



Lebensmittelchemische Gesellschaft
Institut für Lebensmittelchemie Leibniz Universität Hannover
Regionalverband Nord - Arbeitstagung 2012



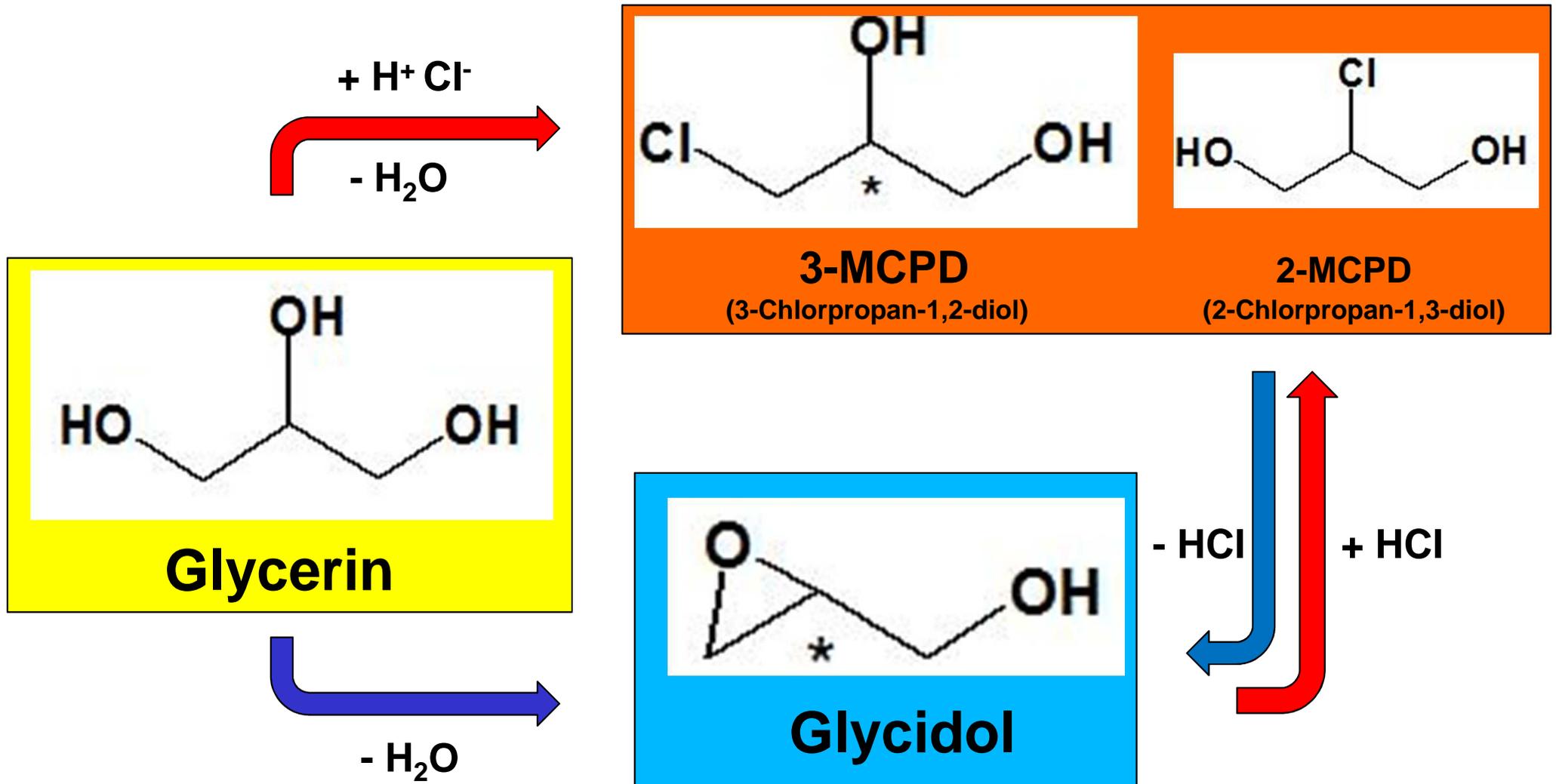
**Analyse und Verbreitung von gebundenem
Glycidol (2,3-Epoxi-1-propanol) & monochlorierten Propandiolen
(MCPD) in Lebensmitteln**

SGS Germany GmbH
J. Kuhlmann

WHEN YOU NEED TO BE SURE



2-MCPD, 3-MCPD & Glycidol: Glycerinderivate



Freies 3-MCPD in Lebensmitteln



Freies 3-MCPD kann in Lebensmitteln beim Erhitzen sowie bei der Salzsäurehydrolyse entstehen
 Üblich sind Gehalte von $< 10 \mu\text{g}/\text{kg}$ bis in den mittleren $\mu\text{g}/\text{kg}$ Bereich.



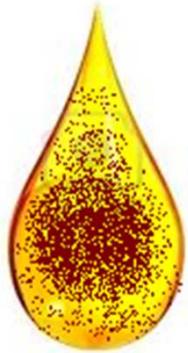
Soja- & Würzsaucen;
 Pflanzenproteinhydrolysate



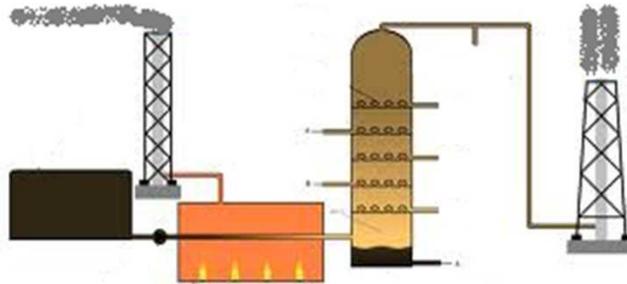
Röstmalz



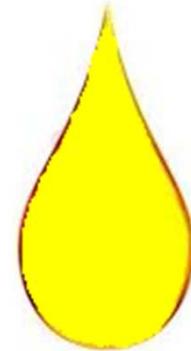
(Fettsäure-) gebundenes Glycidol & MCPD in Ölen und Fetten



Rohes Öl



Raffination



Raffiniertes Öl

Gebundenes MCPD & Glycidol entsteht überwiegend bei der Öl- und Fettraffination während der Desodorierung.

Die Bildung der Kontaminanten hängt von der Ölzusammensetzung sowie der Prozeßsteuerung ab

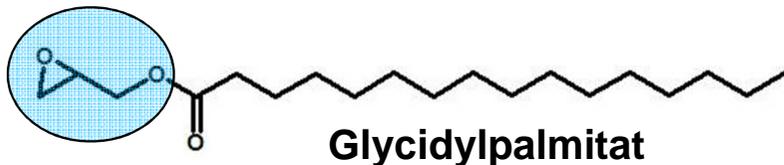
Bildung von gebundenem Glycidol & MCPD aus natürlichen Ölbestandteilen

Mono- & Diacylglyceride (Glycerin- mono- & di-Fettsäureester)

Deso-Temp. > 200° C

Glycidylester

- Monoester des Fettsäurespektrums
- „niedrige“ Siedepunkte
- reaktive Epoxifunktion

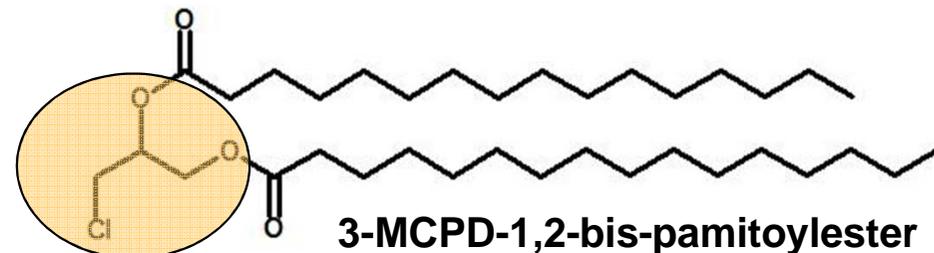


Deso-Temp. > 200° C

Natürliche (!) HCl-Quellen: z.B. FeCl_x , chlorierte Phytosphingoside¹⁾

2- & 3-MCPD-ester

- 1-/2-Mono- & 1,2-/1,3-Diester des Fettsäurespektrums
- „hohe“ Siedepunkte ; chemisch relativ stabil



1) K. Nagy et al.: Mass-defect filtering of isotope signatures to reveal the source of chlorinated palm oil contaminants; *Food Addit. Contam.* 2011, 28, 1492–1500

Toxikologische Bewertung von MCPD

➤ Freies 3-MCPD

In mehreren Tierversuchsstudien wurden toxische Effekte (u.a. Nierentumore) festgestellt
MRL (*Maximum Residue Limit*): 20 µg/kg in HVP & HVP-Produkten

EU Commission Regulation N° 466/2001

➤ Gebundenes 3-MCPD

TDI (*Tolerably Daily Intake*): 2 µg/kg bw d

Im Tierversuch wurde aktuell eine weitgehende Freisetzung von 3-MCPD aus der gebundenen Form während der Verdauung belegt ²⁾

➤ Freies & gebundenes 2-MCPD

Bislang keine toxikologischen und kaum analytische Daten verfügbar

²⁾ EFSA (2011). Scientific report submitted to EFSA 'Comparison between 3-MCPD and its palmitic esters in a 90-day toxicological study' prepared by E. Barocelli, A. Corradi, A. Mutti and P.G. Petronini, University of Parma, Parma, Italy. CFP/EFSA/CONTAM/2009/01.

Toxikologische Bewertung von Glycidol

➤ Freies Glycidol

Epoxide sind hochreaktiv und binden an viele funktionelle Gruppen

⇒ **Diverse toxische Effekte wurden in vivo & in vitro nachgewiesen**

Einstufung gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [EU-GHS/CLP]

Akute Toxizität, Oral (Kategorie 4)

Akute Toxizität, Einatmen (Kategorie 3)

Akute Toxizität, Haut (Kategorie 4)

Reizwirkung auf die Haut (Kategorie 2)

Augenreizung (Kategorie 2)

Keimzell-Mutagenität (Kategorie 2) ←

Karzinogenität (Kategorie 1B) ←

Reproduktionstoxizität (Kategorie 1B) ←

Spezifische Zielorgan-Toxizität - einmalige Exposition (Kategorie 3)

Einstufung gemäss EU-Richtlinien 67/548/EWG oder 1999/45/EG

Giftig beim Einatmen. Kann Krebs erzeugen. Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.

Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken. Irreversibler Schaden möglich.

Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.

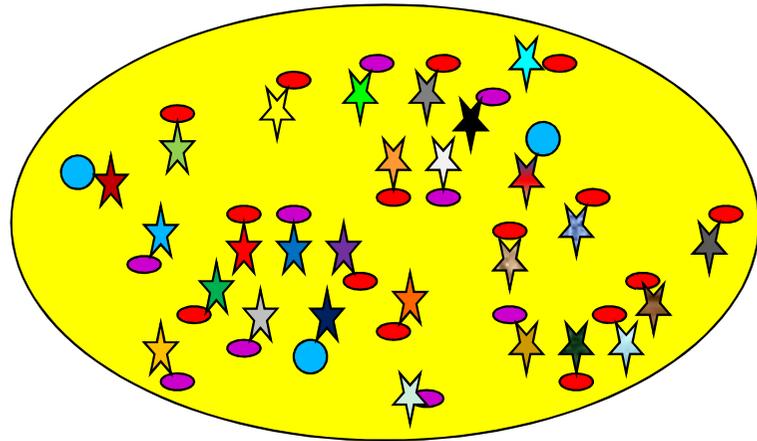


Auszug Sicherheitsdatenblatt von Sigma-Aldrich Co. LLC – 03-2012

➤ Gebundenes Glycidol

**bislang keine toxikologischen Daten verfügbar (aktuell laufen Studien beim BfR)
eine Freisetzung von Glycidol während der Verdauung ist sehr wahrscheinlich**

Direkte Analytik: Bestimmung der originären Ester



Hypothetisches Öl
enthält nur 3 relevante Fettsäuren

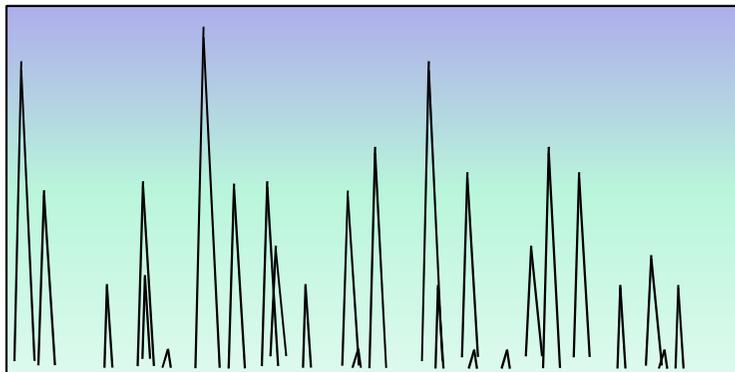
Aber bis zu:

3 Glyceridylester
9-MCPD-monoester
15 MCPD-diester

ggf. Matrix-clean-up

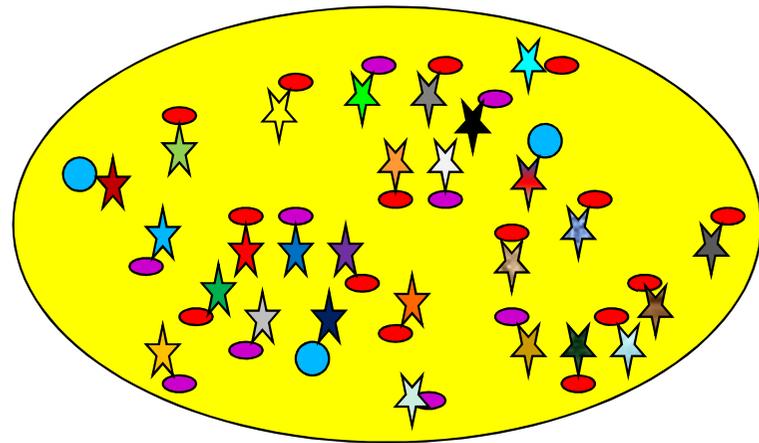


LC-MS



**Das Chromatogramm weist
bis zu 27 Analyten aus !**

Indirekte Analytik: Bestimmung freigesetzter Analyten

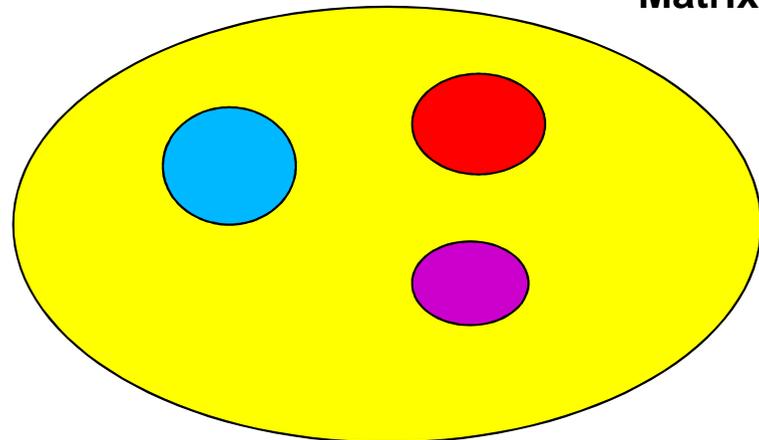


Hypothetisches Öl
enthält nur 3 relevante Fettsäuren

Aber bis zu:

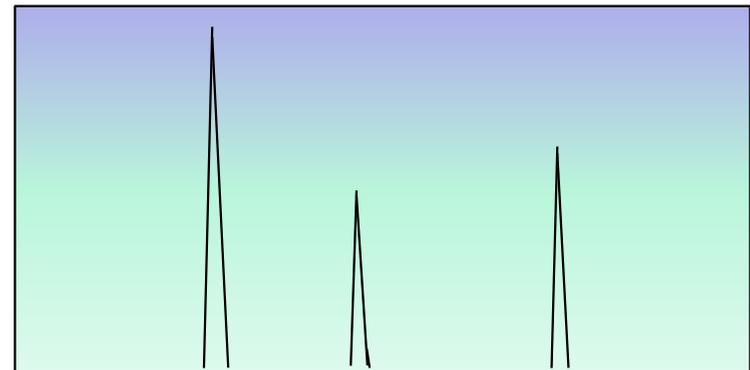
- 3 Glycidylester
- 9-MCPD-monoester
- 15 MCPD-diester

Esterspaltung



Matrixentfernung

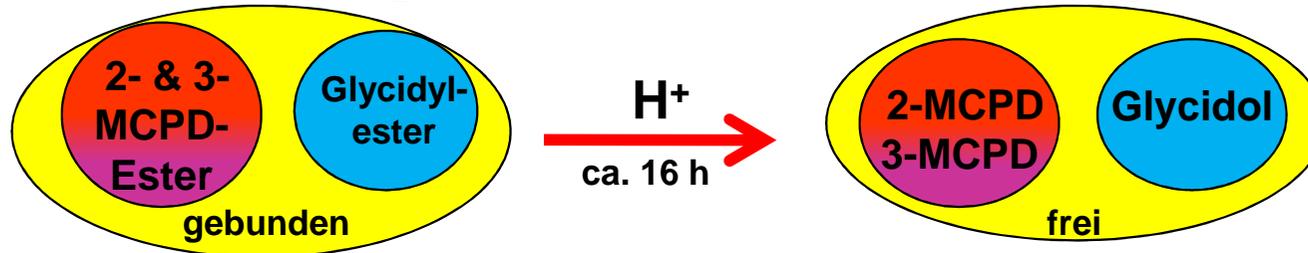
Derivatisierung
GC-MS



**Das Chromatogramm weist
bis zu 3 Analyten aus !**

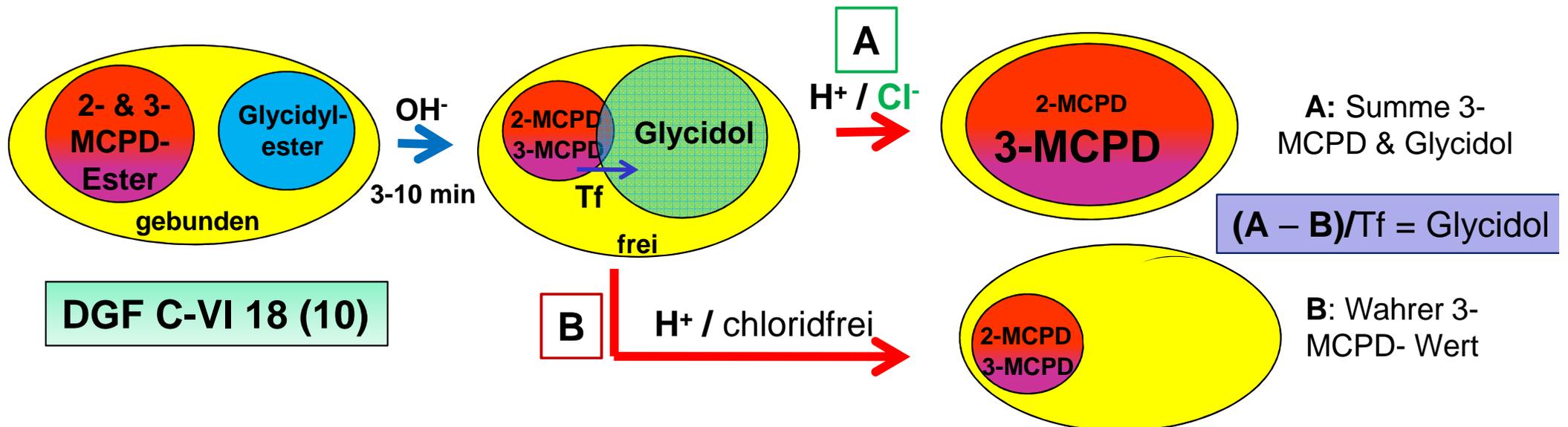
Indirekte Analytik: unterschiedliche Methoden

- Saure Esterspaltung: 2- & 3-MCPD sind stabil, Glycidol wird zerstört



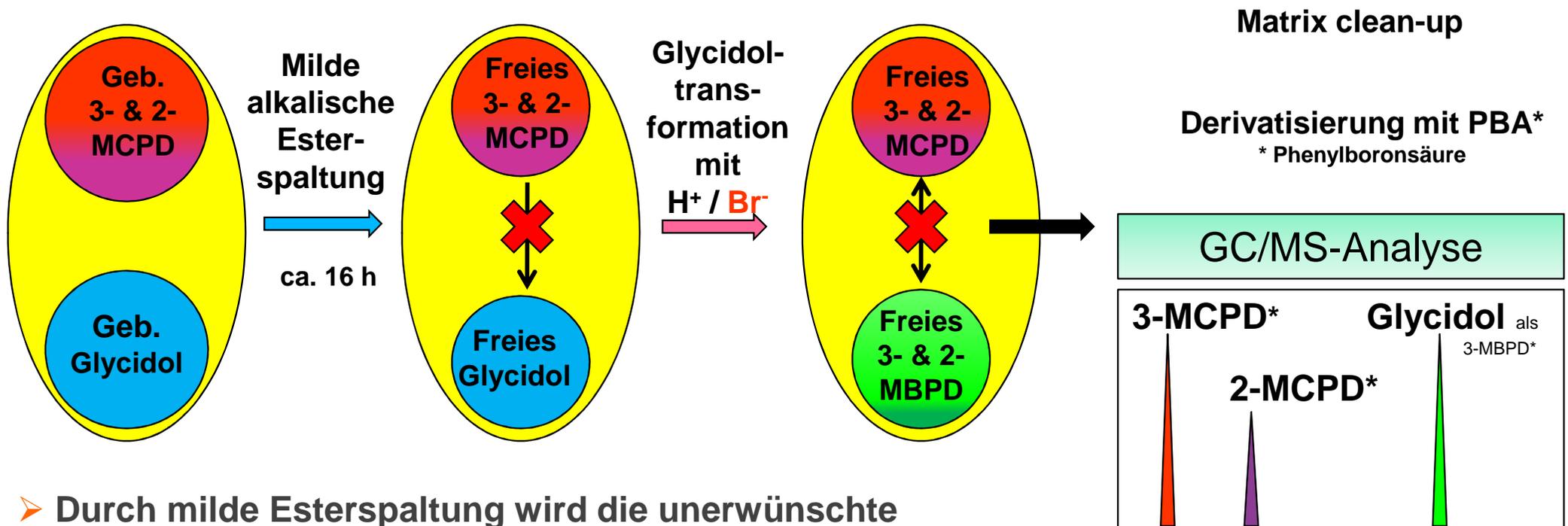
- Basische Esterspaltung: Glycidol ist stabil aber 3-MCPD reagiert zu Glycidol

A) Reaktionsstop sauer mit Chlorid: Originäres & induziertes Glycidol reagiert überwiegend zu 3-MCPD.



B) Reaktionsstop sauer chloridfrei: Wahre 2- & 3-MCPD-Gehalte sind bestimmbar

Indirekte Analytik: SGS Methode "3-in-1"



- Durch milde Esterspaltung wird die unerwünschte Umwandlung von 3-MCPD zu Glycidol minimiert.
- Die Transformation des extrem instabilen Glycidols zu 3-MBPD liefert einen stabilen Analyten mit hervorragenden chromatographischen Eigenschaften.
- Die fettsäuregebundenen Analyten sind in isotopenmarkierter Form kommerziell verfügbar und können als Surrogatstandards eingesetzt werden.

Verbreitung von gebundenem Glycidol & MCPD in Lebensmitteln

Alle Analyten < LOD (25 – 50 µg/kg) in rohen/nativen Ölen und Fetten

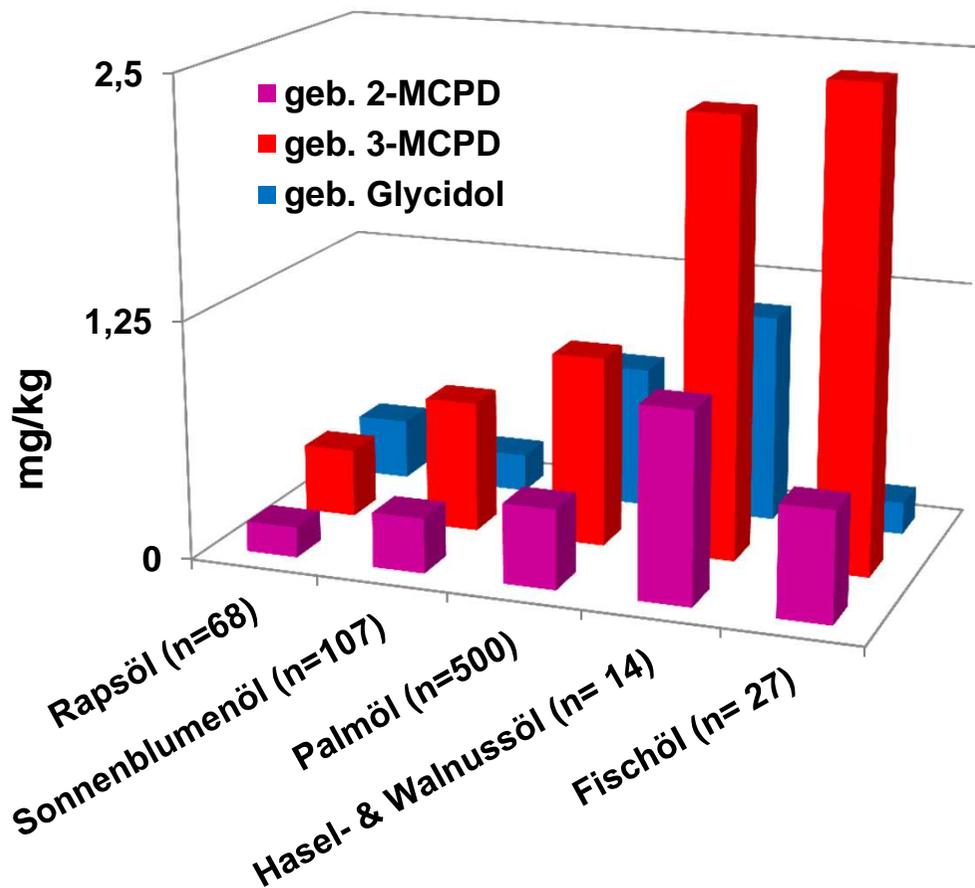


Praktisch alle raffinierten Öle und Fette sind belastet.

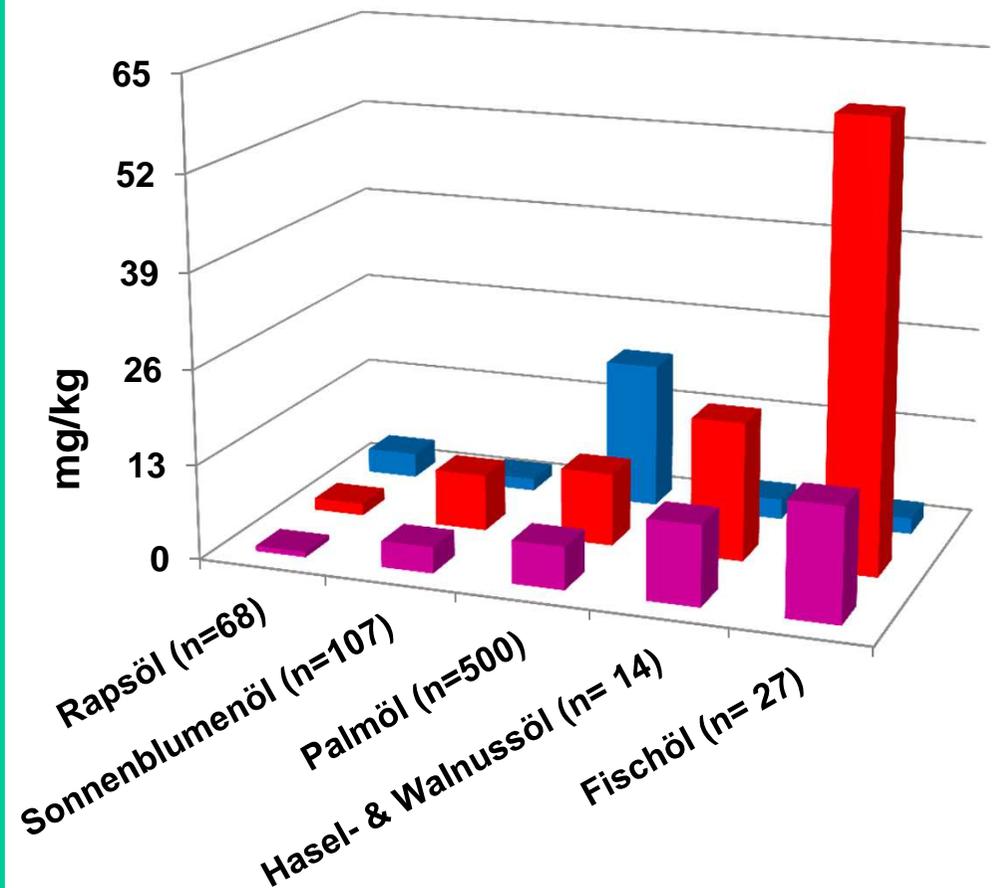


Vorkommen der Analyten in raffinierten Ölen

Mediangehalte in verschiedenen raffinierten Ölen

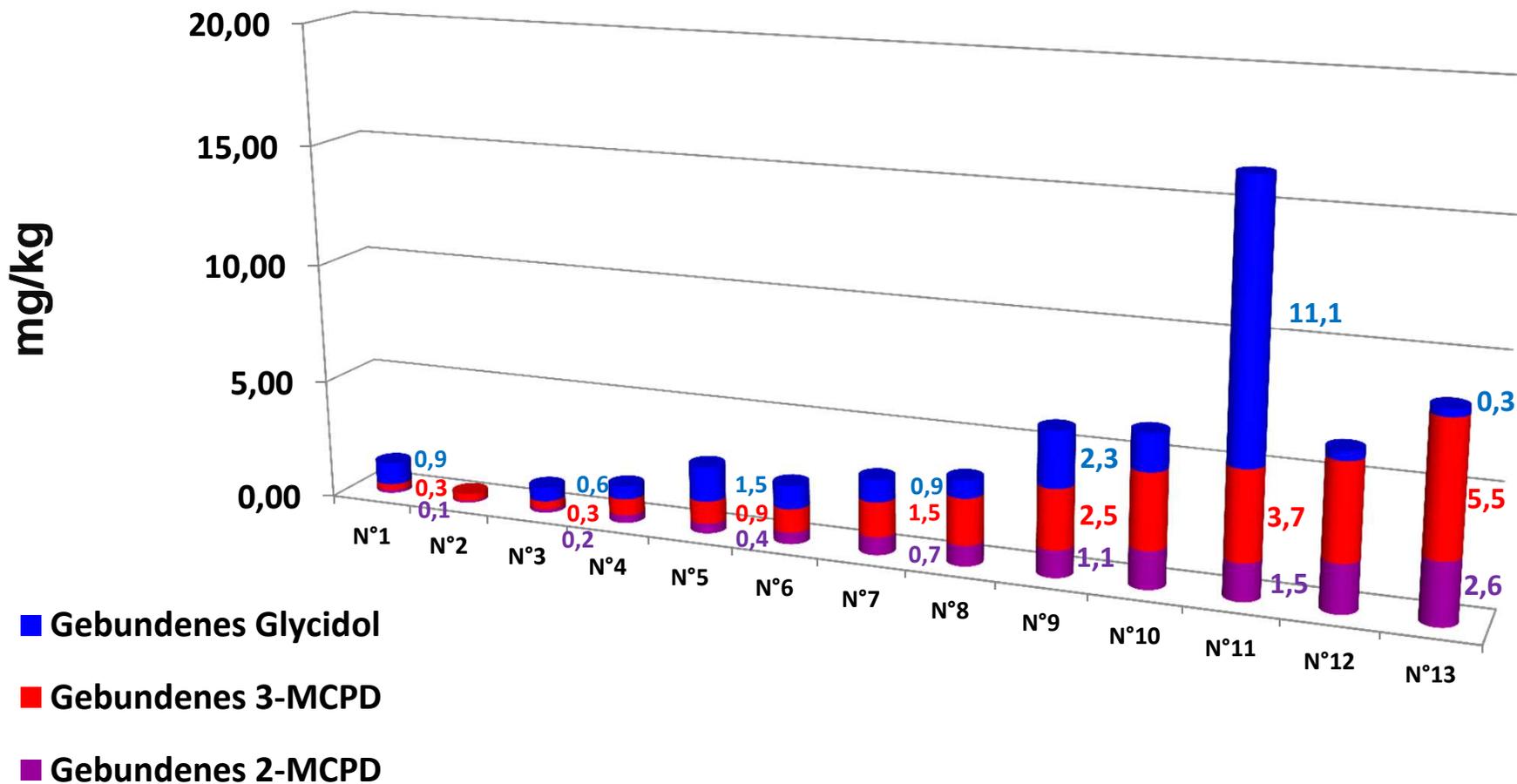


Maximalgehalte in verschiedenen raffinierten Ölen

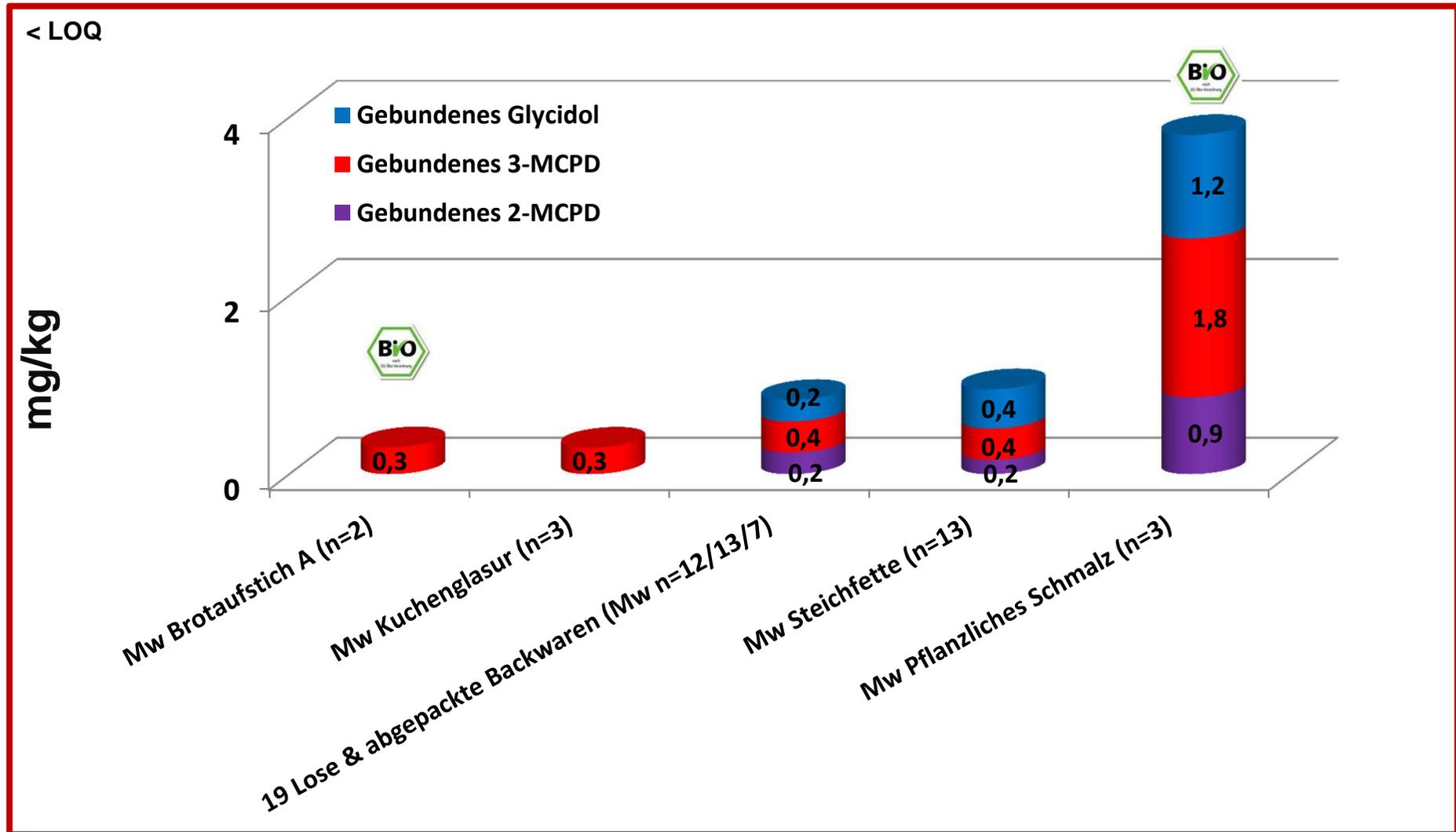


Vorkommen der Analyten in Back- Brat- & Frittierfetten

Vorkommen der Analyten in ausgewählten Brat- Back- & Frittierfetten



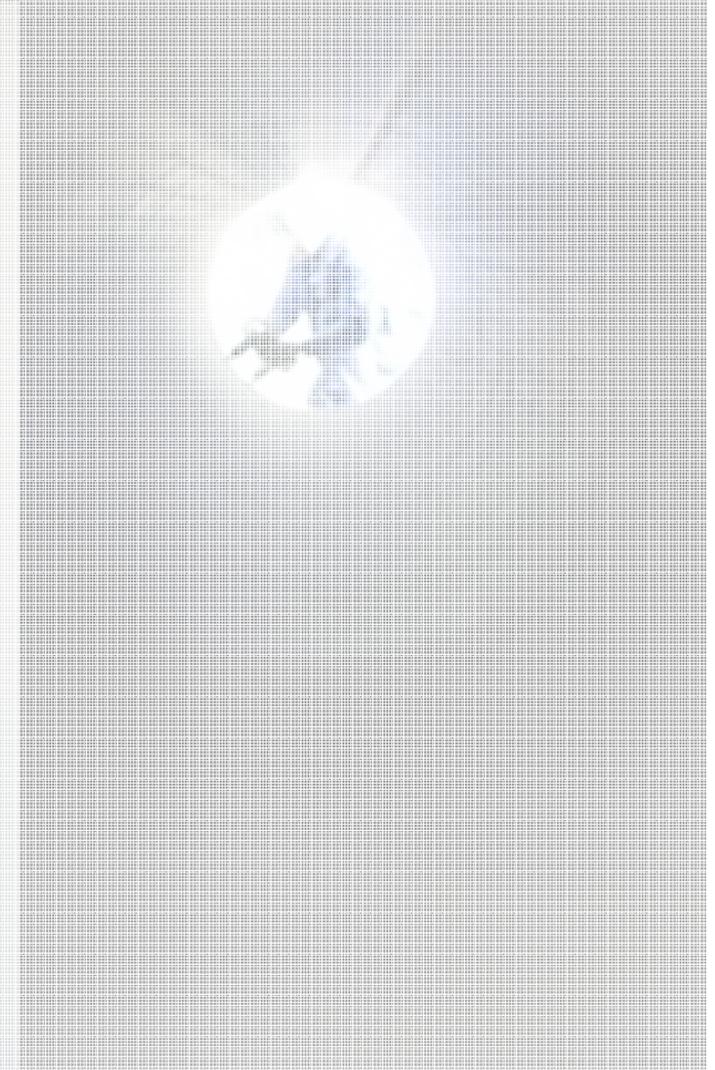
Vorkommen der Analyten > LOQ in ausgewählten fetthaltigen Lebensmitteln



- **Gebundenes MCPD & Glycidol sind toxikologisch relevante Prozeßkontaminanten**
 - **Die Analytik dieser Verbindungen ist anspruchsvoll.**
 - **SGS hat eine Methode (“3-in-1”) zur parallelen Bestimmung von gebundenem 2-MCPD/3-MCPD/Glycidol entwickelt.**
- **Gebundenes MCPD & Glycidol treten weit verbreitet und in relevanten Mengen in raffinierten Ölen sowie öl – und fetthaltigen Lebensmitteln auf.**
- **Gebundenes 2-MCPD kann einen nicht unerheblichen Anteil an dem Gesamt-MCPD-Gehalt raffinierter Öle stellen und sollte in Zukunft entsprechend berücksichtigt werden.**



**Vielen Dank für Ihre
Aufmerksamkeit!**



SGS Germany GmbH
Dr. Jan Kuhlmann
Weidenbaumsweg 137
D-21035 Hamburg
Tel.: +49 (0)40 88 309 423
www.de.sgs.com
Jan.Kuhlmann@sgs.com

WHEN YOU NEED TO BE SURE

SGS