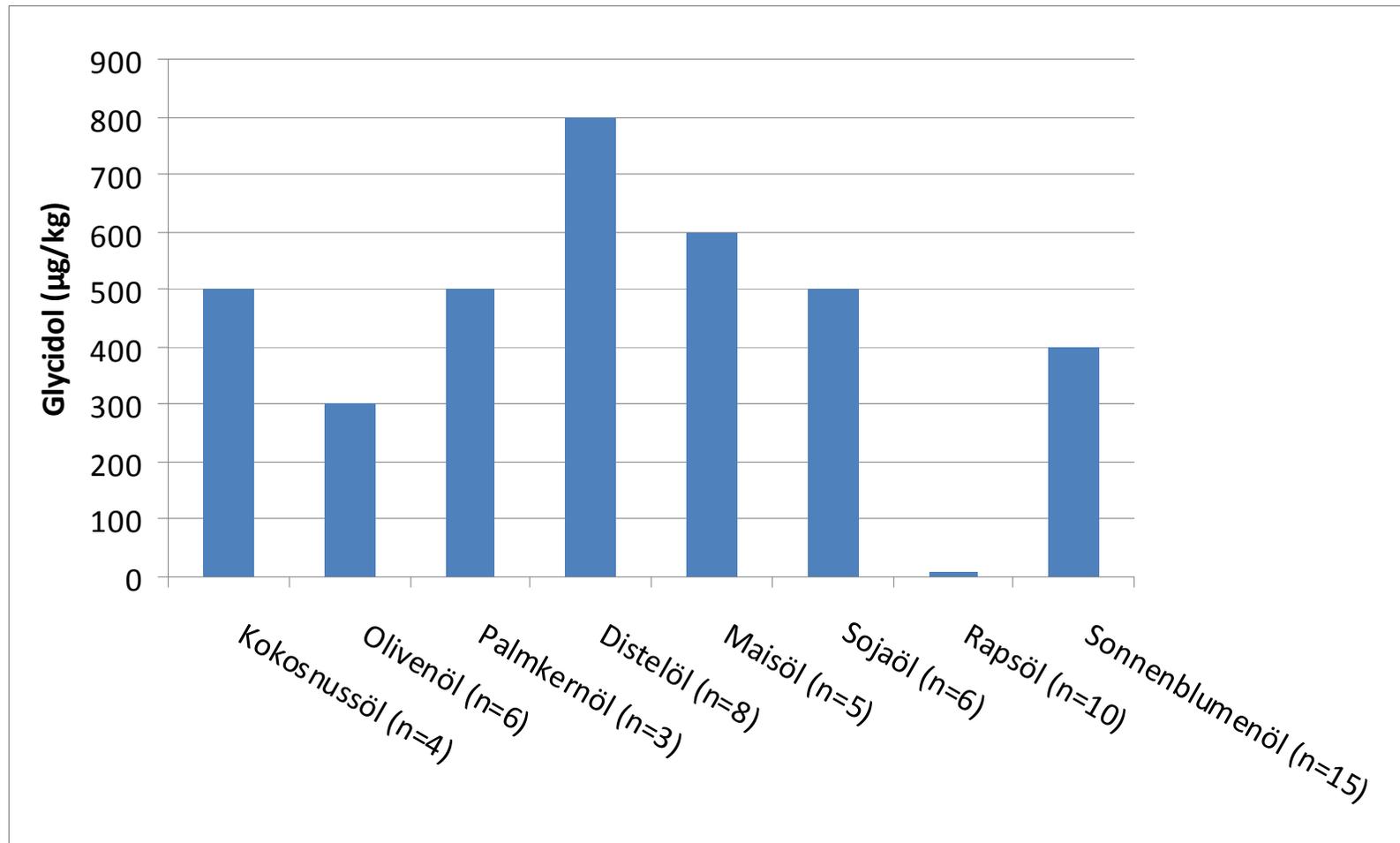


Glycidyl-Linolenat



Glycidyl-Oleat

Wo kommen Glycidyl-Fettsäureester vor?



R. Weißhaar and R. Perz, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2010, 112, 158–165

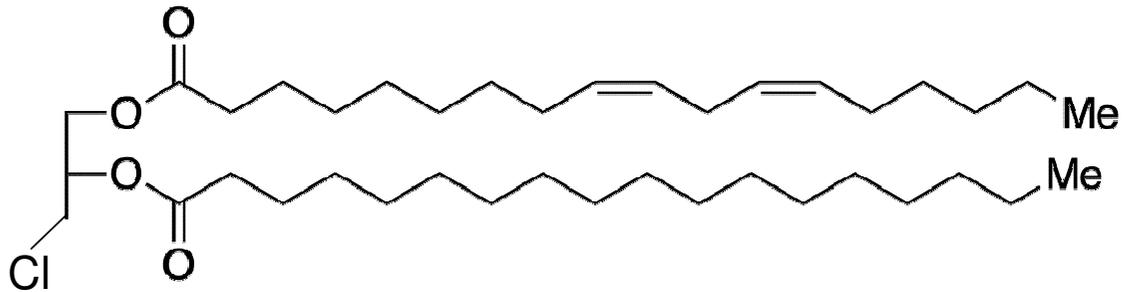
- Vorkommen wie bei 3-MCPD (-Fettsäureester) in allen raffinierten pflanzlichen Fetten und Ölen sowie daraus hergestellten Lebensmitteln möglich

Wie werden 3-MCPD- und Glycidyl-Fettsäureester in Lebensmitteln gemessen?

Glycidyl- und 3-MCPD-Fettsäureester

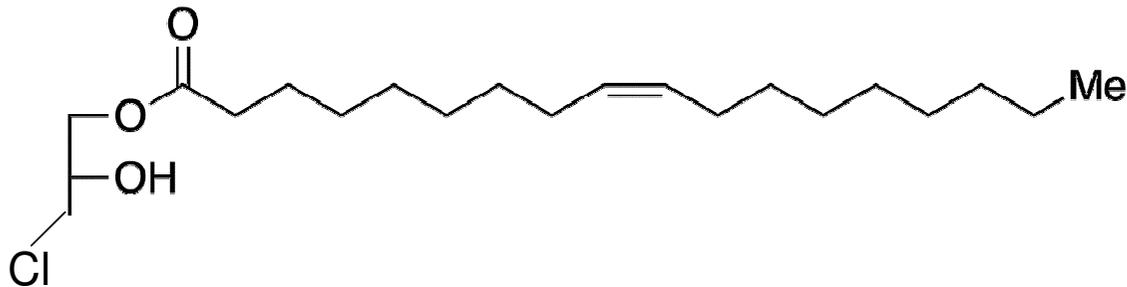
Abhängig vom Fettsäurespektrum der Proben können Glycidol und 3-MCPD mit sehr vielen verschiedenen Fettsäuren verestert sein

➡ viele verschiedene Analyten möglich



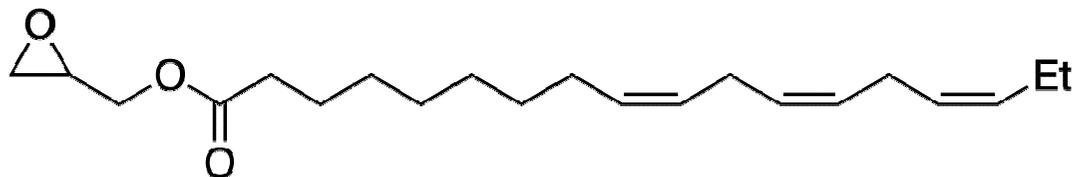
1-Linoleoyl-2-stearoyl-3-chloropropandiol

3-MCPD-Diester



1-Oleoyl-3-chloropropandiol

3-MCPD-Monoester



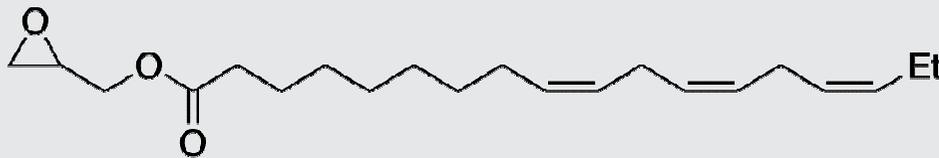
Glycidyl Linolenate

Glycidyl-Ester

Analytik

direkte Nachweismethoden für Glycidyl-Fettsäureester

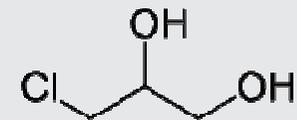
- Bestimmung des Gehalts jedes einzelnen Glycidyl-Esters



- erfordert aufwändige Probenvorbereitung sowie Standard für jeden einzelnen Ester
- Derzeit wird von AOCS eine in Japan entwickelte Analysenmethode geprüft, die 2011 im Ringversuch getestet wurde

indirekte Nachweismethoden für 3-MCPD-Fettsäureester

- Esterhydrolyse



- Gesamtmenge des enthaltenen 3-MCPD gemessen
- Detektionsmethode von freiem 3-MCPD bereits seit mehreren Jahrzehnten in vielen Laboren etabliert
- BfR hat zwei Analysenmethoden entwickelt und validiert

Bestimmung von 3-MCPD-Fettsäureester in Ölen, Fetten und fetthaltigen Lebensmitteln

Fachgruppe 82 Kontaminanten

BfR-Ringversuch 1 2009

Analysenmethode zur Bestimmung von 3-MCPD-Fettsäureestern in Speisefetten und -ölen

„BfR-Methode 9“

BfR-Ringversuch 2 2011

Analysenmethode zur Bestimmung von 2- und 3-MCPD-Fettsäureestern in fetthaltigen Lebensmitteln

„BfR-Methode 22“

Wie hoch ist die Exposition?
Besteht eine gesundheitliche Gefährdung?

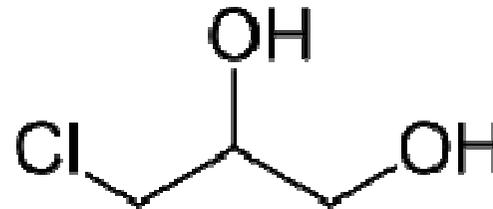
Risikobewertung

BfR 2007 und 2009

Abschätzung für
mittlere Gehalte

**Nicht-gestillte
Säuglinge**

Erwachsene Männer



3-MCPD

15,4 µg/kg KG/d

Max. Verzehr 4,1 µg/kg KG/d
75. Perzentil 1,0 µg/kg KG/d



Glycidol

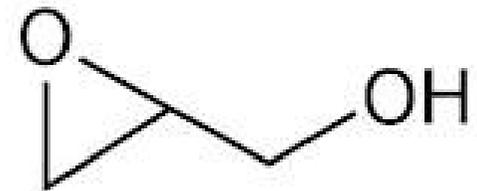
6,0 µg/kg KG/d

1,3 µg/kg KG/d
0,3 µg/kg KG/d

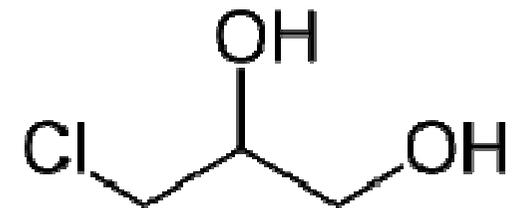
Risikobewertung

BfR 2007 und 2009

- zunächst keine tierexperimentellen Daten zur Freisetzung von 3-MCPD und Glycidol aus den entsprechenden Fettsäureestern
- unklar, zu welchem Anteil eine enzymatische Spaltung während der Verdauung erfolgt und die Substanzen als 3-MCPD bzw. Glycidol im Körper bioverfügbar werden
- BfR 12/2007 und 7/2009 :
Einschätzungen gehen von dem „**worst case**“ aus, dass 3-MCPD bzw. Glycidol während der Verdauung aus den Fettsäureestern **vollständig freigesetzt und im Organismus verfügbar** werden.

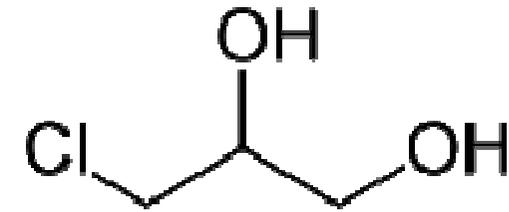


Glycidol



3-MCPD

Gefährdungspotential – freies 3-MCPD



3-MCPD

Internationale Agentur für Krebsforschung

IARC („International Agency for Research on Cancer“) (2011):

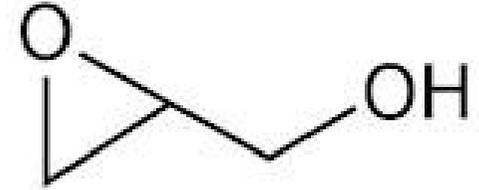
3-MCPD ist „möglicherweise krebserregend für den Menschen (Gruppe 2B)
kein genotoxisches Kanzerogen, Schwellendosis

kritischer Effekt: tubuläre Hyperplasien der Niere bei Ratten,

Tolerable Daily Intake (TDI):

2 µg 3-MCPD pro kg Körpergewicht täglich (WHO 2002)

Gefährdungspotential - freies Glycidol



Glycidol

Eindeutige Evidenz für Kanzerogenität nach oraler Exposition im Tierversuch.

Internationale Agentur für Krebsforschung IARC (2000):
Glycidol ist „wahrscheinlich krebserregend für den Menschen“ (Gruppe 2A)

Gentoxischer Mechanismus *in-vivo*

Kein Schwellenwert ableitbar

ALARA-Prinzip - „As Low As Reasonably Achievable“
Exposition so niedrig wie vernünftigerweise erreichbar

Margin of Exposure (MoE) Konzept

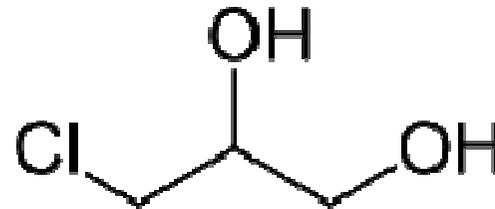
Margin of Exposure (MoE) Konzept

- Verhältnis aus
 - der menschlichen Exposition und
 - der im Tierversuch festgestellten oder berechneten Effektdosis für eine gegebene Tumorinzidenz
- Bei MoE-Werten von größer als 10.000 wird das vorliegende kanzerogene Risiko als niedrig eingestuft

Risikobewertung

BfR 2007 und 2009

Abschätzung für
mittlere Gehalte



3-MCPD

**TDI: 2 µg/kg bw/d
überschritten um den Faktor**

15,4 µg/kg KG/d **7,7**

Max. Verzehr 4,1 µg/kg KG/d **2,0**
75. Perzentil 1,0 µg/kg KG/d **0,5**



Glycidol

**Margin of
Exposure**

6,0 µg/kg KG/d **670**

1,3 µg/kg KG/d **3050**
0,3 µg/kg KG/d **12200**

**Nicht-gestillte
Säuglinge**

Erwachsene Männer

→ Reduktion der Gehalte notwendig

Ergebnis zur relativen Bioverfügbarkeit

3-MCPD-Diester werden während der Verdauung zum überwiegenden Teil hydrolysiert und im Körper als 3-MCPD bioverfügbar.

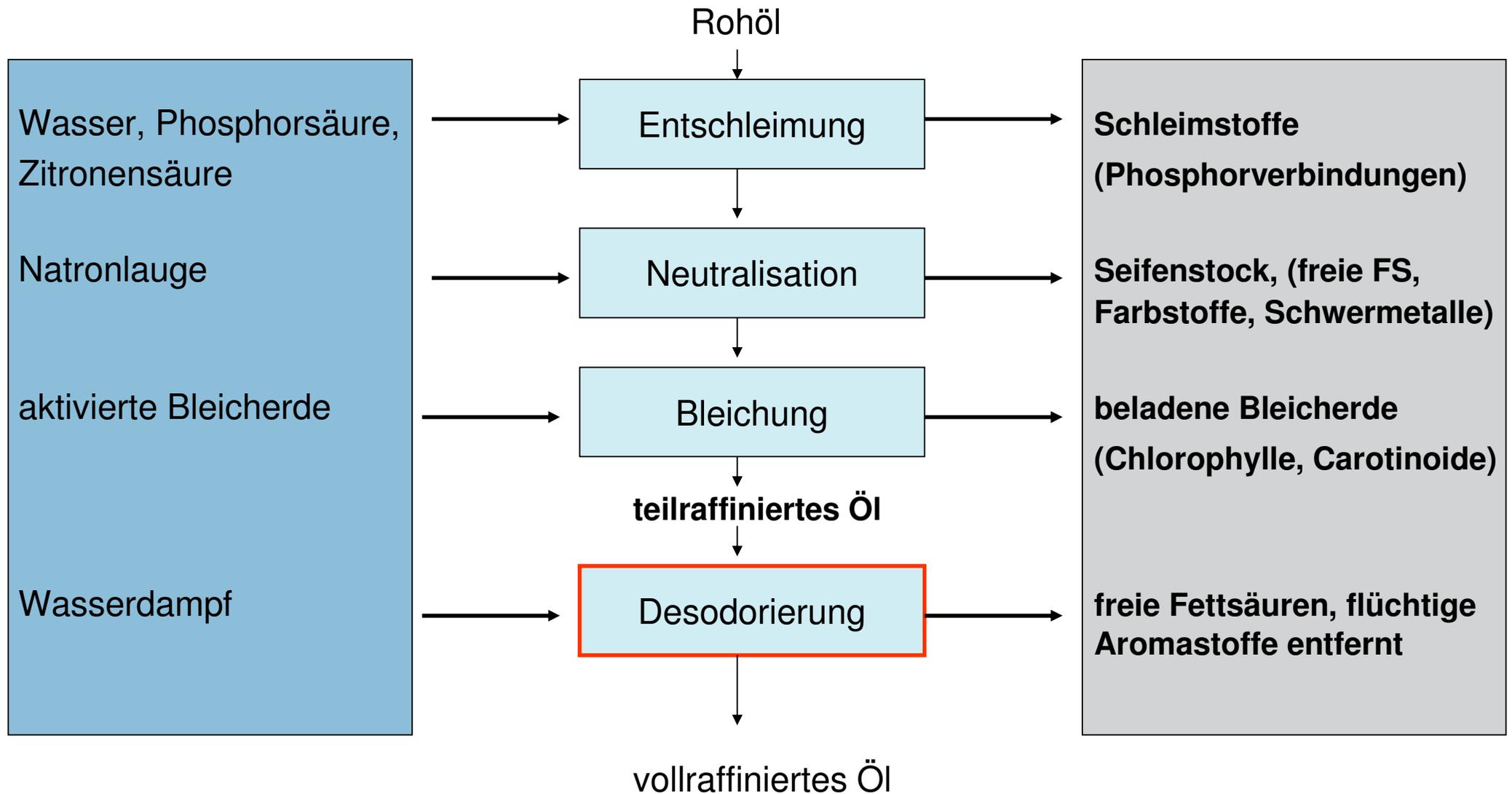
Hydrolyse der Ester benötigt Zeit, so dass es im Vergleich zur Applikation von freiem 3-MCPD zu einer verzögerten Resorption mit niedrigeren Spitzenspiegeln kommt.

Für die toxikologische Wirkung ist jedoch die im Körper verfügbare Gesamtmenge entscheidend, die in diesem Tierversuch im Mittel ca. 86 % beträgt (Applikation des Diesters im Vergleich zu freiem 3-MCPD).

Entsprechendes Projekt zur Bioverfügbarkeit von Glycidol mit vergleichbarem Ergebnis

Wobei entstehen beide
Verbindungsgruppen?
Welche Möglichkeiten gibt es, die
Entstehung zu minimieren?

3-MCPD- und Glycidyl-Fettsäureester – Entstehung durch Fettraffination



Möglichkeiten der Minimierung bei der Herstellung von Speiseölen:

- Rohmaterial

- Raffination

- Endprodukt

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

- 3-MCPD- und Glycidyl-Fettsäureester können in allen raffinierten Speisefetten und –ölen sowie in daraus hergestellten Lebensmitteln enthalten sein
- Nach heutigem Kenntnisstand sind zur Quantifizierung von Glycidyl-Fettsäureestern direkte Analysenmethoden geeignet.
- Für die Quantifizierung von 3-MCPD-Fettsäureestern hat das BfR zwei Methoden entwickelt und im Ringversuch validiert:
 - „BfR-Methode 9“ zur Bestimmung in Speisefetten und –ölen
 - „BfR-Methode 22“ zur Bestimmung in fetthaltigen Lebensmitteln
- Freies 3-MCPD und Glycidol haben unterschiedliches Gefährdungspotential
- Die bisherige Annahme zur Risikobewertung, dass 3-MCPD vollständig während der Verdauung freigesetzt wird, scheint gerechtfertigt zu sein
- Während der Fettraffination ist die Minimierung von Glycidyl-Fettsäureestern einfacher als die Minimierung von 3-MCPD-Fettsäureestern. Erste Erfolge sind sichtbar.



Risiken erkennen – Gesundheit schützen

DANKE FÜR IHRE AUFMERKSAMKEIT

Friederike Wöhrlin

Bundesinstitut für Risikobewertung

Thielallee 88-92 • D-14195 Berlin

Tel. 0 30 - 184 12 - 2355 • Fax 0 30 - 184 12 - 3457

friederike.woehrlin@bfr.bund.de • www.bfr.bund.de