

Analytik von 3-MCPD- und Glycidyl-Fettsäureestern



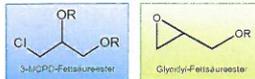
EINE KOMPLIZIERTE GESCHICHTE?

Anna Dingel, Reinhard Matissek

LCI, Lebensmittelchemisches Institut des Bundesverbandes der Deutschen Süßwarenindustrie, Adamsstraße 52-54, 51063 Köln, www.lci-koeln.de

Hintergrund

Bereits seit Jahrzehnten ist das Vorkommen von freiem 3-Monochlorpropan-1,2-diol (3-MCPD) in Produkten aus hydrolysiertem Pflanzenprotein bekannt. 3-MCPD-Fettsäureester (3-MCPD-FE) wurden erstmals im Jahre 2004 in Lebensmitteln nachgewiesen [1]. Ende 2006 wurden 3-MCPD-FE auch in raffinierten Speiseölen beschrieben [2] und dies im Jahr 2007 durch detaillierte Messungen des CVUA Stuttgart bestätigt.



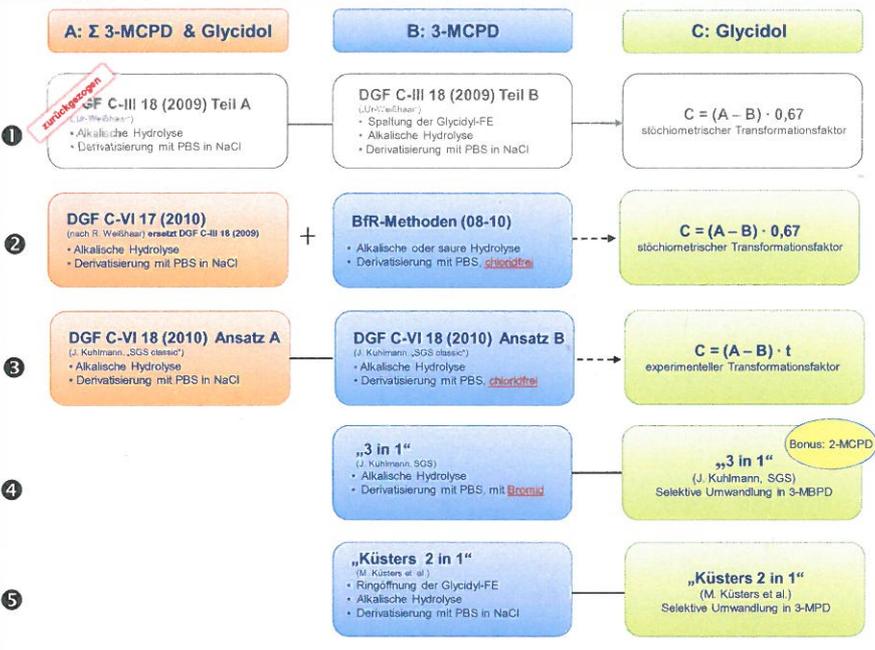
Seitdem wurden verschiedene Analysemethoden zur Erfassung dieser Prozesskontaminante entwickelt. Es wird zwischen direkten Methoden, die einzelne 3-MCPD-FE-Kongenere mittels LC-MS [3] erfassen und indirekten Methoden, die ein Summenresultat mittels GC-MS liefern, unterschieden. Im Rahmen der Methodenentwicklungen wurden auch Glycidyl-Fettsäureester (GFE) in Fetten nachgewiesen und als Ursache für mögliche 3-MCPD-FE-Überbefeude identifiziert.

Ziel

Ziel dieser Arbeit ist es, einen Überblick über die Vielfalt der verschiedenen indirekten Analysemethoden zur Bestimmung von 3-MCPD-FE und den verschiedenen Differenzierungsmöglichkeiten von GFE zu geben. Zur vertiefenden Information werden die, den Methoden zugrundeliegenden Strategien und Reaktionen vergleichend dargestellt.



Auf einem Blick

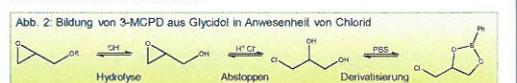


Indirekte Analysemethoden

Alle indirekten Analysemethoden zur Bestimmung von 3-MCPD-FE sind nach dem gleichen Grundprinzip aufgebaut. Nach Zugabe eines internen Standards (3-MCPD-d₅ oder 3-MCPD-FE-d₅) werden die Fettsäureester gespalten und 3-MCPD als gemeinsame Komponente freigesetzt. Nach Abstoppen der Reaktion werden die unverseifbaren Bestandteile und Fettsäuremethylester durch Extraktion mit Hexan entfernt, das freigesetzte 3-MCPD derivatisiert und mittels GC-MS quantifiziert.

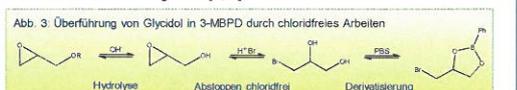


Die aktuell publizierten Methoden unterscheiden sich im Wesentlichen nur in der Art der Hydrolyse und der Derivatisierung. Die im Jahr 2007 entwickelte, unter dem Schlagwort „Ur-Weißhaar“ **1** A bekannte Methode kombiniert eine alkalische Hydrolyse mittels Natriummethylat und die Derivatisierung mit Phenylboronsäure (PBS) in Anwesenheit von Chloridionen [4]. Da festgestellt wurde, dass durch diese Reaktionsführung auch GFE in freies 3-MCPD umgewandelt und gemeinsam detektiert werden, war die Entwicklung weiterer Analysemethoden und Differenzierungsmöglichkeiten Voraussetzung um 3-MCPD-FE-Überbefeude zu vermeiden.

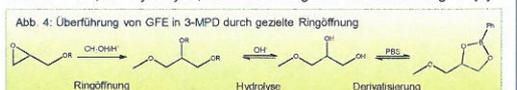


Das BfR entwickelte drei verschiedene chloridfreie Analysemethoden, durch die nur der 3-MCPD-FE-Gehalt bestimmt werden kann **2** B [8].

Weitere Ansätze nutzen die vorangestellte gezielte Spaltung der GFE mit anschließender Differenzrechnung **1**. Nur eine chloridfreie Reaktionsführung verhindert die Bildung von 3-MCPD aus Glycidol und ermöglicht eine gezielte Differenzierung [6, 8]. Die Unterscheidung kann entweder durch ein Zwei-Ansatzprinzip (mit/ohne NaCl) **3** oder durch Austausch von NaCl durch NaBr und damit selektive Bildung von 3-Monobrompropan-1,2-diol (3-MBPD) aus GFE in einem Reaktionsansatz erfolgen **4** [6, 7].



Alternativ wird auch eine gezielte Ringöffnung und Umwandlung der GFE in 3-Methoxypropan-1,2-diol-Ester (3-MPD-FE) beschrieben. Anschließend erfolgt, gemeinsam mit den in der Probe vorliegenden 3-MCPD-FE, die Hydrolyse, Derivatisierung und Quantifizierung **5** [9].



Neben alkalischer und saurer Hydrolyse der Fettsäureester werden auch enzymatische Verfahren beschrieben. Miyazaki et al. führen die Esterspaltung mit der *Candida rugosa*-Lipase in Anwesenheit von Bromid durch. Analog zu Abb. 3 werden Glycidyl-FE in 3-MBPD umgewandelt [10].

Fazit und Ausblick

Seit Bekanntwerden des Vorkommens von 3-MCPD-FE in raffinierten Speisefetten und Ölen wurden eine Vielzahl von verschiedenen Analysemethoden entwickelt und für viele anfänglich auftretende analytischen Schwierigkeiten praktikable Lösungswege gefunden. Die vorgenommene Zusammenstellung gibt eine Übersicht über die Vielfalt verschiedener indirekter Analysemethoden in diesem Bereich. Darüber hinaus ist eine bessere Vergleichbarkeit der verschiedenen Reaktionsstrategien und damit detektierten Analyten gegeben. Um zielgerichtete Aussagen treffen zu können, ist die jeweils geeignetste Methode/Methodenkombination zu wählen, denn die Analytik von 3-MCPD- und Glycidyl-Fettsäureestern ist keine komplizierte Geschichte!

Literatur

- [1] Svejtková B, Novotný O, Divinová V, Réblová Z, Doležal M, Velišek J (2004) Czech J Food Sci 22: 190-196
- [2] Zelinkova Z, Svejtková B, Velišek J, Doležal M (2006) Food Additives and Contaminants 23: 1290-1298
- [3] Haines T, Adlaf K, Pierceall R, Lee I, Venkatasubramian, Collison M (2011) J Am Oil Chem Soc 88: 1-14
- [4] Weißhaar R (2008) Eur J Lipid Sci Technol 110: 183-186
- [5] Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaften (2010) DGF Einheitsmethode C-VI 17 (10) Abteilung C. 1. WVG. Stuttgart.
- [6] Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaften (2010) DGF Einheitsmethode C-VI 18 (10) Abteilung C. 1. WVG. Stuttgart.
- [7] Kuhlmann J (2011) Eur J Lipid Sci Technol, 113: 335-344
- [8] Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) (2009) Methode_82_FC-009-01
- [9] Küsters M, Birmer U, Reeser S, Gallitzendörfer R, Gerhartz M (2011) J Agric Food Chem 59: 6263-6270
- [10] Miyazaki K, Koyama K, Sasako H, Hirao T (2012) J Am Oil Chem Soc 89: 1403-1407