

Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg

Fakultät Life Sciences

Studiengang Ökotoxikologie

Langzeitversuche verschiedener Minimierungsansätze von 2- und 3-MCPD-Fettsäureestern und Glycidylestern in Fischstäbchen

Bachelorarbeit

Tag der Abgabe:

21.10.2017

Vorgelegt von:

Viola Borell du Vernay

Erstgutachter:

Prof. Dr. Jan Fritsche

Zweitgutachter:

M.Sc. Sybille Merkle

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Grundlagen	2
2.1.	Herstellung von Fischstäbchen.....	2
2.2.	Wechselwirkungen während des Frittierens.....	4
2.3.	Verderbsprozesse des Frittieröls	4
2.3.1.	Total polar material	5
2.3.2.	Indikationen für die chemischen Reaktionen	6
2.4.	3-MCPD und 3-MCPD-Fettsäureester	6
2.5.	2-MCPD und 2-MCPD-Ester	8
2.6.	Glycidylester	9
2.7.	Einfluss von L-Cystein auf die Bildung von 3-MCPD-E, 2-MCPD-E und G-E.....	10
2.8.	Einfluss von Filtern auf die Bildung von 3-MCPD-E, 2-MCPD-E und G-E.....	11
2.9.	Einfluss von Adsorbentien auf die Bildung von 3-MCPD-E, 2-MCPD-E und G-E.....	12
2.10.	Sonstige Einflussfaktoren auf die Bildung von 3-MCPD-E, 2-MCPD-E und G-E.....	12
2.11.	Statistische Testverfahren	13
2.11.1.	t-Test	13
2.11.2.	Verrechnung von Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion	14
3.	Versuchsdurchführung	14
3.1.	Probengenerierung	14
3.1.1.	Allgemeiner Versuchsaufbau	14
3.1.2.	Versuch 1: Zugabe von L-Cystein in die Nasspanade.....	16
3.1.3.	Versuch 2: Filterung des Öls	17
3.1.4.	Versuch 3: Zugabe von Köstrolith-Pulver.....	18
3.2.	Probenaufarbeitung und -analyse	19
4.	Ergebnisse und Diskussion.....	21
4.1.	Versuch 1: Zugabe von L-Cystein in die Nasspanade.....	21
4.1.1.	Auswertung der Beobachtungen	21
4.1.2.	Auswertung der Gehalte an 3-MCPD-E, 2-MCPD-E und G-E im Frittieröl	22

4.1.3.	Auswertung der Gehalte an 3-MCPD-E, 2-MCPD-E und G-E in den Fisch-Patties	24
4.1.4.	Vergleich der Ergebnisse mit den Ergebnissen von Wiebers (2016)	26
4.2.	Versuch 2: Filtern des Öls	27
4.2.1.	Auswertung der Beobachtungen	27
4.2.2.	Auswertung der Gehalte an 3-MCPD-E, 2-MCPD-E und G-E im Frittieröl	28
4.2.3.	Auswertung der Gehalte an 3-MCPD-E, 2-MCPD-E und G-E in den Fisch-Patties	30
4.2.4.	Vergleich der Ergebnisse mit den Ergebnissen von Nitsche (2017)	31
4.3.	Versuch 3: Zugabe von Köstrolith-Pulver	32
4.3.1.	Auswertung der Beobachtungen	32
4.3.2.	Auswertung der Gehalte an 3-MCPD-E, 2-MCPD-E und G-E im Frittieröl	34
4.3.3.	Vergleich der Ergebnisse mit den Ergebnissen von Roubal (2016)	34
4.4.	Vergleich der Strategien und Diskussion	35
4.4.1.	Vergleich der Effektivität bezüglich der Minimierung von 3-MCPD-E	36
4.4.2.	Vergleich der Effektivität bezüglich der Minimierung von 2-MCPD-E	38
4.4.3.	Vergleich der Effektivität bezüglich der Minimierung von G-E	39
5.	Ausblick	40
	Zusammenfassung	42

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Vom Fisch zum Stäbchen.	3
Abbildung 2: Schematische Darstellung der Hydrolyse eines Triacylglycerids Quelle: (Drain, 2016, http://nordicfoodlab.org)	5
Abbildung 3: Zersetzungsprozess von Glycerol zu Acrolein Quelle: (Blume, 2012, http://www.chemieunterricht.de/dc2/haus/v013.htm)	6
Abbildung 4: Strukturformel von 3-MCPD	7
Abbildung 5: 3-MCPD-Fettsäureester Quelle: (Weißhaar, 2015).....	8
Abbildung 6: Skelettformel von 2-MCPD Quelle: In Anlehnung an (Lebensmittelchemisches Institut des Bundesverbandes der Deutschen Süßwarenindustrie e.V. (BDSI), 2016).....	8
Abbildung 7: Skelettformel Glycidol	9
Abbildung 8: Skelettformel Glycidylester	9
Abbildung 9: Bildungsmechanismus von S-(2,3-dihydroxypropyl)Cystein	10
Abbildung 10: Allgemeiner täglicher Versuchsaufbau	16
Abbildung 11: Cysteinhaltige Fisch-Patties	17
Abbildung 12: Farbvergleich zwischen mit und ohne L-Cystein sowie Tag 3 und 14	22
Abbildung 13: Konzentration von 3-MCPD-E und verwandte Kontaminanten im Öl ohne Zugabe von L-Cystein in der Referenzreihe	23
Abbildung 14: Konzentration von 3-MCPD-E und verwandte Kontaminanten im Öl unter Zugabe von L-Cystein in der Versuchsreihe.....	24
Abbildung 15: Konzentration von 3-MCPD-E und verwandte Kontaminanten in den Fischstäbchen ohne Zugabe von L-Cystein in der Referenzreihe.....	25
Abbildung 16: Konzentration von 3-MCPD-E und verwandte Kontaminanten in den Fischstäbchen mit Zugabe von L-Cystein in der Versuchsreihe.....	26
Abbildung 17: Vergleich der Schaumbildung zwischen gefiltertem Öl (links) und ungefiltertem Öl (rechts).....	28
Abbildung 18: Konzentration von 3-MCPD-E und verwandte Kontaminanten im Öl ohne Filterung des Öls.....	29
Abbildung 19: Konzentration von 3-MCPD-E und verwandte Kontaminanten im Öl mit Filterung des Öls.....	29
Abbildung 20: Konzentration von 3-MCPD-E und verwandte Kontaminanten in den Fischstäbchen ohne Filterung des Öls in der Referenzreihe.....	30
Abbildung 21: Konzentration von 3-MCPD-E und verwandte Kontaminanten in den Fischstäbchen mit Filterung des Öls	31
Abbildung 22: Schaumbildung nach dem ersten Einschalten im KÖG (links).....	32
Abbildung 23: Vergleich zwischen unerhitztem KÖG (links) und KÖG nach dem ersten Frittieren (Standzeit = 4 Stunden).....	33

Abbildung 24: Farbunterschiede zwischen im KÖG frittierten Fisch-Patty(links) und im Referenz-Öl frittiertes Fisch-Patty am siebten Frittiertag.....	33
Abbildung 25: Konzentration von 3-MCPD-E und verwandte Kontaminanten im Öl nach Zugabe von Köstrolith.....	34
Abbildung 26: Relative Veränderung des 3-MCPD-E-Gehalts in Fischstäbchen im Vergleich zum Gehalt des jeweiligen an diesem Tag vorliegenden Referenzwerts.	36
Abbildung 27: Relative Veränderung des 3-MCPD-E-Gehalts in den Frittierölen im Vergleich zu dem jeweiligen an diesem Tag vorliegenden Referenzwerts.	37
Abbildung 28: Relative Veränderung des 2-MCPD-E-Gehalts in Öl im Vergleich zum jeweiligen, an diesem Tag vorliegenden Referenzwertes.....	38
Abbildung 29: Relative Veränderung des G-E-Gehalts in Öl im Vergleich mit dem an diesem Tag vorliegenden Gehalt in der dazugehörigen RR.	39

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Materialien und Geräte über alle Versuche.....	15
Tabelle 2: Weitere Materialien und Geräte des 1. Versuchs.....	16
Tabelle 3: L-Cysteingehalte in der Nasspanade.....	17
Tabelle 4: Zusätzliche Materialien und Geräte für Versuch 2.....	18
Tabelle 5: Zusätzlich verwendete Materialien und Geräte für den dritten Versuch.....	18
Tabelle 6: Materialien für die Probenaufbereitung.....	19
Tabelle 7: Geräte für die Probenaufbereitung.....	19
Tabelle 8: Vergleich der Konzentrationen in Fisch-Patties nach dem Frittieren von 54 Stück.	26
Tabelle 9: Qualitativer Vergleich der Entwicklung der Gehalte in Fisch-Patties.	27
Tabelle 10: Vergleich des Entwicklungstrends der Kontaminantengehalte der gefilterten Frittieröle aus Nitsche (2017) und Borell du Vernay (2017) zwischen dem ersten und fünften Tag sowie zwischen dem fünften und dem zehnten Tag.	31
Tabelle 11: Vergleich der Trends der Kontaminantengehalte in Fisch-Patties aus Nitsche (2017) und Borell du Vernay (2017) zwischen dem ersten und fünften Tag sowie zwischen dem fünften und dem zehnten Tag.	32
Tabelle 12: Zusammenfassung der Ergebnisse.	40

Definitionsverzeichnis

- Bestimmungsgrenze** Die kleinste Konzentration eines Analyten, die quantitativ mit einer festgelegten Präzision bestimmt werden kann. Erst oberhalb der Bestimmungsgrenze können belastbare quantitative Analyseergebnisse angegeben werden (DIN-Normenausschuss Materialprüfung; Materials Testing Standards Committee, 2008).
- Referenzreihe** Die Referenzreihe eines Teilversuchs wurde simultan zur Versuchsreihe frittiert. Die Rahmenbedingungen der Referenzreihe entsprachen den Rahmenbedingungen des normalen Frittiervorgangs.
- Versuchsreihe** Die Versuchsreihe des jeweiligen Teilversuchs umfasste die Frittierreihen, in denen die Rahmenbedingungen vom Standardfrittiervorgang abwichen. Dazu gehörte die Frittierreihe mit Zugabe von L-Cystein in die Panade, mit Filtration des Öls und mit Zugabe von Köstrolith-Pulver in das Frittieröl.

Abkürzungsverzeichnis

2-MCPD	2-Monochlor-1,2-Propandiol
2-MCPD-E	2-MCPD-Fettsäureester
3-MCPD	3-Monochlor-1,2-Propandiol
3-MCPD-E	3-MCPD-Fettsäureester
BLL	Bund für Lebensmittelrecht und Lebensmittelkunde
CONTAM	EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain
DAG	Diacylglyceride
EFSA	European Food Safety Authority
FEDIOL	Verband der europäischen Pflanzenöl- und Proteinschrotindustrie
FEI	Forschungskreis der Ernährungsindustrie
FFA	Free Fatty Acid/ Freie Fettsäure
GC-MS	Gaschromatographie mit einem Massenspektrometer
G-E	Glycidylester
HVP	Hydrolysiertes Pflanzenprotein
IARC	International Agency for Research on Cancer
KG	Körpergewicht
KÖG	Köstrolith-Pulver-Rapsöl-Gemisch
NaCl	Kochsalz
OEHHA	Office of Environmental Health Hazard Assessment
OVID	Verband der ölsaatenverarbeitenden Industrie in Deutschland e. V.
PV	Peroxidzahl
RR	Referenzreihe
TAG	Triacylglyceride
TDI	Total Daily Intake
VO	Europäische Verordnung
VR	Versuchsreihe

1. Einleitung

3-Monochlor-1,2-propandiol (3-MCPD) wurde erstmals 1978 in hydrolysiertem Pflanzenprotein entdeckt (Velíšek, Davídek, Hajslova, & Janíček, 1978) und seitdem in verschiedenen Lebensmitteln, wie z.B. Sojasoße, Frittieröl, Pommes Frites, Grillfleisch oder Fischprodukten, nachgewiesen (Lee & Khor, 2015, Zelinkova, Svejkovska, Velisek, & Dolezal, 2007, Aniolowska & Kita, 2015 und Schallschmidt, et al, 2011). Es wird vermutet, dass die Verbindung bei der Hitzebehandlung von chloridhaltigen Lebensmitteln oder einer Chloridquelle zusammen mit Glycerol oder Glycerolderivaten, wie z.B. Lipiden entsteht (Svejkovská, et al., 2004). Vor allem bei der Desodorierung als Schritt bei der Raffination von Speiseöl besteht die Gefahr, dass sich diese, von der *International Agency for Research on Cancer (IARC)* als möglicherweise krebserregend eingestufte Prozesskontaminante, bildet (*FEDIOL*, 2015 und *IARC*, 2014). Expositionsabschätzungen der *European Food Safety Authority (EFSA)* zeigten, dass vor allem Kinder und Jugendliche für 3-MCPD, 2-MCPD und Glycidylester (G-E) exponiert sind (*Bundesinstitut für Risikobewertung*, 2016). Vor diesem Hintergrund ist eine Reduktion dieser Kontaminanten während des Herstellungsprozess von Lebensmitteln sinnvoll und hat einen Forschungsbedarf generiert. Daraus entstanden unter anderem die Anstrengungen vom *FEDIOL* (Verband der europäischen Pflanzenöl- und Proteinschrotindustrie), *BLL* (Bund für Lebensmittelrecht und Lebensmittelkunde) und *OVID* (Verband der ölsaatenverarbeitenden Industrie in Deutschland e. V.) die Konzentration der Kontaminanten im raffinierten Öl zu reduzieren. Da insbesondere für Fisch und Fischerzeugnisse nur wenige wissenschaftliche Daten der Prozesskontaminanten zur Verfügung stehen, wurde das vom *Bundesministerium für Wirtschaft und Energie* (via *Aif/FEI*) geförderte Projekt „Minimierung von 2- und 3-MCPD, Glycidol sowie deren Fettsäureester in geräucherten und thermisch behandelten Fischerzeugnissen“ ins Leben gerufen, welches Erkenntnisse über die Expositionsabschätzung, die Entstehung und die Minimierung in Fischerzeugnissen liefern soll. Die Relevanz, dieser Untersuchung, insbesondere bei Fischstäbchen, zeigt eine statistische Erhebung der *Arbeitsgemeinschaft Verbrauchs- und Medienanalyse*, in der der Konsum von Fischstäbchen aus der Tiefkühltruhe von 2013 bis 2016 untersucht wurde. Befragt wurden 23083 Personen und das Ergebnis auf ca.70 Millionen Personen hochgerechnet. Grundlage der Erhebung war die deutschsprachige Bevölkerung ab 14 Jahren. Dabei zeigt sich eine konstant hohe Anzahl an Personen, die regelmäßig Fischstäbchen essen. Ungefähr 50 % der Bevölkerung in Deutschland essen mindestens einmal pro Monat Fischstäbchen und ca. 10 % sogar mindestens einmal die Woche. Dabei hat sich die Anzahl der Personen, die nie Fischstäbchen konsumieren, um 2 % auf 21 % reduziert (*IFAK, Ipsos, & GfK Media and Communication Research*, 2016).

Sobald also Grenzwerte, aus gesundheitlichen Gründen, gesetzlich eingeführt werden, sind insbesondere die Minimierungsstrategien für die Fischindustrie von Interesse, um effizient den Bedarf decken zu können. Kleine und mittelständische Unternehmen sind besonders darauf

angewiesen, da Ihnen meist die Ressourcen fehlen, um eigenständig Maßnahmen zur Reduzierung zu ergreifen. Aus diesem Grund sollen in dieser Arbeit Minimierungsstrategien, die in die Industrie transferiert werden können, zur Reduktion von 3-MCPD-Fettsäureester (3-MCPD-E) hinsichtlich ihrer Effektivität untersucht werden. Es wurden dabei drei Ansätze („Zugabe von L-Cystein in die Nasspanade von Fischstäbchen“, „Herausfiltern von Panadeteilchen aus dem Frittieröl“ und „Zugabe von Köstrolith-Pulver in das Frittieröl“) ausgewählt, weil diese sich aufgrund der Literaturrecherche und vorangegangenen Experimenten als erfolgsversprechend und praktikabel erwiesen haben. Ziel dieser Arbeit ist, Empfehlungen für die Lebensmittelindustrie bezüglich der Verwendungsdauer von Frittieröl abzuleiten.

2. Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen verdeutlicht, auf denen der Versuchsaufbau, die Analyse und der Ausblick beruhen.

2.1. Herstellung von Fischstäbchen

Gemäß den Leitsätzen des Deutschen Lebensmittelbuchs sind Fischstäbchen „panierte Fischportionen länglicher Form, in der Regel vorgebraten, aus Blöcken von praktisch grätenfreien Fischfilets [...], bei denen das Gewicht des einzelnen panierten Fischstäbchens in der Regel 30 g beträgt“ (*Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft*, 2016). Dabei muss der Fischanteil sowohl bei Fischstäbchen als auch bei anderen Fischerzeugnissen in Panade mindestens 65 % der Nennfüllmenge betragen (*Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft*, 2016).

In der Regel bestehen Fischstäbchen aus Alaska Seelachs (*Theragra chalcogramma*), der auf zwei verschiedene Weisen verarbeitet werden kann (Abbildung 1). Für tiefgekühlte Fischstäbchen aus „Single Frozen-Rohware“ werden die Fische direkt nach dem Fang auf Fabriksschiffen gewaschen, filetiert, enthäutet, zu Fischblöcken geformt und tiefgefroren. „Double Frozen-Rohware“ wird zunächst gefangen, ausgenommen, gefrostet und (meist in China) angelandet. Bei ca. 0 °C werden die angetauten Fische dann filetiert und ein zweites Mal in Blöcken tiefgefroren. Diese Variante ist zum einen kostengünstiger, zum anderen kann es jedoch zu Qualitätseinbußen kommen (*Frozen Fish International GmbH*, 2014). Nach einer Wareneingangskontrolle in der Fischstäbchenfabrik werden die Blöcke mit Hilfe von hintereinander geschalteten Sägen auf die gewünschte Größe zugeschnitten. Paniermaschinen umhüllen das Fischfilet zunächst mit einer Nasspanade aus Mehl, Kartoffelstärke, Salz und Gewürzen, sodass die darauffolgende Trockenpanade aus Paniermehl haften bleibt (*Frozen Fish International GmbH*, 2014). Üblicherweise werden die Fischstäbchen für 0,5-1 Minute bei 180 °C bis 200 °C vorfrittiert, damit die Fischstäbchen bei der Zubereitung beim Verbraucher knusprig werden. Bei dieser kurzen Zeitspanne bleiben die Stäbchen im Kern noch gefroren. Danach werden

sie auf die gewünschte Temperatur von ca. -25 °C bis -30 °C wieder heruntergekühlt und verpackt (Tülsner, 1994, Krane, et al., 1991 und Vreden, et al., 2008). Abbildung 1 verdeutlicht den Prozess der Herstellung.

Vor dem Verzehr werden die Fischstäbchen dann frittiert, gebraten oder in einem Ofen gebacken.

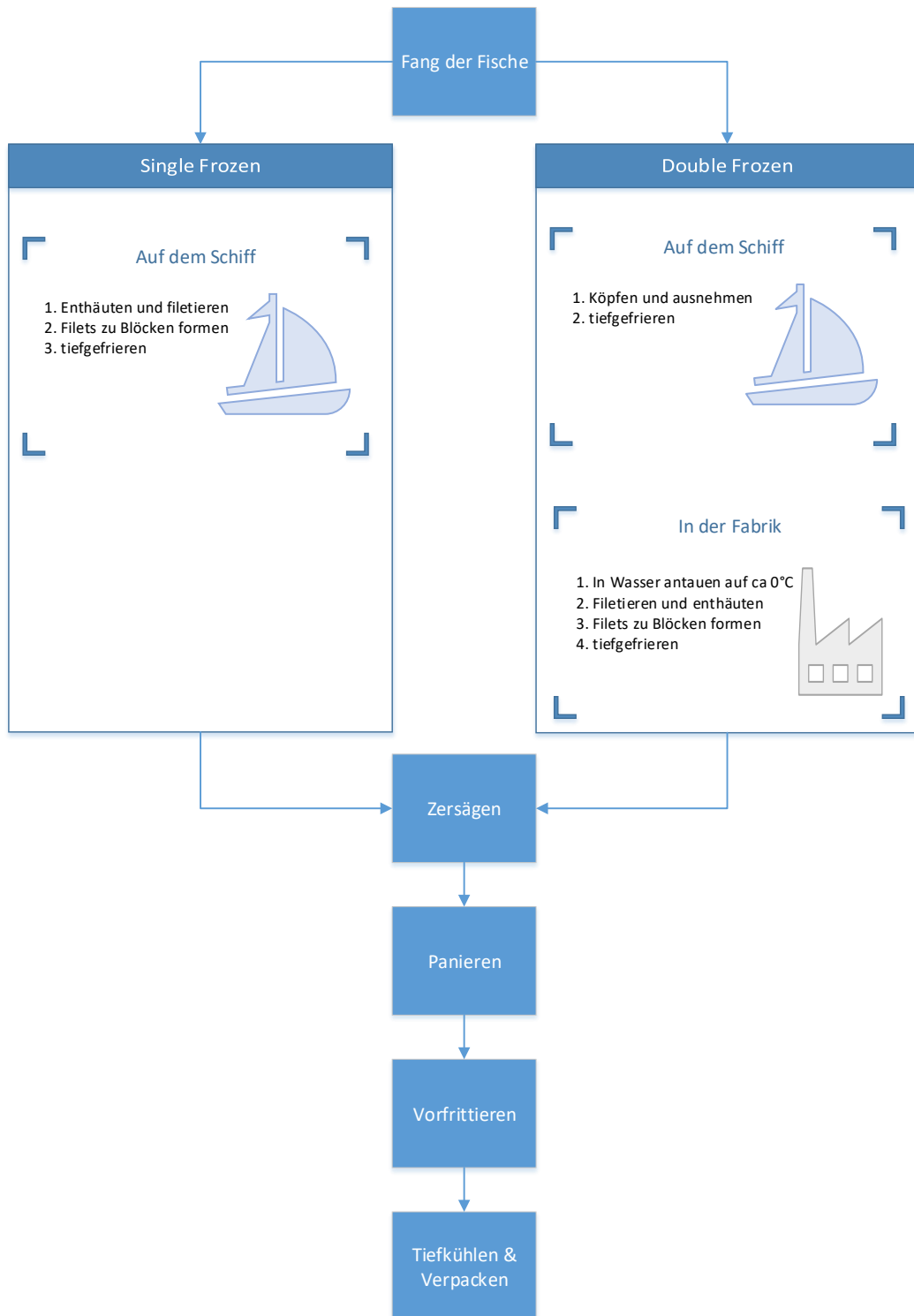


Abbildung 1: Vom Fisch zum Stäbchen.

2.2. Wechselwirkungen während des Frittierens

Beim Frittieren findet vor allem ein Dehydratisierungsprozess statt. Wasser sowie wasserlösliche Inhaltsstoffe gehen dabei zunächst als Wasserdampf aus dem Frittiergut in das Frittieröl über und werden schließlich aufgrund der geringeren Dichte an die Umwelt abgegeben. Durch die Dehydratisierung bildet sich eine dünne Isolationsschicht aus Wasserdampf zwischen Frittiergut und -öl aus, die das Lebensmittel kühlt und ein Verkohlen bis das komplette Wasser verdampft ist, verhindert. Gleichzeitig dringt Fett in die freigewordenen Hohlräume ein und der innere Teil des Frittierguts wird gegart. Aminosäuren und Zucker reagieren an der Lebensmitteloberfläche bei der Maillard-Reaktion miteinander. Dabei kommt es zur Bildung von braunen Farbstoffen sowie angenehmen Aromastoffen (Fiebig & Matthäus, 2010). 80 % der Fettaufnahme erfolgt jedoch erst nach dem Herausnehmen des Frittierguts aus der Fritteuse, weil an der Oberfläche haftendes Fett durch den Abkühleffekt aufgesogen wird. Während des Fettbades entweicht der Wasserdampf aus dem Inneren des Frittierguts durch kleine Kanäle. Beim Herausholen des Frittierguts kühlt die Luft in den Kanälen ab, sodass ein Vakuum entsteht, welches an der Oberfläche haftendes Fett in die Kanäle einsaugt. Daher ist es für eine reduzierte Fettaufnahme des Frittierguts wichtig, dieses unter Wärme, sowohl beim Vorfrittieren als auch beim zweiten Fettbad, ausreichend abtropfen zu lassen (*Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft*, 2012). Da dies dem Verbraucher jedoch nicht zuzumuten ist und sich darauf auch nicht verlassen werden kann, sollte nur das Abtropfen beim Vorfrittieren berücksichtigt werden.

2.3. Verderbsprozesse des Frittieröls

Frittieröl muss laufend ersetzt werden, da dieses zum einen vom Frittiergut aufgenommen wird und zum anderen das Öl, bedingt durch Verderbsprozesse, unbrauchbar wird. Der Verderb wird dadurch angeregt, dass das Frittieröl für eine längere Zeit stark schwankenden Temperaturen und Luftsauerstoff ausgesetzt ist, die die thermale und oxidative Zersetzung des Öls fördern. Speisefette und -öle stellen chemische Gemische von Triglyceriden (unpolare Verbindungen) dar, die aus Fettsäuren und Glycerin aufgebaut sind. Dabei ist es unterschiedlichen physikalischen Prozessen und chemischen Reaktionen ausgesetzt (Paul & Mittal, 1996). Die Qualität von Frittierölen wird hauptsächlich durch drei Parameter beeinflusst:

1. **Die Lagerdauer** von Produktion bis Einfüllung in die Fritteuse. Dabei ist das Öl Luft bei Raumtemperatur ausgesetzt. Es kommt zu langsamen Oxidationsprozessen, bei denen instabile Hydroperoxide entstehen, die wiederum zu einer großen Anzahl von Verbindungen, wie beispielsweise Alkoholen, Ketonen oder Epoxide, abgebaut werden (Perkins, 1988).
2. **Die Standby-Zeit**, also die Zeit, die benötigt wird, um das Öl zu erhitzen bzw. nach Gebrauch herunterzukühlen. Das Öl ist während dieser Zeit Luft bei hoher Temperatur ausgesetzt. Es kommt zur langsamen Polymerisation (=Bildung von z.B. zyklischen und

aromatischen Verbindungen) und Pyrolyse (=Bildung von Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht) sowie zur schnellen Oxidation und Isomerisierung (Moreira, Castell-Perez, & Barrufet, 1999).

3. **Frittierzeit**, die Zeit, bei der das Frittieröl auf Frittieretemperatur gehalten wird. Das Frittieröl ist Luft, Dampf, Hitze und den frittierten Lebensmitteln ausgesetzt. Dies verursacht eine schnelle Oxidation, Isomerisation, Polymerisation, Pyrolyse und Hydrolyse (=Bildung von freien Fettsäuren (FFA), Monoacylglyceriden (MAG), Diacylglyceriden (DAG) und Glycerol), bei denen eine Vielzahl von flüchtigen und nicht flüchtigen Stoffen entstehen (Miller, 1993 und O'Brien, 1993). Durch das Frittieren von wasserhaltigen Lebensmitteln verdampft Wasser rasch, weshalb das Frittieröl zu sprudeln beginnt. Dies sorgt für eine Oberflächenvergrößerung und somit für eine Intensivierung des Kontakts mit Luftsauerstoff (Tülsner & Koch, 2010). In Abbildung 2 ist die Hydrolyse verdeutlicht.

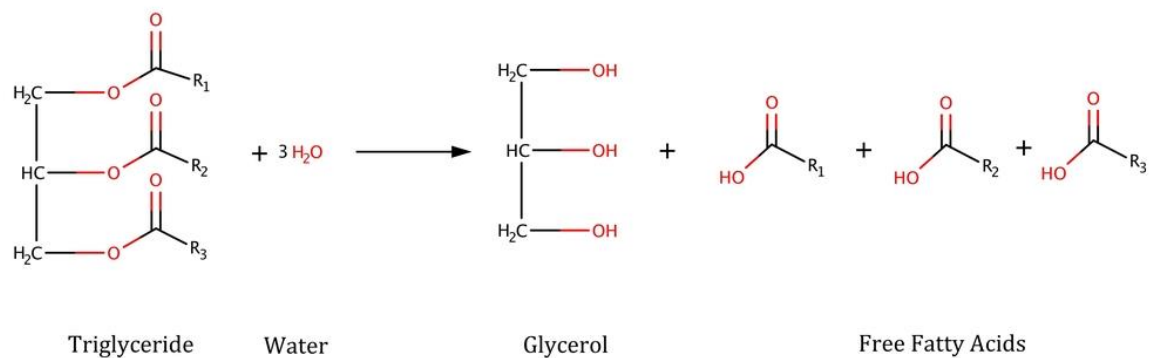


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Hydrolyse eines Triacylglycerids
 Quelle: (Drain, 2016, <http://nordicfoodlab.org>)

2.3.1. Total polar material

Die unter Kapitel 2.3 beschriebenen Reaktionsprodukte sind polarer als die Triacylglyceride des Fettes. Zusammengefasst werden sie deshalb „total polar material“ (TPM) genannt. Die Messung der Massenkonzentration wird als Indikator für die Fettqualität genutzt (Zainal & Isengard, 2010). Zudem wurde beim „7th International Symposium on Deep-Fat Frying 2013“ erneut bestätigt, dass die Messung des TPM die aussagekräftigste Bewertungsmethode ist (*Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft*, 2013). Frisches, raffiniertes Rapsöl hat einen polaren Anteil von 2 bis 4 %. Ist der TPM-Anteil größer als 24 %, so ist der gesetzliche Grenzwert überschritten und das Frittieröl gilt in Deutschland als nicht mehr verzehrfähig (Matthäus, 2013).

2.3.2. Indikationen für die chemischen Reaktionen

Der chemische Verderbsprozess macht sich schnell bemerkbar. Der Verderb lässt sich an einigen Merkmalen erkennen:

- Bildung von markanten Gerüchen, da eine Vielzahl der Verbindungen mit geringem Molekulargewicht flüchtig ist (Melton, Jafar, Sykes, & Tigriano, 1994).
- Rauchentwicklung aufgrund der Rauchpunktherabsetzung durch flüchtige Stoffe; Der Rauchpunkt von 204 °C bei frischem, raffiniertem Rapsöl wird mit Fortschreiten der Oxidations- und Hydrolyseprozesse kontinuierlich herabgesetzt, bis die Konzentration von flüchtigen Stoffen so hoch ist, dass bläulicher Dunst erkennbar ist. Blauer Dunst indiziert die Spaltung von TAG in FFA und Glycerol. Glycerol wird zudem zu Acrolein zersetzt, das bei hohen Konzentrationen die Augen reizt und einen trockenen Hals verursacht (Paul & Mittal, 1996 und McGill, 1980). Abbildung 3 zeigt die chemische Reaktion.
- Schaumbildung durch Verunreinigung im Öl (Paul & Mittal, 1996).
- Verdunkelung der Farbe als Resultat von Oxidation und einem weiteren Mechanismus, der noch nicht komplett verstanden wurde (Melton, Jafar, Sykes, & Tigriano, 1994).
- Viskositätserhöhung des Öls vor allem durch Polymerisationsprozesse (McGill, 1980).
- Erhöhung der Ölabsorption des Frittierguts, Senkung des Hitzetransfers, Verringerung der Farbbildung und somit Verlängerung der Frittierzeit in Folge der Verdickung des Öls (McGill, 1980).

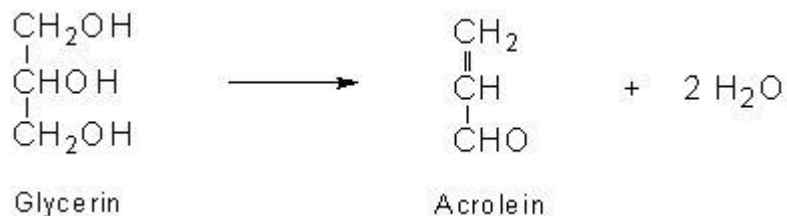


Abbildung 3: Zersetzungsprozess von Glycerol zu Acrolein
Quelle: (Blume, 2012, <http://www.chemieunterricht.de/dc2/haus/v013.htm>)

2.4. 3-MCPD und 3-MCPD-Fettsäureester

Nach seiner Entdeckung wurde 3-MCPD zunächst für die Gefrierpunktsenkung bei Dynamit sowie für die Herstellung von Farben genutzt (IARC, 2013). 3-MCPD gehört zur chemischen Gruppe der Chlorpropanole, bei dem eine Hydroxygruppe des Glycerolgrundgerüsts durch ein Chloratom substituiert ist (Schlee, Ruge, Kuballa, & Lachenmeier, 2011). Die farblose bis leicht gelbliche Flüssigkeit ist in Wasser, Alkohol, Diethylether und Aceton löslich. Das Molekül hat eine Dichte von $d_4=1,3218 \text{ g/cm}^3$ bei 20 °C, siedet in der freien Form bereits bei 114 °C – 120 °C und zersetzt sich

ab 213 °C. Freies 3-MCPD weist die Summenformel $C_3H_7ClO_2$ auf (IARC, 2013). Die Strukturformel ist in Abbildung 4 zu sehen.

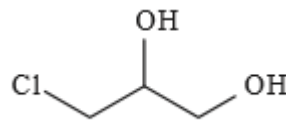


Abbildung 4: Strukturformel von 3-MCPD

Quelle: (IARC, 2013)

Seit 2006 ist bekannt, dass diese Prozesskontaminante in erheblichen Mengen in raffiniertem Pflanzenöl sowie Produkten daraus enthalten ist. Der genaue Bildungsprozess ist noch nicht erforscht. Eine Studie lässt jedoch vermuten, dass 3-MCPD im sauren Milieu durch eine nukleophile Substitution an einer Acylgruppe eines Triacylglycerids durch ein Chloridion gebildet wird (Collier, Cromie, & Davies, 1991). Es wird berichtet, dass 3-MCPD Hyperplasie an den Nierentubuli, Nierentumore und Tumore in den Geschlechtsorganen verursacht (Lee & Khor, 2015). Die IARC sortierte 3-MCPD in die Klasse 2B ein, was bedeutet, dass dieser Stoff möglicherweise krebserregend ist (IARC, 2014). Das *Office of Environmental Health Hazard Assessment (OEHHA)*, der kalifornischen Behörde für Risikobewertung, klassifiziert 3-MCPD zudem als *Proposition 65*, was bedeutet, dass 3-MCPD teratogen und reproduktionstoxisch wirkt (OEHHA, 2010). 3-MCPD wird außerdem in Säugetieren mit Hilfe des Enzyms Dehalogenase zu Oxalsäure abgebaut (Jones, 1983). Dieses führt zur Kristallbildung von Calciumoxalat und kann somit Nierenversagen verursachen (*The European Agency for the Evaluation of Medicinal Products*, 2003). Zunächst wurde ein Total daily intake (TDI) durch das *Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA)* in Höhe von 2 µg/kg Körpergewicht abgeleitet (FEDIOL, 2015, S. 2). Durch einen Versuch an Ratten wurde der TDI dann 2016 auf 0,8 µg/kg Körpergewicht vom *Panel for Contaminants (CONTAM)* reduziert (CONTAM, 2016). Doch laut der Expositionsabschätzung des *Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR)* überschreiten die tatsächlichen Aufnahmemengen vor allem bei Kindern und Jugendlichen die den TDI deutlich (*Bundesinstitut für Risikobewertung*, 2016). Dennoch wurden bislang gesetzliche Höchstgehalte für 3-MCPD im Anhang der VO (EG) Nr. 1881/2006 nur für HPV und Sojasoße in Höhe von 20 µg/kg definiert (*Kommission der Europäischen Gemeinschaften*, 2006).

Eine weitere Verbindung stellen die 3-MCPD-Fettsäureester dar. Bei diesen Molekülen sind eine oder beide Hydroxygruppen des 3-MCPDs mit je einer langkettigen Fettsäure verbunden. Diese Veresterungen können verschiedene Ausprägungen haben. So können sich verschiedene Fettsäuren (meist C:14 - C:18) auf drei unterschiedliche Arten (Abbildung 3) mit dem 3-MCPD-Molekül zu Mono- oder Diester verbinden. 3-MCPD-Ester stellen somit eine komplexe Gruppe von Verbindungen dar.

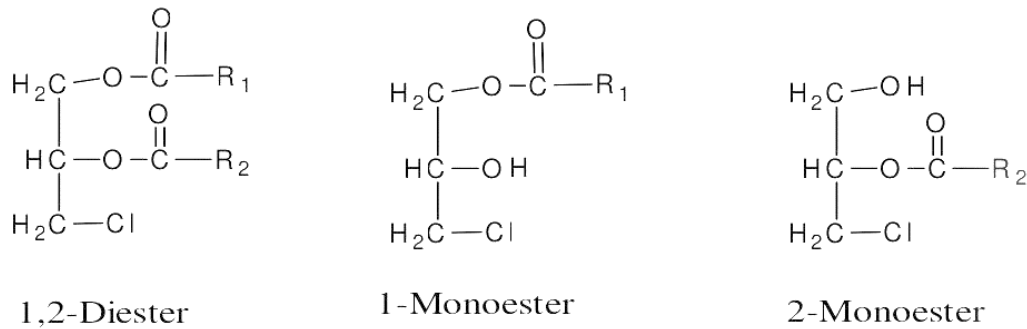


Abbildung 5: 3-MCPD-Fettsäureester

Quelle: (Weißhaar, 2015)

Studien, die an Ratten durchgeführt wurden, kamen zu dem Ergebnis, dass 3-MCPD-E bei der Resorption im Darm – wahrscheinlich durch Lipasen – vollständig unter Freisetzung von 3-MCPD hydrolytisch gespalten werden (Abraham, et al., 2013 und Wenzl, Lachenmeier, & Gökmen, 2007). Deshalb ist bei der Risikobewertung von 3-MCPD und 3-MCPD-E von einer vollständigen Spaltung der Ester bei der Verdauung und Freisetzung von 3-MCPD auszugehen (Bundesinstitut für Risikobewertung, 2016).

2.5.2-MCPD und 2-MCPD-Ester

Ein Isomer des 3-MCPD ist das 2-MCPD. Bei dieser verwandten Prozesskontaminante wurde mit Hilfe des gleichen Bildungsmechanismus die mittlere Hydroxylgruppe des Glycerols durch ein Chlorsubstituenten substituiert (Hamlet, Sadd, Crews, Velisek, & Baxter, 2002). Abbildung 6 zeigt die Skelettformel des Moleküls.

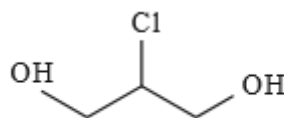


Abbildung 6: Skelettformel von 2-MCPD

Quelle: In Anlehnung an (Lebensmittelchemisches Institut des Bundesverbandes der Deutschen Süßwarenindustrie e.V. (BDSI), 2016).

2-MCPD und 2-MCPD-Ester werden jedoch weitaus weniger synthetisiert als 3-MCPD und 3-MCPD-E. Meist liegen die Gehalte sogar unter der Bestimmungsgrenze (Baer, de la Calle, & Taylor, 2010). Bislang fehlen Daten, um einen gesundheitsbasierten Referenzwert im Rahmen einer Risikobewertung abzuleiten und um Aussagen über die toxische Wirkung von 2-MCPD zu treffen (CONTAM, 2016). Eine Studie hat jedoch mit Hilfe eines Caco-2-Zellen-Modells herausgefunden, dass auch 2-MCPD-E in den Darmzellen hydrolytisch gespalten werden können und 2-MCPD freigesetzt werden kann (Buhrke, Frenzel, Kuhlmann, & Lampen, 2015).

2.6. Glycidylester

Glycidylester sind eine weitere Gruppe dieser Prozesskontaminanten. Sie entstehen ebenfalls in thermischen Prozessen bei der Anwesenheit von Chlorid und bestehen aus einer Fettsäure, die mit einem Glycidolmolekül verestert ist. Glycidol hat die Struktur eines Glycerols, bei dem sich über zwei Bindungsstellen eine Sauerstoffbrückenbindung ausbildet. Über eine dritte und freie Bindungsstelle wird eine Fettsäure zur Entstehung eines Glycidylesters gebunden (Schlee, Ruge, Kuballa, & Lachenmeier, 2011). Der Molekülaufbau ist in Abbildung 7 und Abbildung 8 zu erkennen. Der Gehalt an G-E scheint mit dem Gehalt an DAG in Lebensmittelölen zu korrelieren, sodass angenommen wird, dass ein hoher DAG-Gehalt das Öl dafür anfällig macht, G-E zu bilden (ADM Research, 2010).

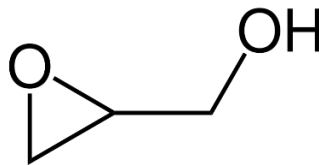


Abbildung 7: Skelettförmel Glycidol

Quelle: (Georg Thieme Verlag, 2017, <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-07-01498>)

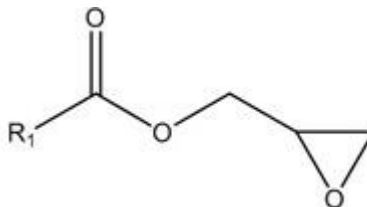


Abbildung 8: Skelettförmel Glycidylester

Quelle: In Anlehnung an (Lebensmittelchemisches Institut des Bundesverbandes der Deutschen Süßwarenindustrie e.V. (BDSI), 2016).

Die EFSA geht auf Grund von Tierversuchen davon aus, dass im menschlichen Intestinaltrakt Glycidol freigesetzt werden kann (Appel, et al., 2013). Freies Glycidol wurde von der IARC als wahrscheinlich krebserzeugend eingestuft und ist somit in der Gruppe 2A gelistet (IARC, 2014).

In der EU wird zurzeit noch über die Verschärfung der VO (EG) Nr. 1881/2006 diskutiert. Mitte 2018 werden jedoch Grenzwerte für G-E unter anderem für pflanzliche Öle und Fette für den Direktverzehr sowie für den Einsatz in Lebensmitteln erwartet. Ölhersteller, die dem *FEDIOL*, angehören, sind seit September 2017 dazu verpflichtet, den internen Grenzwert von 1 mg/kg in allen Pflanzenölen mit Lebensmittelqualität einzuhalten (Fediol, 2017 und Ment, o.J.).

Es stellt sich also die Frage, wie die Gehalte der oben durchleuchteten Prozesskontaminanten verringert werden können. Dazu werden nun Ansätze vorgestellt, die primär in der Literatur diskutiert werden.

2.7. Einfluss von L-Cystein auf die Bildung von 3-MCPD-E, 2-MCPD-E und G-E

Cystein ist eine schwefelhaltige, proteinogene Aminosäure mit einer polaren, ungeladenen Seitenkette und hat eine hohe biochemische Bedeutung. So kommt es als L-Cystein in zahlreichen Proteinen, wie beispielsweise Keratin, vor und ist als Bestandteil von Glutathion an der Regulierung des Redox-Zustandes der Zellen beteiligt. Es kann zudem in der menschlichen Leber selbst synthetisiert werden. Auch in der Natur ist Cystein weit verbreitet und zum Beispiel für den charakteristischen Geruch von Zwiebel, Knoblauch oder Kohl verantwortlich (Wagenknecht & Knapp, 2008 und Belitz, Grosch, & Schieberle, 2008).

L-Cystein ist neben seinem natürlichen Vorkommen als Zusatzstoff E920 in Form von Cysteinhydrochlorid in der Anlage 4 Teil A (Zusatzstoffe, die für Lebensmittel allgemein, ausgenommen bestimmte Lebensmittel, zugelassen sind) der Zusatzstoff-Zulassungsverordnung als Mehlbehandlungsmittel ohne Höchstmengenbeschränkung zugelassen (Europäisches Parlament und Europarat, 2008). Es wird als Reduktionsmittel in Brotteigen und Backwaren eingesetzt. Disulfidbrücken des Glutens werden durch Cystein depolymerisiert, weshalb der Teig elastischer und knetbarer wird und sich schneller entwickeln kann. Dabei verkürzt ein Zusatz von 0,01 % die Misch- und Knetzeit um 15 – 20 %. Zusätzlich hemmt es die Bildung von Melanoidinen bei der nichtenzymatischen Bräunung (Belitz, Grosch, & Schieberle, 2008).

Auf der Basis der Erkenntnis, dass 3-MCPD-E zusammen mit schwefelhaltigen organischen Verbindungen Reaktionen eingeht und so MCPD unschädlich gemacht werden kann, verglichen Velisek et al. 2003 in einem Laborversuch die Wirkungen von L-Cystein und einer weiteren Verbindung als Stellvertreter für die Gruppe der schwefelhaltigen, organischen Verbindungen sowie zwei anorganischen Substanzen. Im neutralen Milieu reagiert 3-MCPD mit L-Cystein dabei überwiegend zu S-(2,3-dihydroxypropyl)Cystein. Die Reaktion ist in Abbildung 9 näher aufgeführt. Cystein zeigte sich bei diesem Versuch als äußerst effektiv beim Abbau von 3-MCPD-E (Velisek, Calta, Crews, Hasnip, & Dolezal, 2003).

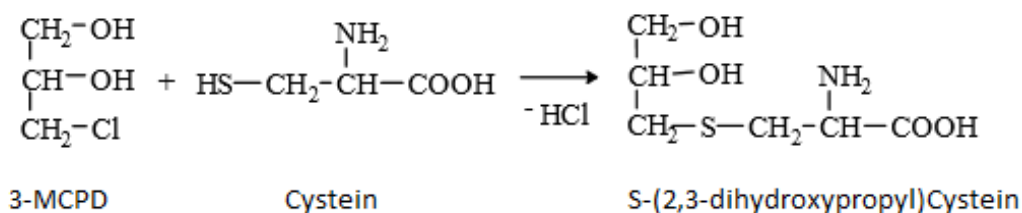


Abbildung 9: Bildungsmechanismus von S-(2,3-dihydroxypropyl)Cystein

Quelle: In Anlehnung an (Velisek, Calta, Crews, Hasnip, & Dolezal, 2003, S. 154)

Auch in den Versuchen von Reece et al. (2005) wurde die Effektivität von Cystein bezüglich der reduzierenden Wirkung auf 3-MCPD bestätigt (Reece, 2005)

Im Rahmen einer Bachelorarbeit wurden auf Grundlage dieser Erkenntnis verschiedene Konzentrationen von L-Cystein in der Nasspanade von Fisch-Patties getestet. Als wirksamste erwies sich dabei die Konzentration von 0,08 g pro kg Trockensubstanz der Nasspanade aus einem Weizenmehl/Kartoffelstärke-Gemisch. Diese eingesetzte Menge entspricht jedoch nicht mehr den in der Mehlindustrrie verwendeten Mengen (Wiebers, 2016).

2.8. Einfluss von Filtern auf die Bildung von 3-MCPD-E, 2-MCPD-E und G-E

Frittieröle werden durch teilchenförmige Rückstände des Frittiergutes belastet, die langsam in heißem Fett verkohlen (vgl. Kapitel 2.2 Wechselwirkungen während des Frittierens). Da in den Panaderückständen, die im Frittieröl verbleiben, eine erhöhte Konzentration von MCPD-E und G-E gefunden wurde (Merkle, Ostermeyer, Karl, Kuhlmann, & Fritsche, 2016), besteht der Verdacht, dass der Verbleib der Panaderückstände im Frittieröl zu einem Anstieg der Konzentration der drei Prozesskontaminanten führt. Eine mögliche Erklärung wäre, dass Panade meist auch Kochsalz beinhaltet und damit eine Chloridquelle für die Bildung von 2- und 3-MCPD-E darstellt. Eine Möglichkeit, auch kleinste Panaderückstände vom Frittieröl abzutrennen, ist die Filtration. Dieses Verfahren gehört zur Gruppe der mechanischen Trennverfahren, bei dem die unterschiedlichen Partikelgrößen, die in einem Stoffgemisch vorhandenen Stoffe, ausgenutzt werden, um diese voneinander zu trennen. Das Stoffgemisch, meist eine Flüssigkeit mit suspendierten Teilchen, wird durch ein Trennmedium mit unterschiedlicher Porengröße geführt. Als Trennmedium kann zum Beispiel Papier dienen. Verschiedene Mechanismen, wie zum Beispiel die Porengröße des Filters, Partikelträgheit, Diffusionseffekte, Elektrostatik und Sperreffekte, halten die Partikel zurück, sodass das Filtrat durch die Poren des Filters hindurch läuft. Im Filter werden die größeren Partikel (=Filterkuchen) zurück gehalten (Toledo, 2004). Die Filtrationsgeschwindigkeit wird unter anderem von der Dicke des Filterkuchens sowie von der Viskosität der Flüssigkeit beeinflusst.

Im Rahmen der Bachelorarbeit „Minimization approach of 2-/3-MCPD fatty acid esters and glycidyl fatty acid esters in pre-fried fish sticks via filtration of the frying oil“ von Katharina Stefanie Nitsche (2017) wurde der Einfluss von verschiedenen Filtern auf die Konzentration von 2- und 3-MCPD-E und G-E gemessen. Dabei wurden ungebleichte Kaffeefilter, Passiertücher, Vliestücher, Polyethylenfilter, Polypropylenfilter und Nylon Monofilament Nadelfilz miteinander verglichen. Der ungebleichte Kaffeefilter zeigte dabei insgesamt die stärkste Minimierung der Prozesskontaminanten aller untersuchten Filter. So wurde ein Minimierungseffekt von 3-MCPD-E in Höhe von 40 % zum Ausgangswert nach zehn Tagen ermittelt (Nitsche, 2017).

2.9. Einfluss von Adsorbentien auf die Bildung von 3-MCPD-E, 2-MCPD-E und G-E

Bei einer Adsorption kommt es zu einer Anlagerung von Stoffen aus einem Fluid an einen Festkörper, dem Adsorbens. Da einige Adsorptionsmittel eine sehr große Oberfläche von bis zu 1000 m²/g aufweisen, können Van-der-Waals-Kräfte stark wirken, mit der Folge, dass sich Spurenstoffe an der Oberfläche des Adsorptionsmittels anlagern (Jüntgen, 1976). Die Gruppe der Zeolithe umfasst Adsorptionsmittel aus kristallinen Alumosilikaten aus einer mikroporösen Gerüststruktur aus AlO₄- und SiO₄-Tetraedern, die durch O₂-Brücken verbunden sind und somit gleichmäßige Poren bilden. Da nur Moleküle in den Poren adsorbieren, welche einen kleineren kinetischen Durchmesser besitzen als die Porenöffnungen der Zeolithstruktur, werden sie als Molekularsieb verwendet (Moore & Smart, 2012 und Puppe, 1986). Bereits seit über 30 Jahren ist durch verschiedene Versuche bekannt, dass Öle mit Hilfe von Adsorbentien, wie z.B. Aktivkohle oder Magnesiumsilikat, nachbehandelt werden können, um den Anteil darin gelöster, polarer Substanzen zu verringern (Maskan & Bağcı, 2003, Yates & Caldwell, 1992 und McNeill, Kakuda, & Kamel, 1986). Strijowski et al. führten 2011 aufgrund dieser Erfahrungen eine Studie durch, bei der neun verschiedene adsorbierende Materialien in Hinblick auf 3-MCPD- und G-E-Minimierung bei Palmöl untersucht wurden. Laut dieser Studie konnte vor allem calciniertes Zeolith die Gehalte von GE um bis zu 40 % und 3-MCPD-E in geringerem Ausmaße in einem breiten Temperaturspektrum minimieren. Zudem wurden keine sensorischen Veränderungen des Öls nach der Nachbehandlung festgestellt. Deshalb wurde im Rahmen des Scientific Projects „Minimierungsansätze von 2-/ 3-MCPD-Fettsäureester und Glycidylester in Fischstäbchen unter der Verwendung von Adsorbentien“ von Jessica Roubal (2016) die absorbierende Wirkung zwei verschiedener calcinierter Zeolithe und eines Maxfry-Produkts sowie die Wirkung unterschiedlicher Konzentrationen (4 % und 9 %) bezüglich einer Minimierung von MCPD-E und G-E beim Frittieren von Fischstäbchen verglichen. Dabei zeigte der Einsatz des Zeoliths „Köstrolith 13 XP-calc“ bei einer Konzentration von 9 % die signifikant größte Reduktion der 2-/ 3-MCPD-E und G-E (Roubal, 2016).

2.10. Sonstige Einflussfaktoren auf die Bildung von 3-MCPD-E, 2-MCPD-E und G-E

Die Bildung von 3-MCPD während des Frittierens ist von vielen verschiedenen Faktoren abhängig. Weitere Maßnahmen zur Reduzierung der drei Kontaminanten sind beispielsweise:

- Einsatz eines Öls mit geringem Anfangsgehalt von 3-MCPD-FE und verwandten Prozesskontaminanten. Dies ist allerdings schwierig umzusetzen, da der konkrete 3-MCPD-Gehalt vor der Verwendung bekannt sein muss. Tendenziell weist Palmöl das höchste Anfangsgehalt auf, auch wenn dieses bei Palmöl in der Raffination am meisten gesenkt werden konnte (BLL, 2016 und Blumhorst, et al., 2013).

- Reduzierung des Fettgehalts im fertigen Produkt (*BLL*, 2016).
- Verwendung von Lebensmitteln mit reduziertem NaCl-Gehalt sowie anderen Chlorverbindungen: Der Verbraucher kann jedoch nach der Hitzebehandlung bedenkenlos nachsalzen (*FEDIOL*, 2015).
- Reduzierung der Frittieremperaturen. Auch wenn bereits bei Temperaturen über 150 °C 3-MCPD gebildet wird, sorgen selbst kleine Temperaturverringerungen dafür, die 3-MCPD-Bildung zu reduzieren. Jedoch muss hierbei bedacht werden, dass eine Verringerung der Temperatur weitere Prozessanpassungen zur Folge haben wird, da Frittiergut unter Umständen sensorisch abweicht oder mikrobielles Wachstum möglich ist (*FEDIOL*, 2015).
- Einsatz von Vakuum. Fediol beschreibt ein Vakuum von 1-2 mbar als ideal. Vakuum hat zur Folge, dass Siedetemperaturen sinken und somit eine niedrigere Temperatur möglich ist. Es muss geprüft werden, inwiefern der Einsatz von Vakuumfritteusen möglich ist (*FEDIOL*, 2015).
- Reduzierung der Frittierdauer.
- Veränderung des pH-Wertes. Ein alkalischer pH-Wert sorgt für die Instabilität von 3-MCPD (Hamlet, Sadd, & Gray, 2003).
- Reduzierung der Verwendungsdauer (Standzeit) des Frittierfetts. Dieses sollte, unter der Beachtung des Kosten-Nutzen-Verhältnisses, so kurz wie möglich verwendet werden (*FEDIOL*, 2015).
- Abtropfen lassen. Unter Wärmezufuhr kann auch der MCPD-Anteil im Frittiergut verringert werden (s. Kapitel 2.2).

Glycidylester lassen sich zusätzlich durch weitere Maßnahmen reduzieren:

- Verwendung von Frittierölen mit einem möglichst niedrigen Anfangsgehalt an Diacylglyceriden (DAG) sowie weitere Maßnahmen um hydrolytische Reaktionen in der gesamten Supply Chain zu minimieren, da es sich bei DAG um die Vorstufen von G-E handelt (Aniolowska & Kita, 2015 und *FEDIOL*, 2015).

2.11. Statistische Testverfahren

2.11.1. t-Test

Der in Kapitel 4 eingesetzte t-Test ist ein statistisches Prüfverfahren, um zu ermitteln, ob zwei Stichproben sich signifikant unterscheiden. Der t-Test beruht auf der t-Verteilung, die genutzt wird, wenn die Standardabweichung der Grundgesamtheit unbekannt ist. Die t-Verteilung nähert sich durch die Angabe der Freiheitsgrade einer Normalverteilung an. Die Freiheitsgrade werden durch die Messreihe bestimmt und entsprechen zumeist $n - 1$, mit n Anzahl der Messungen. Dabei wird gegen eine Nullhypothese (Stichproben unterscheiden sich (nicht) signifikant) getestet, mit einer vorher bestimmten Irrtumswahrscheinlichkeit α . In dieser Arbeit wurde $\alpha = 0,05$ gesetzt. Wurde beim t-Test

also ein signifikanter Unterschied ermittelt, so besteht eine Wahrscheinlichkeit von 95 %, dass die untersuchten Stichproben nicht aus der gleichen Grundgesamtheit stammen (Papula, 2016).

2.11.2. Verrechnung von Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion

Beim Vergleich der aufgenommenen Messdaten in Kapitel 4.4 mussten die berechneten Standardabweichungen der Messreihen ebenfalls miteinander verrechnet werden. Dies geschieht durch Multiplikation der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen. In diesem Fall wurden die Normalverteilungen zweier Messreihen miteinander verrechnet.

Die allgemeine Form einer Gaußschen Normalverteilung wird dabei beschrieben durch

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2}$$

Mit der Standardabweichung σ und dem Mittelwert μ . Durch Multiplikation zweier Dichtefunktion und geeigneter Umformungen entsteht daraus die Dichtefunktion einer Normalverteilung mit der verrechneten Standardabweichung $\sigma_f = \frac{\sigma_1^2 \sigma_2^2}{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$ und der dem Mittelwert $\mu = \frac{\mu_1 \sigma_2^2 + \mu_2 \sigma_1^2}{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$ (Papula, 2016 und Faragher, 2012).

3. Versuchsdurchführung

Da bereits viele unterschiedliche Minimierungsansätze von 3-MCPD-E, 2-MCPD-E und G-E existieren, wurden für die Langzeitversuche die drei Ansätze herausgegriffen, die bereits in Vorversuchen im Rahmen des *FEI*-Forschungsprojektes als wirksame Methoden ermittelt wurden.

Das Experiment gliedert sich in die Teilbereiche Probengenerierung und Probenanalyse. Um die einzelnen Parameter für die Synthese der untersuchten Prozesskontaminanten zu isolieren, ist die Probengenerierung in die Langzeitfrittiertests „Zugabe von L-Cystein in die Nasspanade“, „Tägliches Filtern des Öls“ und „Zugabe von Köstrolith-Pulver in das Frittieröl“ unterteilt.

3.1. Probengenerierung

Die drei Teilversuche verliefen nach dem gleichen Ablauf, sodass dieser zunächst beschrieben wird. Die einzelnen Abweichungen der Versuche werden dann in den dazugehörigen Abschnitten ausgeführt. So kann eine bessere Übersichtlichkeit gewährleistet werden.

3.1.1. Allgemeiner Versuchsaufbau

Material und Geräte:

Für jeden der drei Versuche wurden die Geräte und Materialien, die in der Tabelle 1 aufgelistet sind, verwendet.

Materialien	Geräte
Ca. 18 L raffiniertes Rapsöl	Waage „Sartorius Talent TE6101“
180 fertig panierte Fisch-Patties von „Frosta Tiefkühlfröst GmbH“	Doppelfritteuse „Royal Catering RCEF 08d“
2 Gabeln	Stabmixer „ESGE-Zauberstab G 200 Gastro“
2 Kartoffelmesser	Thermometer „testo 925“
2 Schüsseln	Frittieröl-Messgerät „testo 270“
2 Suppenkellen	Stoppuhr
2 Pfannenwender	
Probenröhrchen 50 mL	
Gefrierbeutel und -etiketten	
Bechergläser 2 L	
Küchenkrepp	
Auftau- und Abtropfgitter	

Tabelle 1: Materialien und Geräte über alle Versuche.

Versuchsaufbau:

Jeder Versuch bestand aus 15 Versuchstagen, an denen jeweils die Versuchsreihe (VR) sowie die Referenzreihe (RR) in einer Doppelfritteuse gleichzeitig frittiert wurden. Der Versuchsaufbau war in Bezug auf Frittierzeit und -menge sowie Standzeit der Fritteuse an die übliche industrielle Fischstäbchenproduktion angelehnt, jedoch wurden Fischstäbchen aus wirtschaftlichen Gründen durch Fisch-Patties ersetzt. Da jeder Versuchstag gleich aufgebaut war, wird im Folgenden nur der einzelne Tag beschrieben.

Um 08:00 Uhr wurden beide Fritteusenheizregister eingeschaltet. Da eine abweichende Temperatur zur Ergebnisverzerrung führen kann (vgl. Kapitel 2.3), wurde die Temperatur jeweils um 08:30 Uhr, 10:00 Uhr, 11:30 Uhr, ca. 12:00 Uhr und um 15:00 Uhr gemessen. Dabei betrug die Temperatur $190\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$. Die relativ hohen Schwankungen der Temperatur kommen durch die Einstellungen des Zweipunktreglers der Fritteuse zustande und war somit systemimmanent. Um 11:30 Uhr wurde die benötigte Menge von jeweils sechs Fisch-Patties für die VR und RR bei Raumtemperatur für etwa 20 – 30 Minuten angetaut. Die Fisch-Patties wurden dann für 40 Sekunden frittiert und nach Ablauf der Abtropfzeit von 20 Sekunden erst mit Messer und Gabel in einer Schüssel zerdrückt, dann mit dem Pürrierstab homogenisiert und in Gefrierbeutel abgefüllt. Nach dem Frittieren wurde aus jedem Fritteusenbecken eine Ölprobe von jeweils 2 x 100 mL entnommen und der TPM-Wert mit dem Frittieröl-Messgerät ermittelt. Nach einer Standzeit von circa sechs Stunden wurde die Fritteuse abgeschaltet. In Abbildung 10 ist der einzelne Frittiertag als Übersicht dargestellt.

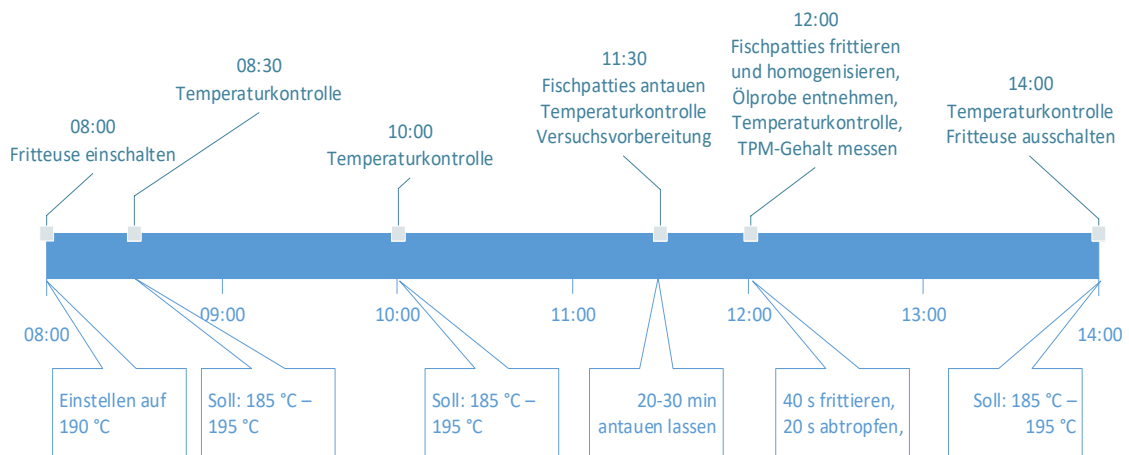


Abbildung 10: Allgemeiner täglicher Versuchsaufbau

3.1.2. Versuch 1: Zugabe von L-Cystein in die Nasspanade

Dieser Versuch basiert auf der theoretischen Grundlage von Kapitel 2.7: „Einfluss von L-Cystein auf die Formation von 3-MCPD-E, 2-MCPD-E und G-E“. Bei diesem Versuch wurde L-Cystein unter die Nasspanade der VR gemischt, um einen Vergleich zwischen dem Formationsverhalten von 2- und 3-MCPD-E sowie G-E in An- und Abwesenheit von L-Cystein ziehen zu können.

Material und Geräte:

Zusätzlich zu den im allgemeinen Versuchsaufbau aufgeführten Materialien und Geräten, wurden weitere Geräte und Materialien verwendet:

Materialien	Geräte
120 Fisch-Patties aus Alaska-Seelachsfilet (Theragra chalcogramma) Marke „Gut & Günstig“	Tauchauslaufbecher mit 6 mm Messing-Auslaufdüse „Original Frikmär“
Nass- und Trockenpanade (vgl. Wiebers, 2016)	Elektro-Raspel „Jupiter 86015“
L-Cystein	

Tabelle 2: Weitere Materialien und Geräte des 1. Versuchs

Versuchsaufbau:

Um eine Ergebnisverzerrung durch in der Panade enthaltenes Salz auszuschließen, wurden die fertigen panierten Fisch-Patties (s.o.) durch eigens hergestellte Patties ersetzt. Dazu wurde zunächst ein salzfreies Brot gebacken (Herstellung nach Wiebers, 2016) und mit einer Elektro-Raspel mit dem Scheibenaufsatz mit einer Lochgröße von 2 mm zu Paniermehl verarbeitet. Danach wurde die

cysteinhaltige Nasspanade für die VR sowie die Nasspanade ohne L-Cystein für die RR nach Wiebers (2016) angemischt. Die jeweiligen Konzentrationen sind in Tabelle 3 dargestellt. Die tiefgekühlten Fisch-Patties aus Alaska Seelachsfilet (*Theragra chalcogramma*) der Marke „Gut & Günstig“ mit den Maßen 7,5 x 6 x 2,5 cm und einer Masse von 100 g wurden durchschnittlich mit 10,7 g Nasspanade durch Eintauchen und 10,8 g Trockenpanade ummantelt. In Abbildung 11 sind die hergestellten Fisch-Patties zu erkennen.

	mit L-Cystein (VR)	ohne L-Cystein (RR)
L-Cysteingehalt in mg	800	0
Weizenmehl in g	600	600
Kartoffelstärke in g	400	400

Tabelle 3: L-Cysteingehalte in der Nasspanade



Abbildung 11: Cysteinhaltige Fisch-Patties

Um das Massenverhältnis Fisch-Patties : Frittieröl beizubehalten, wurden lediglich vier panierte Fisch-Patties pro Tag und Fritteuse nach dem oben dargestellten Versuchsaufbau frittiert. Der sonstige Versuchsaufbau wurde beibehalten.

3.1.3. Versuch 2: Filterung des Öls

Dieser Versuch beruht auf der in Kapitel 2.7 erläuterten Theorie, dass das Herausfiltern von Panadeteilchen aus dem Öl zur Minimierung der relevanten Prozesskontaminanten, beiträgt.

Material und Geräte:

Zusätzlich zum allgemeinen Versuchsaufbau wurden die in der Tabelle 4 aufgeführten Materialien und Geräte verwendet.

Material	Geräte
Kaffeefilter „Gut & Günstig Größe 2“	Magnetrührer „IKA RCT basic“
Trichter	

Tabelle 4: Zusätzliche Materialien und Geräte für Versuch 2

Versuchsaufbau:

Das Frittieren fand nach dem im Kapitel 3.1.1 beschriebenen allgemeinen Ablaufschema statt. Das Fritteusenbecken der VR wurde zusätzlich einer täglichen Reinigung unterzogen. Dazu wurde nach der Entnahme der Fisch- und Ölprobe das Heizregister ausgeschaltet, abgekühlt und zusammen mit der Ölwanne so gereinigt, dass bei einer visuellen Kontrolle keinerlei Rückstände und Verkrustungen mehr erkennbar waren. Währenddessen wurde das Öl aus dem Fritteusenbecken zur Erhaltung der geringen Viskosität (vgl. Kapitel 2.8) mit Hilfe eines Magnetrührers auf circa 130 °C warmgehalten. Diese Temperatur wurde durch die thermische Instabilität der zur Filtration genutzten Kunststofftrichter limitiert. Nach und nach wurde das Öl durch die Kaffeefilter gegeben. Die Fritteuse wurde nun wieder zusammengesetzt, befüllt und bis 15:00 Uhr eingeschaltet. Die Fritteuse der RR wurde durchgängig erhitzt und während des gesamten Versuchs nicht gereinigt.

3.1.4. Versuch 3: Zugabe von Köstrolith-Pulver

Bei diesem Versuch wurde das Absorbens „Köstrolith-Pulver 13 XP calc“ in das Frittieröl der VR eingerührt, um die drei Prozesskontaminanten zu binden. Der Versuch geht aus der in Kapitel 2.9 Theorie hervor.

Material und Geräte:

Zusätzlich zu den Materialien und Geräten des Allgemeinen Aufbaus wurden die folgenden benutzt:

Material	Geräte
Absorbens „Köstrolith 13 XP-calc“	Zentrifuge
1 großer Schneebesen	Trockenschrank
1 großer Messbecher	

Tabelle 5: Zusätzlich verwendete Materialien und Geräte für den dritten Versuch

Versuchsaufbau:

Aufgrund der Erkenntnisse von Roubal (2016) (vgl. Kapitel 2.9) wurden für das Fritteusenbecken der VR zuerst 0,72 L Köstrolith-Pulver in 7,28 L Rapsöl eingerührt, um die Konzentration von 9 % zu erreichen. Da das Pulver zur Sedimentation neigte, wurde das Köstrolith-Öl-Gemisch (KÖG) bei jeder Temperaturkontrolle homogenisiert. Eine weitere Änderung des allgemeinen Versuchsablaufs war, dass der TPM-Gehalt aufgrund von Ergebnisverzerrungen während des Versuches nicht gemessen werden konnte. Um den TPM-Wert bestimmen zu können, wurden die entnommenen Öl-Proben für einige Minuten erwärmt und nachfolgend für 5-10 Minuten in einer Zentrifuge „auf höchster

Stufe“ geschleudert, damit sich das Köstrolith am Boden absetzt und der TPM-Wert des Öls gemessen werden konnte. Der sonstige allgemeine Versuchsablauf blieb unverändert.

3.2. Probenaufarbeitung und -analyse

Bei der Probenaufbereitung und -analyse wurden die während der Versuchsdurchführung entnommenen Proben so aufbereitet, dass eine Quantifizierung der 2- und 3-MCPD-E- und G-E-Gehalte ermöglicht wurde.

Material und Geräte

Die in den Tabellen aufgeführten Materialien und Geräte wurden für die Probenaufbereitung sowie für die Gaschromatographie mit einem Massenspektrometer (GC-MS) verwendet.

Material:

Interne Standards	Lösungen	Sonstige Chemikalien
1,3-Distearoyl-2-chloropropanediol-d5 (2-MCPD-ester-d5)	Gesättigte PBA-Lösung in Diethylether	Methanol
2-Chloro-1,3-propanediol-d5 (2-MCPD-d5)	Diethylether/Ethylacetat (3:2 v/v)	Diethylether
3-Chloro-1,2-propanediol-d5 (3-MCPD-d5)	Methanolische Natriumhydroxid-Lösung (2 % ig)	Stickstoff
Glycidyl Stearate-d5 (glycidylester-d5)	Saure Natriumbromid-Lösung	Iso-Hexan
1,2-bis-palmitoyl-3-chloropropanediol-d5 (3-MCPD-ester-d5)		Natriumsulfat
		Iso-Octan

Tabelle 6: Materialien für die Probenaufbereitung

Geräte:

Kleingeräte	Geräte
Vials mit Schraubverschluss (V=8 mL)	Zentrifuge
Bechergläser	Waage „Sartorius“
Pasteur-Pipetten	Zentrifuge
Eppendorf-Pipetten	Trockenschrank “Heraeus Instruments”
Spachtel	Schüttler
Glasflaschen mit Schraubverschluss	Evaporator
Transferpette® S, Brand, 0,5-5 mL, Pipettenspitzen	Vortex “IKA-Werke GmbH & Co. KG”
Transferpette® S, Brand, 0,1-1 mL, Pipettenspitzen	GC-MS
Transferpette® S, Brand, 10-100 µL	

Tabelle 7: Geräte für die Probenaufbereitung

Analysiert wurden jeweils die 2-/3-MCPD-E-Gehalte von den Fisch- und Frittierölproben, die in jedem Versuch an Tag 1, Tag 5, Tag 10 und Tag 15 entnommen wurden. Für diese quantitative Bestimmungsmethode wurde die modifizierte SGS 3-in-1-Methode verwendet. Dazu werden für eine Doppelbestimmung zunächst zweimal zwei Vials ($V = \text{ca. } 8 \text{ mL}$) mit $0,5 \pm 0,01 \text{ g}$ Probe eingewogen. Für den nächsten Schritt werden die Vials in Assay A und Assay B aufgeteilt. In Assay A werden $200 \mu\text{L}$ der 2-MCPD- d_5 Standard Arbeitslösung, $100 \mu\text{L}$ 3-MCPD d_5 Standard Arbeitslösung und $100 \mu\text{L}$ G-E- d_5 Standard Arbeitslösung zu gegeben. In Assay B werden $200 \mu\text{L}$ 2-MCPD- d_5 -bis-ester Standard Arbeitslösung und $100 \mu\text{L}$ 3-MCPD- d_5 -bisester Standard Arbeitslösung zugegeben. Ab dem nächsten Schritt wird mit beiden Assays wieder gleich verfahren. So wird je $1,5 \text{ mL}$ Methanol hinzugefügt und nach einem kurzen Schütteln bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ im Trockenschrank für 3-4 min erhitzt. Nach einer Abkühlphase von ca. 10 min wird jeder Probe $2,5 \text{ mL}$ Diethylether hinzugegeben.

Im Anschluss wird der Inhalt des Vials mit Hilfe eines Schüttlers für 15 Minuten homogenisiert. Für die Esterspaltung und Glycidoltransformation folgt eine Herunterkühlung der Vials in einem Tiefkühlschrank auf -22 bis $-25 \text{ }^\circ\text{C}$. Zu jedem Vial werden nach Zeitablauf $500 \mu\text{L}$ methanolische Natriumhydroxid Lösung (gelagert bei -22 bis $-25 \text{ }^\circ\text{C}$) hinzugegeben und anschließend nach kurzem Schütteln für 16 Stunden bei -22 bis $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Die Spaltungs- bzw. Transformationsreaktion wird dann mit $3,5 \text{ mL}$ saurer Natriumbromid Lösung (gelagert bei ca. 2 bis $7 \text{ }^\circ\text{C}$) gestoppt. Der pH-Wert muss dabei auf unter 7 gesenkt werden. Dies wird mittels Indikatorstreifen stichprobenartig überprüft. Aus Platzgründen wird das Volumen unter dem Evaporator durch austretendem Stickstoff in den Vials etwas eingeeengt. Zu beiden Assays werden 2 mL iso-Hexan hinzugefügt. Nach kurzem Schütteln wird das Gemisch für 5 - 10 Minuten bei Raumtemperatur stehen gelassen, sodass enthaltenes MCPD zu MBPD transformiert. Danach wird die organische (obere) Phase mit einer Pipette abgenommen und verworfen. Dieser Waschprozess wird zur Sicherheit einmal wiederholt. Um Verschleppung zu vermeiden, wird für jedes Vial eine eigene Pipette benutzt. Im nächsten Schritt werden je 2 mL von einer 3:2 v/v Mixtur aus Diethylether/ Ethylacetat auf die Proben gegeben. Die obere Phase wird nach erneutem Schütteln in ein sauberes Vial mit bedecktem Boden aus Natriumsulfat via Pipette überführt. Dieser Prozess wird zwei Mal wiederholt, um sicherzustellen, dass die gesamte Menge der Analyten in das neue Vial gelangt. Es ist wichtig, dass kein Wasser aus der unteren Phase des alten Vials in das neue gelangt. Dazu darf die Glaspipette auf keinen Fall die untere Phase berühren. Zusätzlich wirkt das Natriumsulfat hygroskopisch, sodass eventuell enthaltenes Wasser direkt angezogen wird. Ist das Natriumsulfat nicht rieselfähig, wird ein neues Glas mit frischem Natriumsulfat befüllt und die Lösung dort hineingegeben.

Vor der dritten Überführung der oberen Phase werden $50 \mu\text{g}$ des Derivatisierungsreagenz (PBA-Lösung) in die neuen Vials gegeben (Karl, Merkle, Kuhlmann, & Fritsche, 2015). Die Derivatisierung soll eine leichtere und genauere Detektion bei der späteren Gaschromatographie möglich machen (Golloch, Kuß, & Sartori, 1985). Im Anschluss werden die flüssigen Bestandteile in den Vials

unter dem Stickstoffstrom des Evaporators vollständig abgeblasen. Eine Rücklösung erfolgt in 500 μL iso-Octan. Nach 20 Sekunden schütteln mit dem Vortex werden 200 μL in ein Micro-Insert für die GC/MS Messung transferiert. Als letzter Schritt folgt die Messung der Analyten mit Hilfe der GC-MS. Die Quantifizierung wurde nach dem Ansatz, beschrieben in Karl, Merkle, Kuhlmann, & Fritsche, 2015, durchgeführt.

4. Ergebnisse und Diskussion

Auf Basis der in Kapitel 3 beschriebenen Versuche wurde nach verschiedenen Tagen der Gehalt an 3-MCPD-E, 2-MCPD-E und G-E gemessen. Im Folgenden werden die Daten der einzelnen VR qualitativ beschrieben. In Abschnitt 4.4 werden die einzelnen Reduktionsstrategien auf Basis der Ergebnisse untereinander verglichen und eine Aussage über deren Effektivität getroffen.

4.1. Versuch 1: Zugabe von L-Cystein in die Nasspanade

In diesem Kapitel werden zunächst die optischen Beobachtungen aufgezeigt. Es folgt die Auswertung der 2-/3-MCPD-E und G-E Gehalte innerhalb dieses Versuchs sowie ein Vergleich mit den Daten aus der Arbeit von Wiebers (2016).

4.1.1. Auswertung der Beobachtungen

Entsprechend Kapitel 3.1.1 „Allgemeiner Versuchsaufbau“ in Verbindung mit Kapitel 3.1.2 „Versuch 1: Zugabe von L-Cystein in die Nasspanade“ wurden die Daten erhoben. Bereits ab Tag 2 konnten typische Frittiergerüche durch Reaktionsprodukte der Pyrolyse (siehe Kapitel 2.3.2) wahrgenommen werden. Es konnte jedoch nicht ermittelt werden, welches Fritteusenbecken die dafür verantwortlichen Verbindungen bildete. Ab Tag 3 war eine leichte aber zunehmende Verdunkelung, als Resultat von Oxidationsprozessen, des Frittierfetts, sowohl bei der VR als auch bei der Referenz erkennbar, die sich aber nicht in den Fisch-Patties widerspiegelte (siehe Abbildung 12: Farbvergleich zwischen mit und ohne L-Cystein sowie Tag 3 und 14). Eine deutliche Schaumbildung durch Verunreinigungen im Öl und Rauchentwicklung durch Herabsetzung des Rauchpunkts (siehe Kapitel 2.3.2) konnten ab dem zehnten Tag beobachtet werden und intensivierten sich täglich. Die beschriebenen Beobachtungen zeigen auf, dass der Ölverderb immer weiter fortschritt.

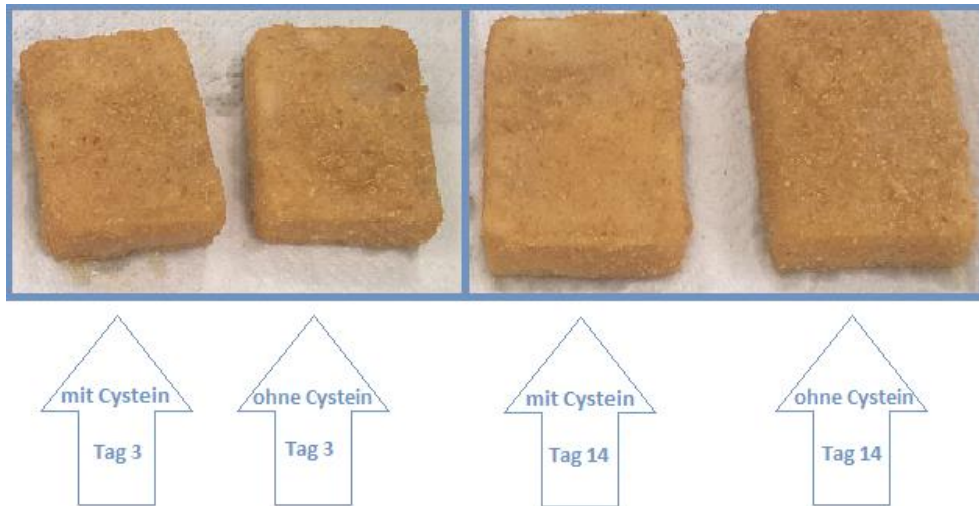


Abbildung 12: Farbvergleich zwischen mit und ohne L-Cystein sowie Tag 3 und 14

4.1.2. Auswertung der Gehalte an 3-MCPD-E, 2-MCPD-E und G-E im Frittieröl

Die Analyse der Gehalte von 2-/3-MCPD-E und G-E erfolgte nach der in Kapitel 3.2 beschriebenen Methode. In Abbildung 13 sind die Mittelwerte der gemessenen Konzentrationen von 3-MCPD-E, 2-MCPD-E und G-E im Öl mit den entsprechenden Standardabweichungen in der Referenzreihe visualisiert. Es ist zu erkennen, dass die Konzentrationen der Kontaminanten nach dem fünften Tag kontinuierlich sinken. Bis zu diesem Zeitpunkt scheinen sich die Konzentrationen von 3-MCPD-E und 2-MCPD-E auf das Maximum von 0,181 mg/kg bzw. 0,079 mg/kg zu erhöhen, wobei die Konzentration von G-E über die gesamte Versuchsdauer von 0,207 mg/kg auf 0,093 mg/kg sinkt. Die Konzentration von 3-MCPD-E ist nach einer Standzeit von mit 0,054 mg/kg sogar geringer als der Blindwert des Öls (0,080 mg/kg)

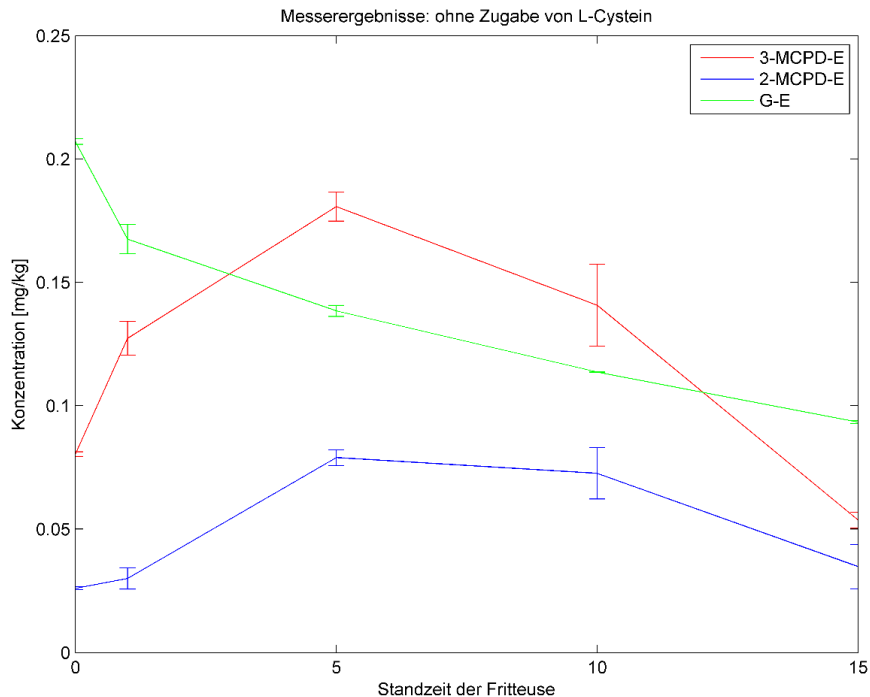


Abbildung 13: Konzentration von 3-MCPD-E und verwandte Kontaminanten im Öl ohne Zugabe von L-Cystein in der Referenzreihe

In der VR weisen die Daten ein vergleichbares Verhalten der Veränderung der Konzentration der Kontaminanten auf, wobei jedoch die Konzentrationen bei der VR höher ausfallen (siehe Abbildung 14). Dieser Sachverhalt weicht von den theoretischen Erkenntnissen, die in Kapitel 2.7 erläutert wurden, ab. Demnach wären die Konzentrationen aus der VR mit zugegebenem L-Cystein für die RR ohne zugegebenem L-Cystein erwartet worden und umgekehrt. Eine mögliche Erklärung wäre, dass in den Studien von Reece (2005) und Velisek et al. (2003) Wechselwirkungen und Einflussparameter unterschiedlich waren, die in dieser Arbeit nicht untersucht oder kontrolliert werden konnten. Beispielsweise wurde die Bildung von freiem 3-MCPD in der Arbeit von Velisek et al. (2003) anhand eines Lebensmittelmodells bestehend aus NaCl und entweder Glycerin oder verschiedenen Lipiden untersucht. So konnten zwar die beiden Hauptfaktoren zur Bildung von 3-MCPD isoliert werden, jedoch werden eventuelle Wechselwirkungen mit anderen Lebensmittelinhaltsstoffen bei den Versuchen nicht mit einbezogen. Reece (2005) experimentierte hingegen mit einem echten Lebensmittel. Der eingesetzte durchwachsene Speck unterscheidet sich jedoch im Salzgehalt, Fettgehalt und in der Dicke der Scheiben von dem in dieser Arbeit eingesetztem Alaska Seelachsfilet. Ein weiterer Unterschied ist in der Erhitzungsmethode, -temperatur und -dauer zu finden.

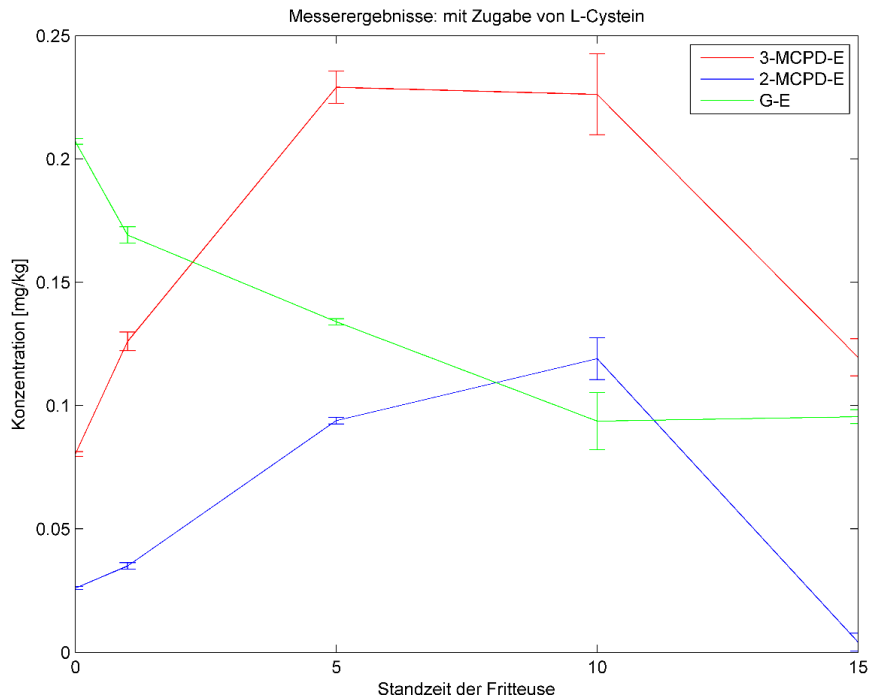


Abbildung 14: Konzentration von 3-MCPD-E und verwandte Kontaminanten im Öl unter Zugabe von L-Cystein in der Versuchsreihe.

4.1.3. Auswertung der Gehalte an 3-MCPD-E, 2-MCPD-E und G-E in den Fisch-Patties

Wie in Abbildung 15 zu erkennen ist, schwankt die Konzentration von 3-MCPD-E in den Fischstäbchen der RR zwischen 0,006 mg/kg mit einer hohen Standardabweichung von 0,009 am fünften Fritttag und 0,013 mg/kg am zehnten Fritttag und ist somit ohne signifikante Unterschiede. Lediglich die Konzentrationen von 2-MCPD-E und G-E steigen ab dem zehnten Fritttag von 0,008 mg/kg auf 0,028 mg/kg (für 2-MCPD-E) und von 0,027 mg/kg auf 0,166 mg/kg (für G-E) am 15. Tag an. Allerdings bedeutet die hohe Standardabweichung von 0,018 bei dem Gehalt von G-E am zehnten Fritttag, dass dieser Wert nur eine geringe Aussagekraft besitzt

Nach der Zugabe von L-Cystein in die Nasspanade ist über die gesamte Dauer des Versuchs ebenfalls keinerlei signifikante (Auf Basis eines t-Tests mit $\alpha < 0,05$ - dies gilt für alle folgenden signifikanten Unterschiede) Änderung der Konzentrationen zu erkennen (siehe Abbildung 16). Auch beim Vergleich der Konzentrationen in den Fisch-Patties wurde die Erwartung, beruhend auf den Versuchen von Reece (2005) und Velisek et al. (2003), im Hinblick auf die 3-MCPD-E-Konzentration nicht erfüllt. Ab dem 10. Tag fällt beim Vergleich der Konzentrationen von 2-MCPD-E und G-E in den Fisch-Patties jedoch auf, dass die Konzentrationen in der VR deutlich niedriger sind als in der RR. Die Konzentration von G-E der VR ist am letzten Fritttag 95 % geringer als die, der RR. Die Konzentrationen von 2-MCPD-E unterscheiden sich am letzten Fritttag um 18 %. Somit kann die

Minimierungsstrategie als teilweise erfolgreich angesehen werden. Da die gesamten Werte für 3-MCPD-E, bis zum zehnten Frittiertag für 2-MCPD-E und die Werte bis zum fünften Frittiertag für G-E in Fisch-Patties unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0.02 mg/kg lagen, sind die aufgeführten Werte sehr gering. Getroffene quantitative Aussagen sollten daher nur mit Vorbehalt betrachtet werden. Sie wurden in diesem speziellen Fall als Graphik aufgeführt, um einen Vergleich mit den Versuchen von Wiebers (2016) verdeutlichen zu können.

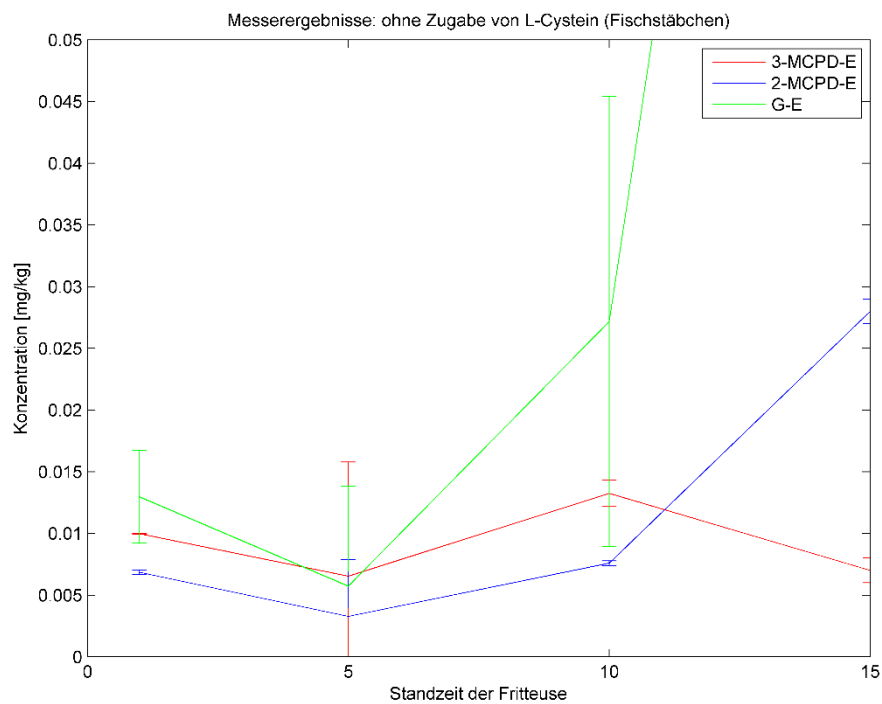


Abbildung 15: Konzentration von 3-MCPD-E und verwandte Kontaminanten in den Fischstäbchen ohne Zugabe von L-Cystein in der Referenzreihe.

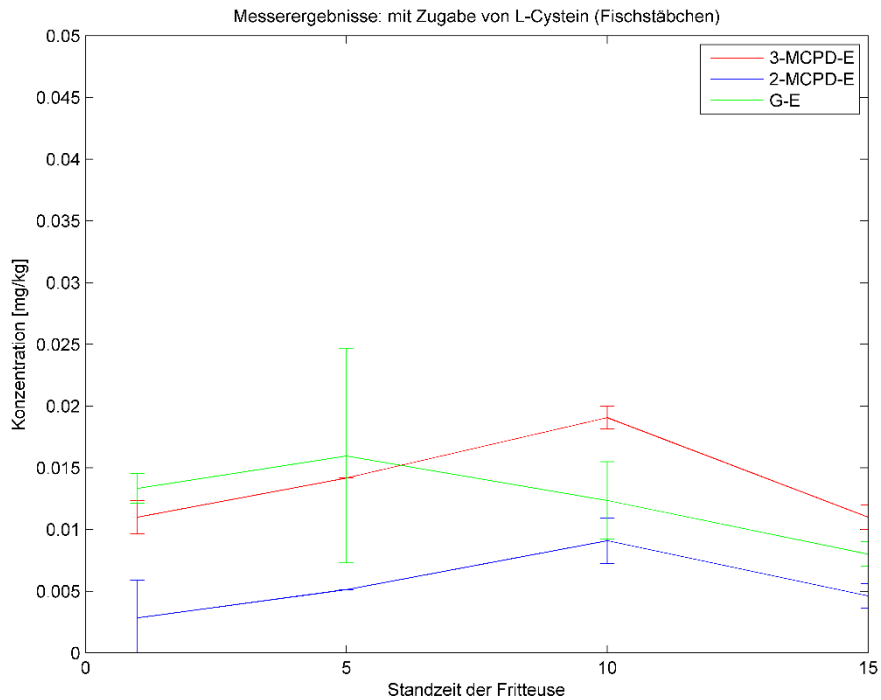


Abbildung 16: Konzentration von 3-MCPD-E und verwandte Kontaminanten in den Fischstäbchen mit Zugabe von L-Cystein in der Versuchsreihe.

4.1.4. Vergleich der Ergebnisse mit den Ergebnissen von Wiebers (2016)

Beim Vergleich dieser Arbeit mit den Versuchen aus der Arbeit von Wiebers (2016) fällt zunächst auf, dass die Versuchsbedingungen unterschiedlich sind. So wurde bei Wiebers nur fünf Tage frittiert statt 15 Tage und statt vier Fisch-Patties wurden zweimal neun Patties pro Tag frittiert. Außerdem wurde das Öl bei Wiebers (2016) Versuchen einer Vorkonditionierung von 14 Stunden unterzogen, die bei den Versuchen dieser Arbeit komplett ausblieb. Um einen Vergleich beider Arbeiten zu ermöglichen, wurden Frittiertage auf die Anzahl der frittierten Fisch-Patties normiert. Damit entspricht der dritte Frittiertag (t2) aus Wiebers Arbeit dem 13,5. Frittiertag aus dieser Arbeit. Da am 13,5. Tag keine Quantifizierung der Gehalte vorgenommen wurde, wird zwischen dem zehnten und 15. Tag linear interpoliert. In der Tabelle 8 wurde das Ergebnis der Interpolation auf ganze Zahlen gerundet und mit den Werten des zweiten Frittiertages von Wiebers verglichen. Dies ermöglicht den besten Vergleich, jedoch wurden beide Versuche unter verschiedenen Rahmenbedingungen durchgeführt, sodass Einflüsse aufgrund der veränderten Bedingungen nicht ausgeschlossen werden können.

	Wiebers in µg/kg		Borell du Vernay in µg/kg	
	Ohne L-Cystein	Mit L-Cystein	Ohne L-Cystein	Mit L-Cystein
3-MCPD-E	35	36	11	13
2-MCPD-E	14	18	22	6
G-E	7	8	120	9

Tabelle 8: Vergleich der Konzentrationen in Fisch-Patties nach dem Frittieren von 54 Stück.

Beim Vergleich der Daten fällt auf, dass die 3-MCPD-E-Gehalte in beiden Arbeiten konstant bleiben und somit die Zugabe von L-Cystein keinen Einfluss auf die Gehalte nach dem Frittieren von 54 Fisch-Patties hat. Der 2-MCPD-E-Gehalt scheint in Wiebers Arbeit minimal zu steigen während der Gehalt in dieser Arbeit sinkt. Somit ist es unsicher, ob die Zugabe von L-Cystein einen Einfluss hat. Es ist hierbei darauf hinzuweisen, dass die Rahmenbedingungen beider Versuche unterschiedlich waren. Die G-E-Gehalte unterscheiden sich in beiden Arbeiten. So bleibt der Gehalt in Wiebers Arbeit konstant und der Gehalt in dieser Arbeit sinkt stark. Demnach ist es ebenfalls unsicher, ob es einen Einfluss von L-Cystein gibt.

Auch beim Vergleich des Trends zwischen dem ersten und dem zehnten Tag (\triangleq 40 Fisch – Patties) dieser Arbeit und dem Trend zwischen dem ersten (t1) und dem dritten Tag (t2 \triangleq 54 Fisch-Patties) sind einige Unterschiede auffallend. In Tabelle 9 sind die qualitativen Trends dargestellt.

	Trend Wiebers		Trend Borell du Vernay	
	Ohne L-Cystein	Mit L-Cystein	Ohne L-Cystein	Mit L-Cystein
3-MCPD-E	Steigt	Steigt	Bleibt konstant	Bleibt konstant
2-MCPD-E	Steigt	Steigt	Bleibt konstant	Steigt leicht
G-E	Sinkt	Sinkt	Steigt ab Tag 5	Bleibt konstant

Tabelle 9: Qualitativer Vergleich der Entwicklung der Gehalte in Fisch-Patties.

Dabei fällt auf, dass lediglich der Entwicklungstrend für den 2-MCPD-E-Gehalt unter Zugabe von L-Cystein in beiden Arbeiten steigt. Alle weiteren Vergleichspunkte liefern unterschiedliche Ergebnisse. Diese Unterschiede sind auf die veränderten Rahmenbedingungen und den Werten unterhalb der Bestimmungsgrenze zurückzuführen, wodurch ein Vergleich beider Arbeiten nicht aussagekräftig ist.

4.2. Versuch 2: Filtern des Öls

Im folgenden Unterkapitel erfolgt zunächst die Auswertung der visuellen Beobachtungen, gefolgt von der Auswertung der Messergebnisse und einem Vergleich mit der Auswertung aus der Bachelorarbeit von Nitsche (2017).

4.2.1. Auswertung der Beobachtungen

Bei dem Filtrationsversuch konnte ein deutlicher Unterschied in der Intensität der Ölverdunklung und Schaumbildung vernommen werden. Abbildung 17 zeigt die Schaumbildung bei der VR im Vergleich mit der RR am zehnten Tag. Da die Schaumbildungen durch Verunreinigungen, wie beispielsweise kleine Panadeteilchen, verursacht werden, kann davon ausgegangen werden, dass die Filtration durch Kaffeefilter zwar wirksam war, aber kleinste Panadereste im Öl verblieben.



Abbildung 17: Vergleich der Schaumbildung zwischen gefiltertem Öl (links) und ungefiltertem Öl (rechts)

4.2.2. Auswertung der Gehalte an 3-MCPD-E, 2-MCPD-E und G-E im Frittieröl

Es wurden die Konzentrationen der Kontaminanten jeweils in den Fischstäbchen und im Öl gemessen. Ohne ein Filtern des Öls steigen die Konzentrationen von 3-MCPD-E und 2-MCPD-E bis zum fünften Frittiertag auf ein Maximalgehalt von 0,274 mg/kg bzw. 0,110 mg/kg an und fallen danach kontinuierlich um insgesamt 0,149 mg/kg und 0,063 mg/kg ab (Abbildung 18). Die Konzentration von G-E sinkt hingegen ohne Filtern des Öls über die Dauer des Versuchs ab. Bei der Filterung des Öls scheint, dass die Konzentration von G-E nach dem Tiefstand am zehnten Tag bei 0,107 mg/kg wieder steigt, wie in Abbildung 19 zu erkennen ist. Die Konzentration von Kontaminanten im Frittieröl ist durchschnittlich um eine Zehnerpotenz höher als in den Fisch-Patties.

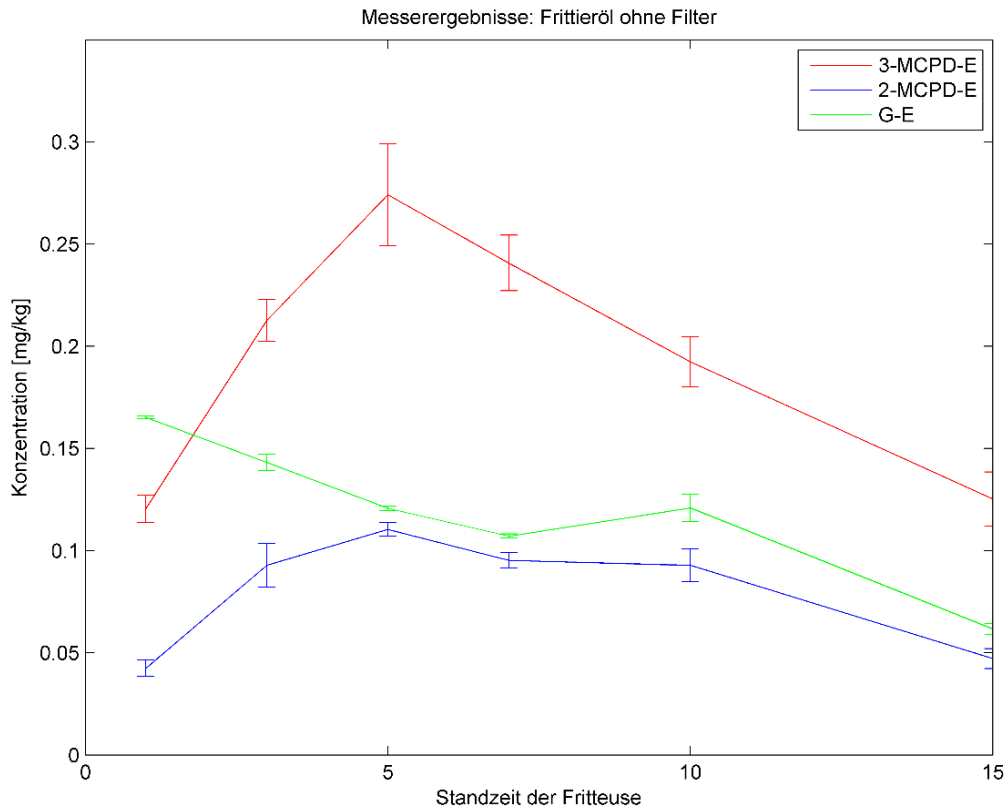


Abbildung 18: Konzentration von 3-MCPD-E und verwandte Kontaminanten im Öl ohne Filterung des Öls.

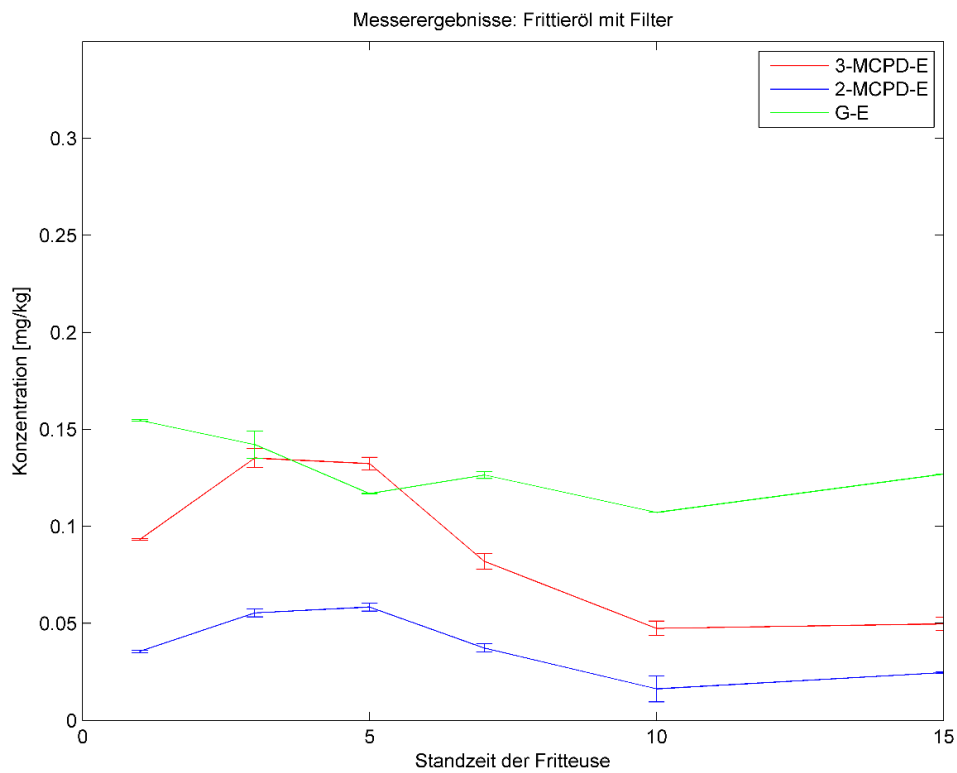


Abbildung 19: Konzentration von 3-MCPD-E und verwandte Kontaminanten im Öl mit Filterung des Öls.

4.2.3. Auswertung der Gehalte an 3-MCPD-E, 2-MCPD-E und G-E in den Fisch-Patties

In den Fisch-Patties wurden von 2-MCPD-E und G-E nur sehr geringe Konzentrationen, die unter der eigentlichen Bestimmungsgrenze liegen, identifiziert. Daher werden diese in der weiteren Analyse ignoriert. Abbildung 20 zeigt die Messergebnisse des Gehalts der relevanten Kontaminanten in den Fisch-Patties aus dem ungefilterten Öl. Es ist zu erkennen, dass die Konzentration von 3-MCPD-E in den Fischstäbchen ab dem zehnten Frittiertag von 0,036 mg/kg auf 0,051 mg/kg ansteigt. Davor wichen die Konzentrationen nicht signifikant voneinander ab und schwankten um eine Konzentration von circa 0,030 mg/kg.

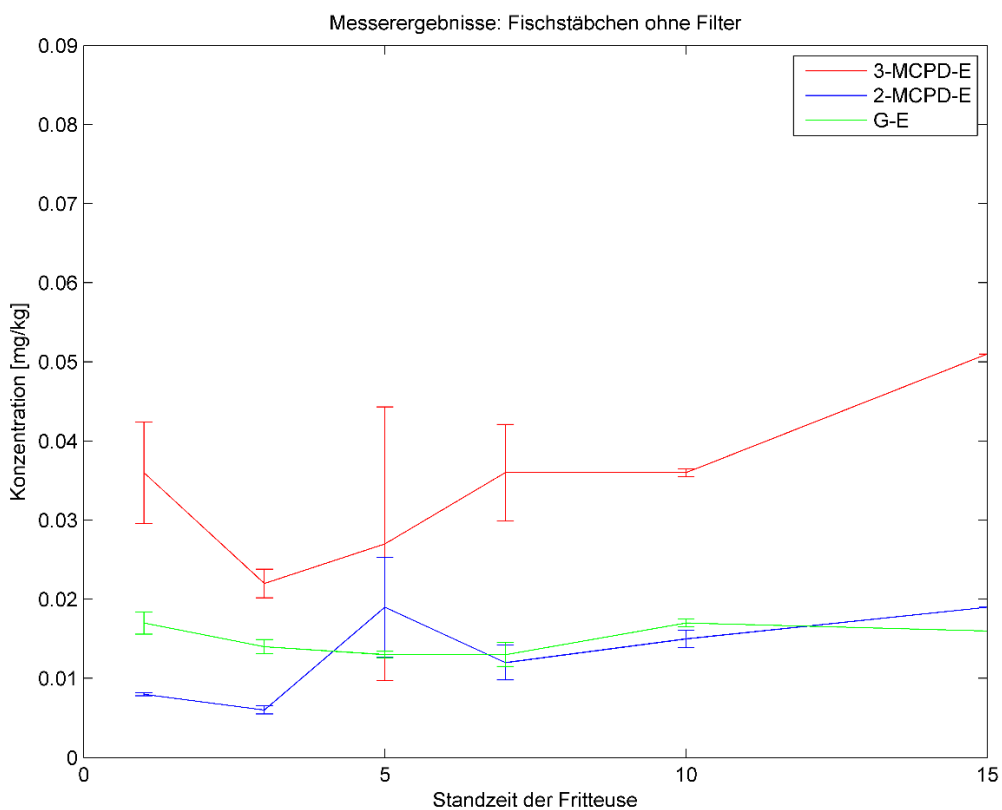


Abbildung 20: Konzentration von 3-MCPD-E und verwandte Kontaminanten in den Fischstäbchen ohne Filterung des Öls in der Referenzreihe.

Die Messdaten der Konzentration der Kontaminanten in den Fisch-Patties nach der Filterung im Öl, lassen auf keine Änderungen der Konzentration über die Dauer des Versuches schließen. Ein t-Test zeigte keine signifikanten Unterschiede der Daten, die in Abbildung 21 dargestellt sind. Die Mittelwerte von 3-MCPD-E schwanken um 0,06 mg/kg mit jeweils einer hohen Standardabweichung von durchschnittlich 0,011 mg/kg, was darauf schließen lässt, dass die gemessenen Werte eine geringe Aussagekraft besitzen.

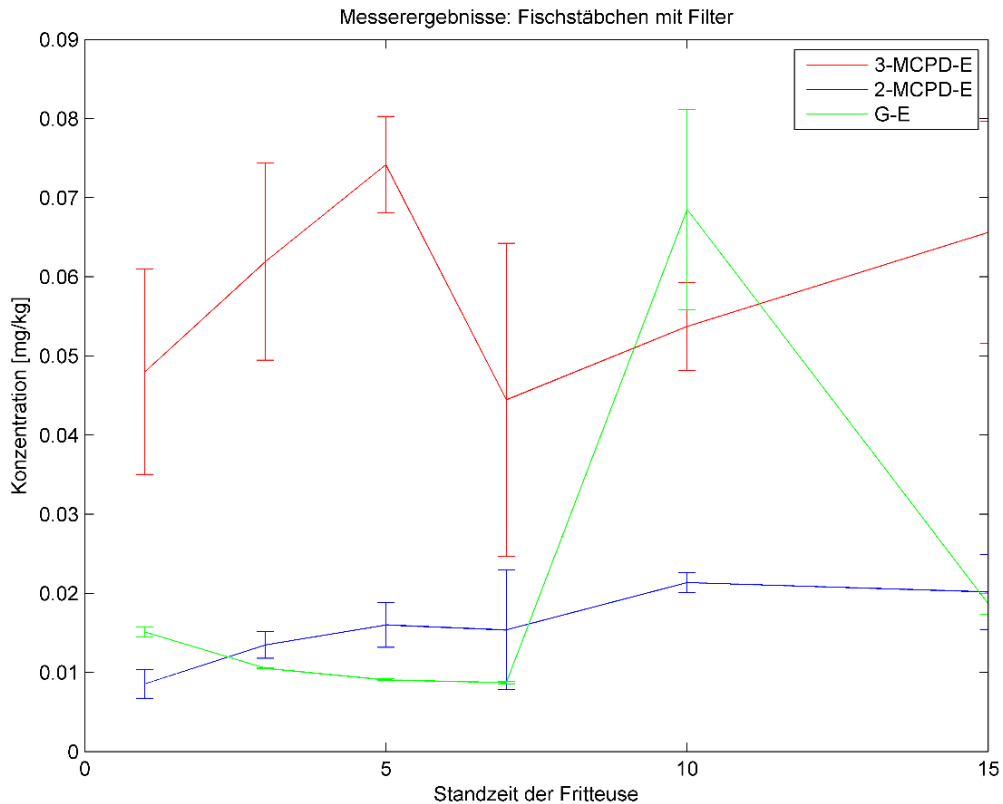


Abbildung 21: Konzentration von 3-MCPD-E und verwandte Kontaminanten in den Fischstäbchen mit Filterung des Öls

4.2.4. Vergleich der Ergebnisse mit den Ergebnissen von Nitsche (2017)

Die Rahmenbedingungen der Versuche aus Nitsches Arbeit (2017) entsprachen den Rahmenbedingungen der Versuche aus dieser Arbeit. Es wurden jeweils sechs Fisch-Patties pro Tag sowohl in der VR als auch in der RR frittiert. Unterschiede sind in der Standzeit der Fritteuse pro Tag vor der Probenahme, Temperatureinstellung, Probenahmetage und Vorkonditionierung zu finden.

In Tabelle 10 werden die qualitativen Trends der Konzentrationen der relevanten Kontaminanten im gefilterten Öl aus der VR von Nitsche (2017) und der VR dieser Arbeit verglichen.

	Gefiltertes Öl (Nitsche)		Gefiltertes Öl (Borell du Vernay)	
	Tag 1 bis 5	Tag 5 bis 10	Tag 1 bis 5	Tag 5 bis 10
3-MCPD-E	steigt	sinkt	steigt	sinkt
2-MCPD-E	steigt	sinkt	steigt	sinkt
G-E	sinkt	sinkt	sinkt	bleibt konstant

Tabelle 10: Vergleich des Entwicklungstrends der Kontaminantengehalte der gefilterten Frittieröle aus Nitsche (2017) und Borell du Vernay (2017) zwischen dem ersten und fünften Tag sowie zwischen dem fünften und dem zehnten Tag.

Wie in Tabelle 10 zu erkennen ist, verhalten sich die Messdaten der Konzentrationen mit Ausnahme der G-E-Konzentration zwischen dem fünften und zehnten Tag gleich. Dieses Ergebnis wurde auf Grundlage der theoretischen Inhalte des Kapitels 2.8 erwartet.

In der Tabelle 11 werden die qualitativen Trends der Konzentrationen der relevanten Kontaminanten in den untersuchten Fisch-Patties, die im gefilterten Öl frittiert wurden, verglichen.

	Fisch-Patties (Nitsche)		Fisc-Patties (Borell du Vernay)	
	Tag 1 bis 5	Tag 5 bis 8	Tag 1 bis 5	Tag 5 bis 10
3-MCPD-E	steigt	sinkt	steigt	sinkt
2-MCPD-E	steigt	steigt	steigt	steigt
G-E	sinkt	sinkt	sinkt	steigt

Tabelle 11: Vergleich der Trends der Kontaminantengehalte in Fisch-Patties aus Nitsche (2017) und Borell du Vernay (2017) zwischen dem ersten und fünften Tag sowie zwischen dem fünften und dem zehnten Tag.

Bei dem Vergleich der Fisch-Patties zeigt sich ein ähnliches Bild, wie beim Vergleich der Gehalte im gefiltertem Öl. Wieder verhalten sich die Messergebnisse gleich, mit der Ausnahme von G-E zwischen Tag 5 und Tag 10 bzw. 8. Damit konnten die Ergebnisse von Nitsche (2017) bestätigt werden.

4.3. Versuch 3: Zugabe von Köstrolith-Pulver

Im folgenden Unterkapitel erfolgt zunächst die Auswertung der visuellen Beobachtungen, gefolgt von der Auswertung der Messergebnisse und einer Untersuchung der Gemeinsamkeiten und Unterschiede mit dem Scientific Project von Roubal (2016).

4.3.1. Auswertung der Beobachtungen

Bei der ersten Erhitzung (Tag 1) kam es sofort zur Schaumbildung des Köstrolith-Öl-Gemischs (KÖG), wie in Abbildung 22 erkennbar. Der Schaum bildete sich nach circa 2 bis 3 Stunden zurück und trat dann nur noch beim Frittieren an den späteren Versuchstagen auf.



Abbildung 22: Schaumbildung nach dem ersten Einschalten im KÖG (links)

Das KÖG begann sich zudem direkt stark dunkel zu verfärben (siehe Abbildung 23). Die Verfärbungen konnten zudem auch bei den Fischstäbchen beobachtet werden, wie die Abbildung 24 zeigt. Der Farbunterschied kommt möglicherweise durch die Anlagerung des Köstroliths in den kleinen Unebenheiten der Panade zustande. Zudem setzte sich das Pulver am Beckenboden ab, sodass das Umrühren mit dem Schneebesen notwendig war. Während der Ruhepausen über Nacht bildete das Pulversediment ab dem siebten Tag jedoch immer stärkere Verkrustungen am Beckenboden aus, sodass es unmöglich wurde, das Pulver erneut im Öl zu lösen. Die Verkrustung wurde von Tag zu Tag dicker. Die Konzentration von freiem Köstrolith im KÖG sank deshalb kontinuierlich. Dabei stellt sich die Frage, ob abgelagertes Köstrolith noch eine vollständige absorbierende Wirkung besitzt. Dies wurde in dieser Arbeit nicht näher untersucht.

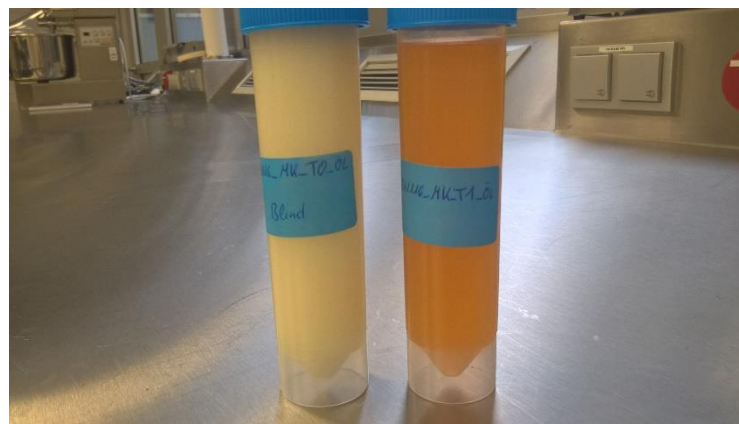


Abbildung 23: Vergleich zwischen unerhitztem KÖG (links) und KÖG nach dem ersten Frittieren (Standzeit = 4 Stunden)



Abbildung 24: Farbunterschiede zwischen im KÖG frittierten Fisch-Patty(links) und im Referenz-Öl frittiertes Fisch-Patty am siebten Frittiertag

4.3.2. Auswertung der Gehalte an 3-MCPD-E, 2-MCPD-E und G-E im Frittieröl

Bei der Zugabe von Köstrolith konnte im Anschluss an die Versuche in den Fisch-Patties kein Wert über der Bestimmungsgrenze ermittelt werden, weshalb lediglich die Konzentration im Öl betrachtet wird.

Die Referenzreihe für den Vergleich der Reduktionsmethode mit Köstrolith-Pulver ist identisch mit der Messreihe aus Abbildung 18. In Abbildung 25 sind die Messdaten der Konzentration mit der Zugabe von Köstrolith dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass bereits am ersten Tag eine signifikante Reduzierung von 3-MCPD-E auftritt, welche bis zum fünften Tag anhält. Zwischen dem ersten und fünften Tag konnte kein signifikanter Unterschied ermittelt werden. Ab dem fünften Tag steigt die Konzentration wieder bis über den Ausgangswert (Tag 0) an. Ein vergleichbares Verhalten zeigen die Messwerte von 2-MCPD-E und G-E, wobei an den Stützpunkten von Tag 1 und Tag 5 kein Wert über der Bestimmungsgrenze ermittelt werden konnte.

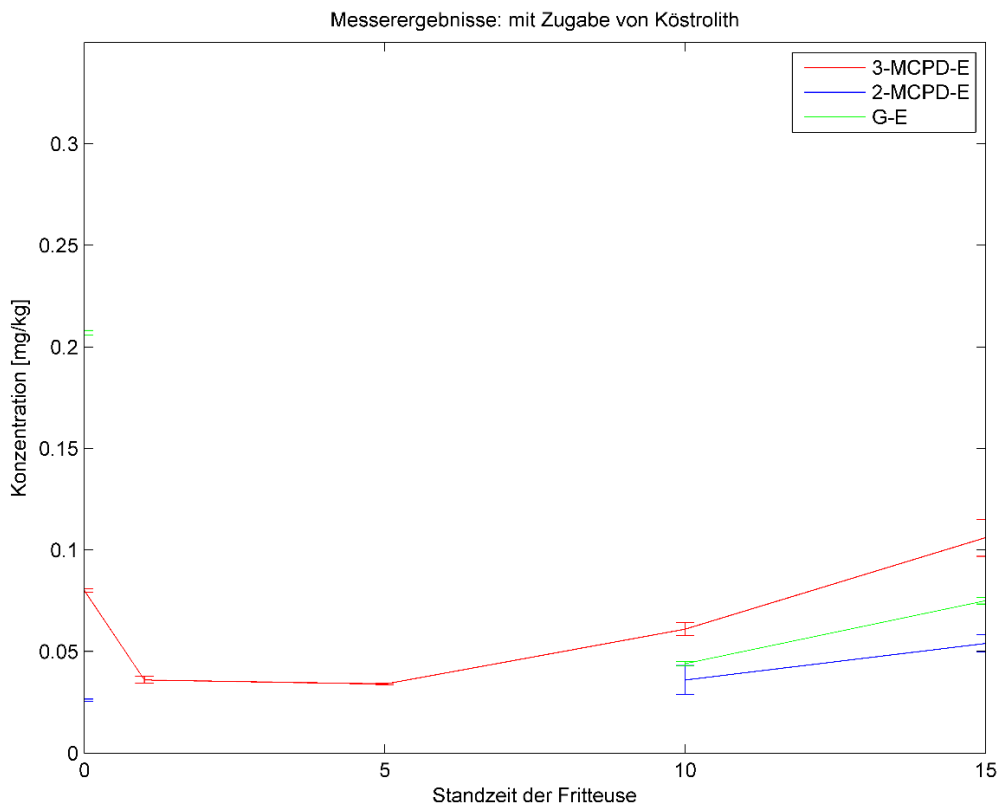


Abbildung 25: Konzentration von 3-MCPD-E und verwandte Kontaminanten im Öl nach Zugabe von Köstrolith.

4.3.3. Vergleich der Ergebnisse mit den Ergebnissen von Roubal (2016)

In der Arbeit von Roubal (2016) wurde unter anderem der Einfluss von Köstrolith-Pulver auf die Konzentration von Prozesskontaminanten untersucht. Die Versuche liefen jedoch nur über einen Zeitraum von 16 Stunden. Aus diesem Grund ist ein direkter Vergleich nicht möglich. In der Arbeit

wurde eine signifikante Reduktion mit 9 % Köstrolith in Pulverform nachgewiesen. Daher wurde in dieser Arbeit untersucht, ob dieser Trend langfristig erhalten bleibt. Es zeigte sich, dass die anfängliche Reduktion bestätigt werden konnte, nach dem fünften Tag jedoch eine relative Erhöhung zu beobachten ist.

4.4. Vergleich der Strategien und Diskussion

In den vorigen Abschnitten wurden die Reduktionsstrategien einzeln betrachtet. Im Folgenden soll ein Quervergleich gezogen werden, um eine Aussage über die Effektivität der Reduktionsstrategien machen zu können.

Für die Konzentration der Kontaminanten bei dem dritten Versuch „Zugabe von Köstrolith-Pulver“ waren die Konzentrationen in den Fischstäbchen unter der Bestimmungsgrenze, weshalb ein quantitativer Vergleich nicht weiter in Betracht kommt. Für die Versuche mit L-Cystein und der Filterung wurden unterschiedliche Fischstäbchen genutzt. Aus diesem Grund ist ein direkter Vergleich nicht möglich, sondern lediglich ein relativer. Dazu wurden die jeweiligen Ergebnisse in Bezug zum Referenzwert gesetzt und so eine prozentuale Veränderung berechnet. In den folgenden Abbildungen gibt daher die horizontale Achse in Höhe des Achsenwerts „100 %“ den Gehalt an 3-MCPD-E an diesem Tag in der Referenzprobe an. Verläuft der Graph unter der 100 %-Achse, fand an diesem Tag eine Reduzierung des Gehaltes statt. Steigt der Graph über die 100 %-Achse, konnte in der VR ein höherer Gehalt als in der RR an diesem Tag gemessen werden. Die Standardabweichungen wurden dabei durch $\sigma_f = \frac{\sigma_1^2 \sigma_2^2}{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$ miteinander verrechnet (siehe Kapitel 2.11.2). Ebenfalls sind die Messwerte für 2-MCPD-E und G-E in Fischstäbchen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Somit kann ein Vergleich der Strategien nur bei 3-MCPD-E in Fischstäbchen zwischen der Filtration und L-Cystein vollzogen werden.

Zusätzlich wurde die TPM-Konzentration im Öl gemessen. Öl mit einer Konzentration von über 24 % gilt als nicht mehr verzehrfähig (siehe Abschnitt 2.3.1). Daher wurde der Tag, an dem dieser Grenzwert überschritten wird, in den jeweiligen Grafiken markiert.

4.4.1. Vergleich der Effektivität bezüglich der Minimierung von 3-MCPD-E

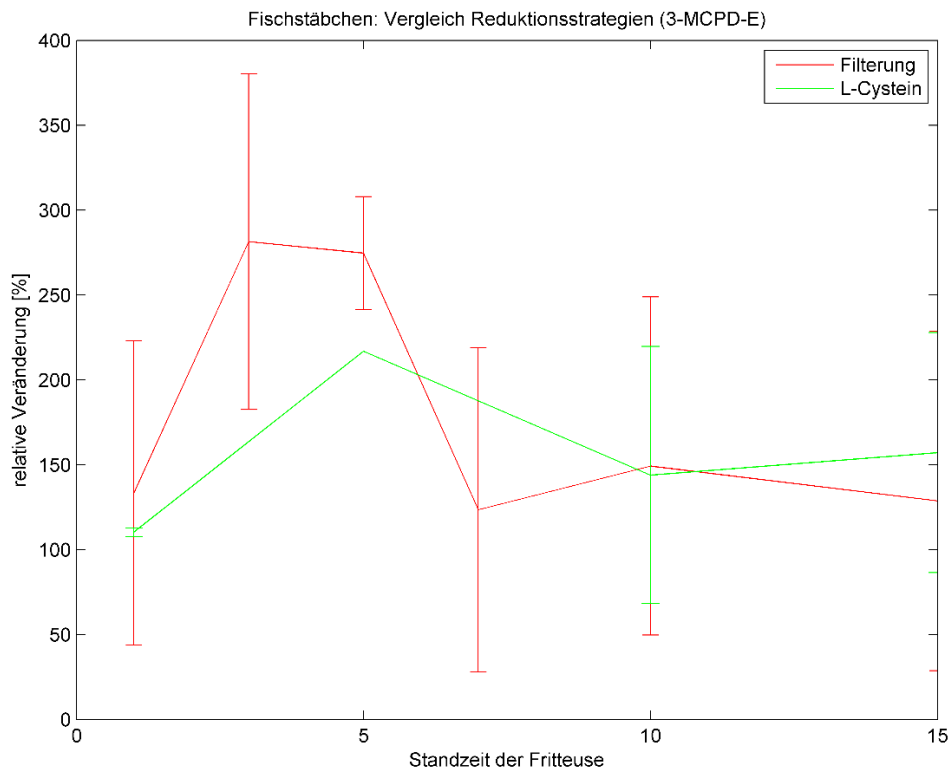


Abbildung 26: Relative Veränderung des 3-MCPD-E-Gehalts in Fischstäbchen im Vergleich zum Gehalt des jeweiligen an diesem Tag vorliegenden Referenzwerts.

In Abbildung 26 sind die relativen Veränderungen von 3-MCPD-E in den Fischstäbchen dargestellt. Auf Basis der Messdaten lässt sich keinerlei signifikante Veränderung des 3-MCPD-E-Gehalts feststellen. Bis Tag 5 scheint sowohl das Filtern als auch die Zugabe von L-Cystein einen gegenteiligen Effekt zu haben und die Bildung bzw. Aufnahme von 3-MCPD-E zu unterstützen. Der Gehalt steigt bis auf 270 % des Referenzwerts (Gehalt an 3-MCPD-E in den Fisch-Patties aus dem Fritteusenbecken mit ungefiltertem Öl) an. Unter Berücksichtigung der Standardabweichungen kann jedoch ein positiver Effekt bei einer höheren Standzeit nicht ausgeschlossen werden. Die zur Verfügung stehenden Messdaten weisen jedoch keinerlei Minimierungseffekt nach, da die Konzentration von 3-MCPD-E zu keinem Messpunkt signifikant kleiner war als der Referenzwert.

Bei der Konzentration der Kontaminanten im Öl kann jedoch bei den verschiedenen Minimierungsansätzen eine signifikante ($\alpha < 0,05$) Reduzierung beobachtet werden.

In Bezug auf 3-MCPD-E scheint die Zugabe von L-Cystein, wie bei den Fischstäbchen, keinen Minimierungseffekt zu haben. In diesem Fall ist sogar ein verstärkender Effekt über die Zeit beobachtbar, wie Abbildung 27 zu entnehmen ist. Die Filterung sowie die Zugabe von Köstrolith reduzieren jedoch den 3-MCPD-E-Gehalt durchschnittlich. Während bei der Zugabe von Köstrolith direkt eine

starke Reduzierung der Konzentration erkennbar ist, die jedoch ab Tag 5 wieder ansteigt, fällt die Konzentration bei der Filterung bis Tag 10 konstant ab und steigt danach erst wieder an. Dies kann auf Schwankungen des 3-MCPD-E-Gehalts beruhen. Wie in Abbildung 18 zu sehen ist, sinkt der Gehalt ab Tag 5 stark ab, wodurch folglich die relative Reduzierung geringer ausfällt.

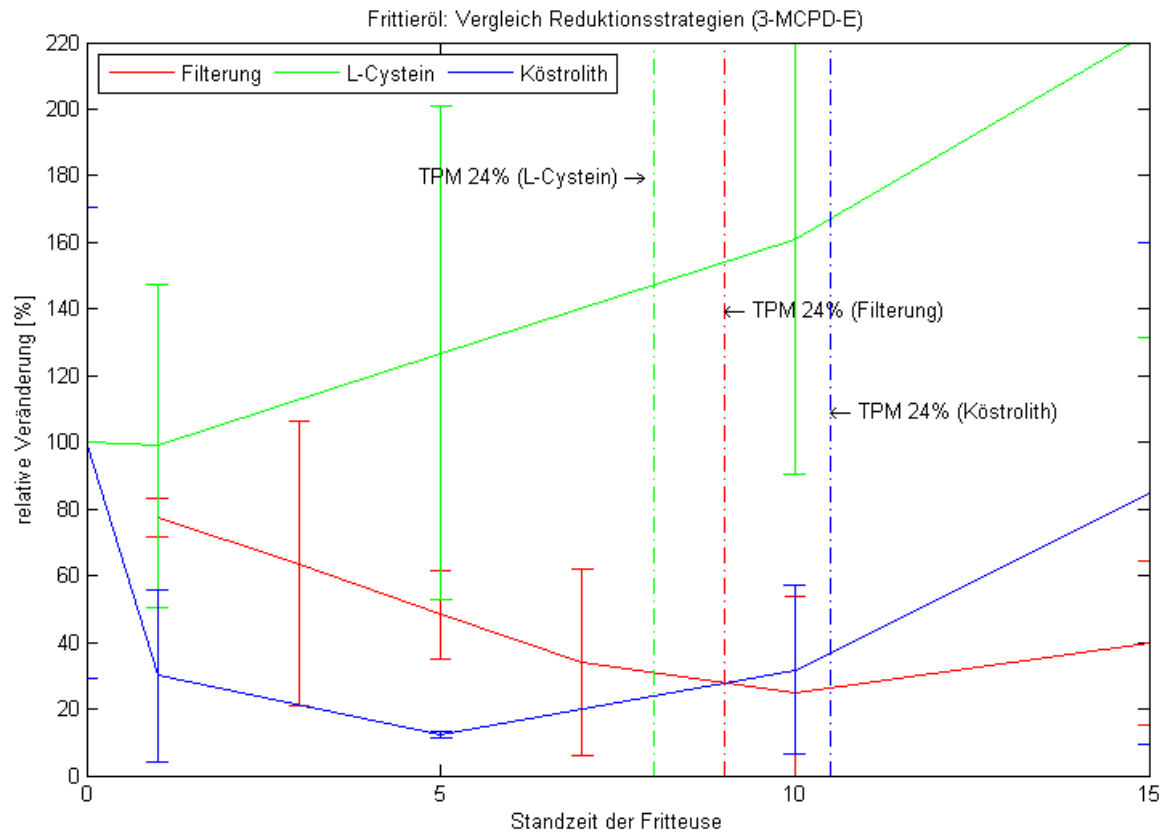


Abbildung 27: Relative Veränderung des 3-MCPD-E-Gehalts in den Frittierölen im Vergleich zu dem jeweiligen an diesem Tag vorliegenden Referenzwert.

4.4.2. Vergleich der Effektivität bezüglich der Minimierung von 2-MCPD-E

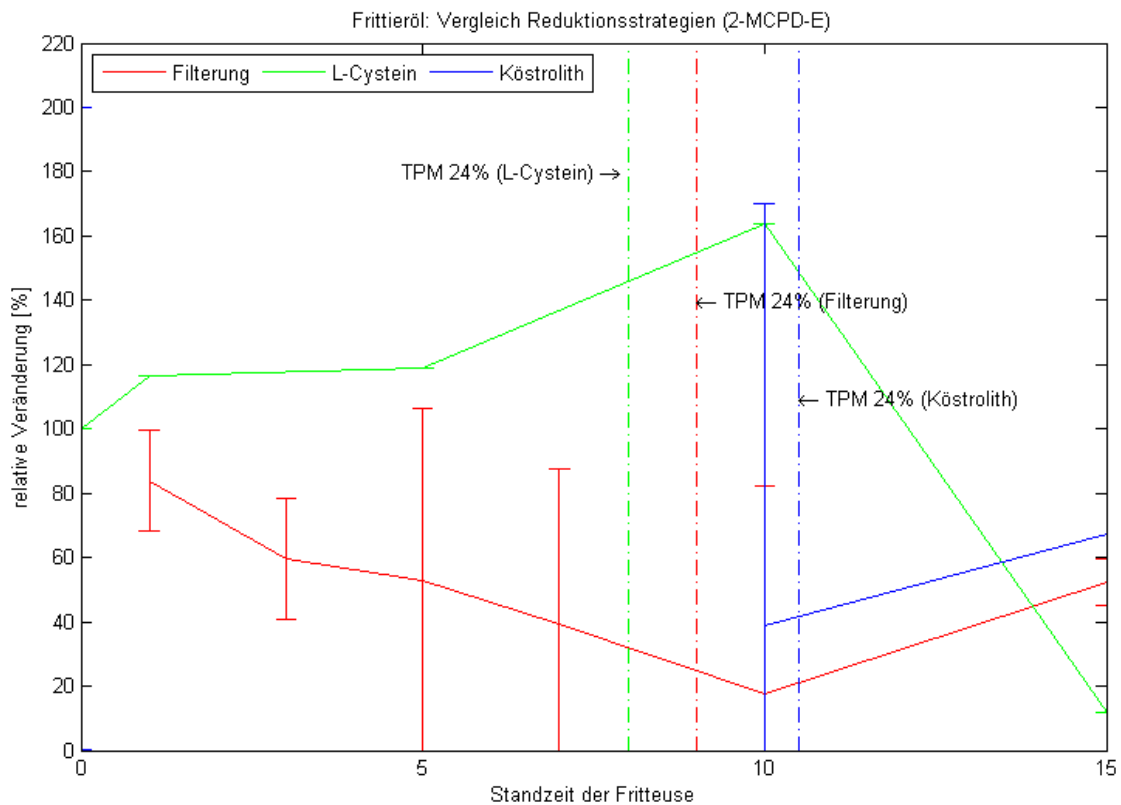


Abbildung 28: Relative Veränderung des 2-MCPD-E-Gehalts in Öl im Vergleich zum jeweiligen, an diesem Tag vorliegenden Referenzwertes.

Bei der Reduzierung von 2-MCPD-E lässt sich aus den Messdaten ein ähnliches Verhalten ableiten, jedoch mit zwei Unterschieden. Zum einen sinkt die relative Konzentration von 2-MCPD-E bei der Zugabe von L-Cystein zwischen dem 10. und 15. Tag rapide ab und zum anderen waren bis zum zehnten Tag die Werte unter der Bestimmungsgrenze bei der Köstrolith-Zugabe. Dies lässt jedoch vermuten, dass hier ebenfalls eine schnelle Reduzierung des Gehaltes erreicht wurde, die jedoch zwischen dem fünften und zehnten Tag wieder schwächer wurde.

4.4.3. Vergleich der Effektivität bezüglich der Minimierung von G-E

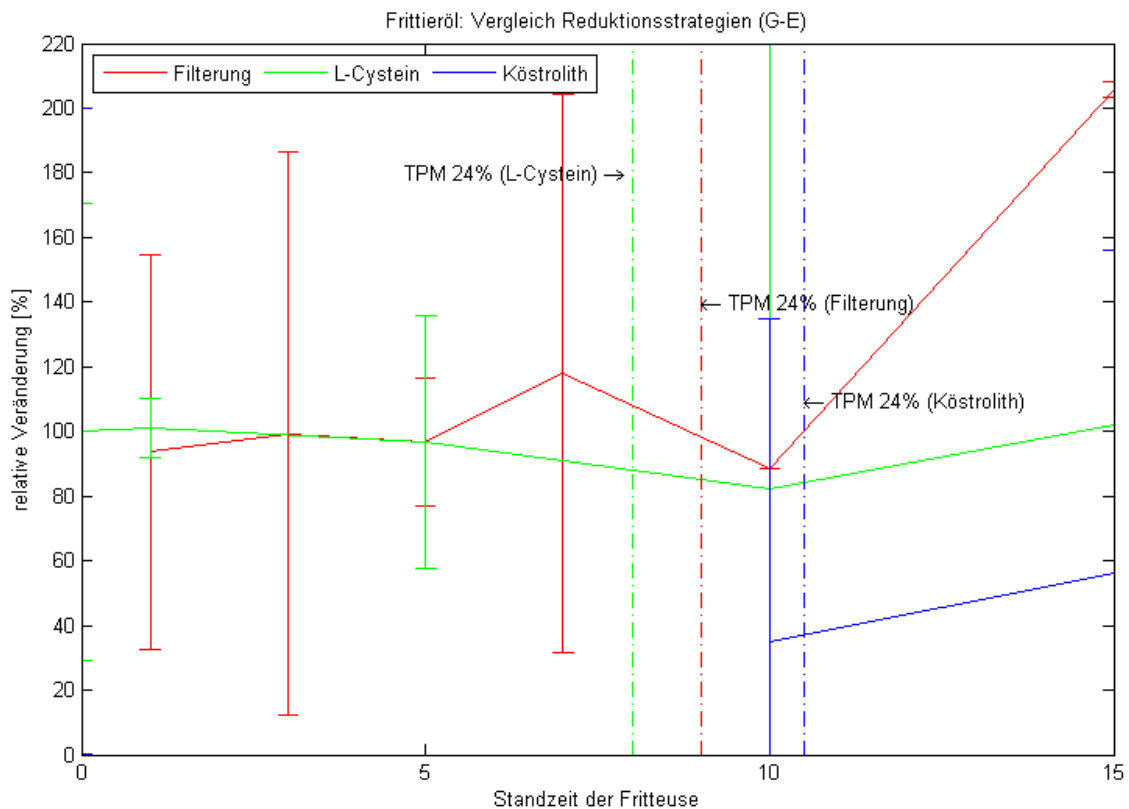


Abbildung 29: Relative Veränderung des G-E-Gehalts in Öl im Vergleich mit dem an diesem Tag vorliegenden Gehalt in der dazugehörigen RR.

Der Gehalt von G-E konnte weder mit einer Filterung noch mit der Zugabe von L-Cystein signifikant reduziert werden im Vergleich zur Referenzmessung. Bei der Filterung steigt die Konzentration sogar ab dem zehnten Tag erheblich an. Die Zugabe von Köstrolith scheint dagegen wieder eine Reduktion zu erzielen. Bis zum zehnten Tag lagen die Werte jedoch wieder unterhalb der Bestimmungsgrenze, so dass keine genaue Aussage getroffen werden konnte. Ab dem zehnten Tag steigt die Konzentration von ca. 30 % auf ca. 50 % des Referenzwertes.

Insgesamt kann für die Konzentration der Kontaminanten in den Fischstäbchen für keine der Strategien zweifelsfrei eine Reduktion nachgewiesen werden. In Bezug auf die Reduktion von 3-MCPD-E kann jedoch bei der Zugabe von Köstrolith eine Reduktion vermutet werden, da Referenzwerte gemessen werden konnten, nach der Zugabe von Köstrolith jedoch die Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen.

Bei der Konzentration im Frittieröl konnten jedoch signifikante Veränderungen nachgewiesen werden. Im Allgemeinen hatte die Zugabe des Köstrolith-Pulvers die relativ höchste reduzierende Wirkung. Bei der Reduzierung von 2- und 3-MCPD-E führt die Filterung jedoch zu einer größeren Reduktion. Es konnte gezeigt werden, dass es Reduzierungsstrategien gibt, die die Kontaminanten auf unter die Hälfte reduzieren. Für langfristige Anwendungen liefert Filtern die besten Ergebnisse,

wobei Köstrolith zu einer unmittelbaren Reduktion führt. In Tabelle 12 sind die Tage, an denen eine Reduktion eintritt, (signifikant unterschiedlich zum jeweiligen Referenzwert) eingetragen. Wenn kein Messwert ermittelt werden konnte, da der Wert unter der Bestimmungsgrenze war, wurde „NA“ eingetragen.

<i>Minimierungsstrategie</i>		<i>Gehalt in Fischstäbchen (3-MCPD-E / 2-MCPD-E / G-E)</i>	<i>Gehalt in Öl (3-MCPD-E / 2-MCPD-E / G-E)</i>
Filtern	Reduktion	Ab Tag: nie / NA / NA Bis Tag: nie / NA / NA	Ab Tag: 1 / 1 / nie Bis Tag: >15 / >15 / nie
	TPM-Gehalt	Überschritten ab Tag: NA	Überschritten ab Tag: 9
	Reduktion	Ab Tag: nie / NA / NA Bis Tag: nie / NA / NA	Ab Tag: nie / 10 / nie Bis Tag: nie / >15 / nie
L-Cystein	TPM-Gehalt	Überschritten ab Tag: NA	Überschritten ab Tag: 8
	Reduktion	Ab Tag: NA / NA / NA Bis Tag: NA / NA / NA	Ab Tag: 1 / NA / NA Bis Tag: >15 / > 15 / > 15
	TPM-Gehalt	Überschritten ab Tag: NA	Überschritten ab Tag: 11

Tabelle 12: Zusammenfassung der Ergebnisse.

Der Grenzwert des TPM-Gehalts wird bei der Zugabe von Köstrolith am spätesten überschritten (Tag 11) und kann damit am 2 Tage länger als Öl, welches gefiltert wurde, eingesetzt werden und 3 Tage länger als bei der Zugabe von L-Cystein. Durchschnittlich konnte durch die Minimierungsstrategien der Anstieg des TPM-Gehalts um 1-2 Tage verzögert werden.

5. Ausblick

In dieser Arbeit wurden drei Strategien zur Reduzierung von Kontaminanten beim Frittieren untersucht. Bei der Konzentration von Kontaminanten im Frittieröl konnten signifikante Reduktionen nachgewiesen werden. Es gibt jedoch noch weitere Einflussgrößen auf die Konzentration von 3-MCPD-E in Fischstäbchen, die tiefergehend untersucht werden können, um weitere Verbesserungen zu erzielen.

Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, wird beim Abtropfen der Fischstäbchen der Großteil an Fett aufgenommen. Durch eine Änderung des Prozesses könnte eventuell erreicht werden, dass weniger Fett in die Panade aufgenommen wird. Dabei können Parameter wie Umgebungstemperatur und Abtropfdauer variiert werden, wobei jedoch das mikrobiologische Wachstum zu keinem Risiko führen darf.

Daran schließt sich an, dass der gesamte Herstellungsprozess hinsichtlich der Minimierung von 3-MCPD-E optimiert werden könnte. Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, unterliegt das Frittieröl einem Verderbsprozess. Somit würde eine kürzere Frittierzeit womöglich eine Reduzierung der 3-MCPD-

E-Bildung bewirken. Ein weiterer Parameter ist die Temperatur während des Frittierens. Da 3-MCPD-E erst bei über 150°C gebildet wird, sollte untersucht werden, ob die Temperatur gesenkt werden kann bzw. der Zeitraum mit einer Temperatur über 150°C minimiert werden kann, wobei auch hierbei Wechselwirkungen mit der Fettaufnahme in Betracht gezogen werden müssen. Ebenso notwendiger Bestandteil zur Bildung von 3-MCPD-E ist Salz. Eine Reduktion des Salzgehalts in der Panade könnte somit ebenfalls zur Minimierung beitragen.

In Kapitel 2.3 wurde die destabilisierende Wirkung eines alkalischen pH-Werts auf 3-MCPD-E beschrieben. Dies könnte bei der Herstellung von Fischstäbchen ausgenutzt werden, indem gezielt der pH-Wert verändert wird. Dabei sollten Zeitpunkt, Menge und Ort der Zugabe von alkalischen Substanzen variiert werden.

Diese Änderungen haben jedoch auch Einfluss auf den Verbraucher. Sei es, dass die Produktionskosten eventuell erhöht werden oder der Verbraucher die Fischstäbchen eigenständig würzen muss. Eine Wirtschaftlichkeitsanalyse inklusive einer Studie der Marktakzeptanz wäre somit ebenfalls für die Industrie von Relevanz. Dazu gehört auch die Möglichkeit einer schnellen und preisgünstigen Messung von 3-MCPD-E während des Prozesses. Eine Korrelation des 3-MCPD-E-Gehalts mit dem TPM-Gehalt wurde in dieser Arbeit nicht weiter untersucht. Bei nachgewiesener Abhängigkeit könnte der TPM-Wert für einen Schnelltest herangezogen werden.

Die untersuchten Minimierungsstrategien bilden somit nur einen Teil möglicher Ansätze zur Reduktion von 3-MCPD-E ab. Eine Wirkung konnte jedoch nachgewiesen werden und ein direkter Transfer in die Industrie ist möglich. Allerdings müsste für die Strategie der Zugabe von Köstrolith-Pulver das Herstellungsverfahren so geändert werden, dass die Einflüsse des Köstrolith-Pulvers auf die visuelle Erscheinungsform der Fischstäbchen minimiert werden.

Zusammenfassung

3-MCPD-E, 2-MCPD-E und Glycidylester sind Prozesskontaminanten, die durch die thermische Behandlung von bestimmten Lebensmitteln bei gleichzeitigem Vorhandensein einer Chlorid-Quelle gebildet werden. Sie sind als möglicherweise krebserregend durch die IARC eingestuft. Da das Vorhandensein von 3-MCPD-E auch in Fischstäbchen ein Problem darstellt und gleichzeitig der Fischstäbchenkonsum konstant hoch ist, wurden in dieser Arbeit drei mögliche Verfahren zur Minimierung der Gehalte aufgegriffen und deren Tauglichkeit und Effektivität in Langzeit-Frittierversuchen getestet. Zu den Verfahren gehörten die Zugabe von L-Cystein in die Nasspanade von Fisch-Patties, die tägliche Filtration des Öls sowie die Zugabe des Absorbens Köstrolith-Pulver zum Öl. Dabei wurden über einen Zeitraum von 15 Tagen jeweils die Versuchsreihe und die Referenzreihe zeitgleich frittiert und die Messdaten aufgenommen.

In Bezug auf den Gehalt der Prozesskontaminanten in Fischstäbchen kann zweifelsfrei keine Reduktion nachgewiesen werden, da die Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze waren. Da jedoch Referenzwerte für 3-MCPD-E gemessen werden konnten und nach der Zugabe von Köstrolith die Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze waren, kann hier eine Reduktion vermutet werden.

Im Öl konnten für die Strategien jedoch teilweise signifikante Veränderungen nachgewiesen werden. Die Zugabe von Köstrolith sowie das Filtern liefern die höchste relative Minimierung. So kann Köstrolith 3-MCPD-E um bis zu 90 % reduzieren und das Filtern senkt die Konzentration von 3-MCPD-E um bis zu 70 %. Bei der Konzentration von 2-MCPD-E zeichnet sich ein vergleichbares Bild ab. Lediglich die Konzentration von G-E konnte nur durch die Zugabe von Köstrolith signifikant verringert werden. In den durchgeführten Tests zeigte die Zugabe von L-Cystein keine signifikanten Reduzierungen. Teilweise trug es sogar zur Steigerung bei.

Insgesamt konnte also die Effektivität der Strategien zur Minimierung der Prozesskontaminanten teilweise nachgewiesen werden, welche nun in die Industrie überführt werden könnten. Jedoch stellen die hier untersuchten Ansätze lediglich einen Teil der möglichen Reduktionsstrategien dar. Insbesondere im Herstellungsprozess, wie beispielsweise beim Abtropfen, gibt es weitere Ansätze.

Literaturverzeichnis

- The European Agency for the Evaluation of Medicinal Products. (2003). CVMP Summary Report Oxalic acid. London: The European Agency for the Evaluation of Medicinal Products.
- Abraham, K., Appel, K., Berger-Preiss, E., Apel, E., Gerling, S., Mielke, H., . . . Lampen, A. (2013, April). Relative oral bioavailability of 3-MCPD from 3MCPD fatty acid esters in rats. *Archives of Toxicology, Vol. 87*, pp. 649-659.
- ADM Research. (2010, Januar). *OVID*. Retrieved from Direct determination of MCPD esters and glycidyl esters by LCMS: http://www.ovid-verband.de/fileadmin/user_upload/ovid-verband.de/downloads/ADM_Collison.pdf
- Aniolowska, M., & Kita, A. (2015). The Effect of Type of Oil and Degree of Degradation on Glycidyl Esters Content During the Frying of French Fries. *J Am Oil Chem Soc*, 1621-1631.
- Appel, K., Abraham, K., Berger-Preiss, E., Hansen, T., Apel, E., Schuchhardt, S., . . . Lampen, A. (2013, September). Relative oral bioavailability of glycidol from glycidyl fatty acid esters in rats. *Archives of Toxicology, Vol. 87*, pp. 1649-1659.
- Baer, I., de la Calle, B., & Taylor, P. (2010, Januar). 3-MCPD in food other than soy sauce or hydrolysed vegetable protein (HVP). *Analytical and Bioanalytical Chemistry, Vol. 396*, pp. 443-456.
- Bakhiya, N., Abraham, K., Gürtler, R., Appel, K., & Lampen, A. (2011, April). Toxicological assessment of 3-chloropropane-1,2-diol and glycidol. *Mol. Nutr. Food. Res. 2011*, pp. 509-521.
- Belitz, H.-D., Grosch, W., & Schieberle, P. (2008). *Lehrbuchder Lebensmittelchemie*. Heidelberg: Springer-Verlag.
- BLL. (2016, März). *Bund für Lebensmittelrecht und Lebensmittelkunde e. V.* Retrieved from Toolbox zur Minimierung von 3-MCPD-Fettsäureestern und Glycidyl-Fettsäureestern in Lebensmitteln: <https://www.bll.de/de/lebensmittel/sicherheit/unerwuenschte-stoffe-kontaminanten/3-mcpd-und-glycidyl-fettsaeureester/toolbox-minimierung-3-mcpd-glycidyl>
- Blumhorst, M., Collison, M., Cantrill, R., Shiro, H., & Masukawa, Y. (2013, April). Collaborative study for the analysis. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, pp. 493-500.
- Buhrke, T., Frenzel, F., Kuhlmann, J., & Lampen, A. (2015, Dezember). 2-Chloro-1,3-propanediol (2-MCPD) and its fatty acid esters: cytotoxicity, metabolism, and transport by human intestinal Caco-2 cells. *Archives of Toxicology, Vol. 89*, pp. 2243-2251.

- Buhrke, T., Weißhaar, R., & Lampen, A. (2011). Absorption and metabolism of the food contaminant 3-chloro-1,2-propanediol (3-MCPD) and its fatty acid esters by human intestinal Caco-2 cells. *Arch Toxicol*, 1201-1208.
- Bundesinstitut für Risikobewertung. (2016). *3-MCPD-, 2-MCPD- Glycidyl-Fettsäureester in Lebensmitteln: EFSA und BfR sehen Gesundheitsrisiko vor allem für jüngere Bevölkerungsgruppen*. Bundesinstitut für Risikobewertung.
- Bundesinstitut für Risikobewertung. (2016, Juli). *Bundesinstitut für Risikobewertung*. Retrieved September 4, 2017, from 3-MCPD-, 2-MCPD- Glycidyl-Fettsäureester in Lebensmitteln: <http://www.bfr.bund.de/cm/343/3-mcpd-2-mcpd-glycidyl-fettsaeureester-in-lebensmitteln.pdf>
- Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft. (2016). *Leitsätze*. Berlin / Bonn: Deutsches Lebensmittelbuch.
- Collier, P. D., Cromie, D., & Davies, A. P. (1991, Oktober). Mechanism of formation of chloropropanols present in protein hydrolysates. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 68, No.10, pp. 785-790.
- CONTAM. (2016, Mai). *efsa.europa.eu*. Retrieved August 27, 2017, from Risks for human health related to the presence of 3- and 2-monochloropropanediol (MCPD), and their fatty acid esters, and glycidyl fatty acid esters in food: <http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/4426>
- Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft. (2012). *Optimal Frittieren*. Frankfurt am Main: DGF.
- Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft. (2013, März). *Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft e.V.* Retrieved September 17, 2017, from 7th International Symposium on Deep-Fat Frying - Optimum frying for safe and improved quality fried foods, 20-22 February 2013, San Francisco, CA/USA: <http://www.dgfett.de/material/recomm.php>
- DIN-Normenausschuss Materialprüfung; Materials Testing Standards Committee. (2008). *DIN 32645 - Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung*. Berlin: Beuth-Verlag.
- Europäisches Parlament und Europarat. (2008, Dezember). Verordnung (EG) Nr. 1333/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Lebensmittelzusatzstoffe (. Brüssel.
- Faragher, R. (2012, September). Understanding the Basis of the Kalman Filter. *IEEE SIGNAL PROCESSING MAGAZINE*, pp. 128-132.

- FEDIOL. (2015, Juni 24). *MCPD Esters and Glycidyl Esters: Review of mitigation measures*. Brüssel: Fediol Aisbl. Retrieved August 27, 2017, from FEDIOL AISBL: <http://www.fediol.be/data/FEDIOL%20Review%20of%20Mitigation%20Measures%20MCPD%20Esters%20and%20Glycidyl%20Esters%20-%202024%20June%202015.pdf>
- Fediol. (2017, März). *Fediol Aisbl*. Retrieved September 10, 2017, from 2- and 3-MCPD Esters & GE: http://www.fediol.be/web/2_%20and%203_mcpd%20esters%20and%20ge/1011306087/list1187970223/f1.html
- Fiebig, H.-J., & Matthäus, B. (2010). Fette. In W. Frede, *Handbuch für Lebensmittelchemiker* (pp. 605-629). Heidelberg, Berlin: Springer-Verlag.
- Frozen Fish International GmbH. (2014, September). *Frozen Fisch International GmbH*. Retrieved Oktober 3, 2017, from Ihre Fragen & Unsere Antworten: <http://www.frozenfish.de/de-de/germany/aktuelles/ueber-iglo/presse/2014/09/ihre-fragen-und-unsere-antworten/>
- Golloch, A., Kuß, H.-M., & Sartori, P. (1985). *Anorganisch-Chemische Präparate*. Berlin New York: Walter de Gruyter Verlag.
- Hamlet, C., Sadd, P. A., & Gray, D. A. (2003, Februar). Influence of composition, moisture, pH and temperature on the formation and decay kinetics of monochloropropanediols in wheat flour dough. *European Food Research and Technology*, Vol. 216, pp. 122-128.
- Hamlet, C., Sadd, P., Crews, C., Velisek, J., & Baxter, D. (2002). Occurrence of 3-chloro-propane-1,2-diol (3-MCPD) and related compounds in foods: a review. *Food Additives and Contaminants*, Vol. 19, pp. 619-631.
- IARC. (2013). 3-Monochloro-1,2-Propanediol. *Some chemicals present in industrial and consumer products*, Vol. 101, pp. 349-374.
- IARC. (2014). *List of Classifications, Volumes 1-119*. Retrieved September 2, 2017, from IARC Monographs: http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest_classif.php
- IFAK, Ipsos, & GfK Media and Communication Research. (2016). *Statista GmbH*. Retrieved September 17, 2017, from Bevölkerung in Deutschland nach Häufigkeit der Verwendung von Fischstäbchen aus der Tiefkühltruhe von 2013 bis 2016 (in Millionen): <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/172418/umfrage/haeufigkeit-verwendung-von-fischstaebchen-als-tiefkuehlkost-tkk/>
- Jones, A. R. (1983, Februar). Antifertility actions of alpha-chlorohydrin in the male. *Australian journal of biological sciences*, pp. 333-350.

- Jüntgen, H. (1976). Grundlagen der Adsorption. *Staub, Reinhaltung der Luft*, Vol. 36, pp. 281-288.
- Karl, H., Merkle, S., Kuhlmann, J., & Fritsche, J. (2015, Juni). Development of analytical methods for the determination of free and ester bound 2-, 3-MCPD, and esterified glycidol in fishery products. *European Journal of Lipid Science and Technology*, Vol. 118, pp. 406-417.
- Kommission der Europäischen Gemeinschaften. (2006). *Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 der Kommission*. Brüssel: Europäischen Union.
- Krane, W., Stein, E., Weber, K., Grothues, B., & Nordiek, H. (1991). *Taschenbuch für Lebensmittelchemiker und -technologien* (Vol. 2). (D. Osteroth, Ed.) Berlin: Springer-Verlag.
- Krist, S., Buchbauer, G., & Klausberger, C. (2008). *Lexikon der pflanzlichen Fette und Öle*. Wien: Springer-Verlag.
- Kurzrock, T., & Speer, K. (2007). Determination of Free 3-Monochloropropane-1,2-Diol in Coffee and Coffee Surrogates. In D. Forschungsgemeinschaft, *Thermal Processing of Food: Potential Health Benefits and Risks* (pp. 233-238). Weinheim: WILEY-VCH Verlag.
- Lebensmittelchemisches Institut des Bundesverbandes der Deutschen Süßwarenindustrie e.V. (BDSI). (2016). MCPD and Glycidyl Esters – An Update. *Labor & more*.
- Lee, B. Q., & Khor, S. M. (2015). 3-Chloropropane-1,2-diol (3-MCPD) in Soy Sauce. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* Vol. 14, pp. 48-66.
- Maskan, M., & Bağcı, H. (2003, Dezember). The recovery of used sunflower seed oil utilized in repeated deep-fat frying process. *European Food Research and Technology*, Vol. 218, pp. 26-31.
- Matthäus, B. (2013, Dezember). *Verhalten von verschiedenen Speiseölen während des Frittierens*. Retrieved Oktober 10, 2017, from https://www.ufop.de/files/2713/3879/4162/Abschlussber_Matthaus.pdf
- Matthäus, B., Freudenstein, A., Pudiel, F., Rudolph, T., Granvogl, M., Schieberle, P., & Franke, K. (2011). *Strategien zur Minimierung von 3-MCPD-Fettsäureestern und verwandten Verbindungen in Pflanzenölen*. Bonn: Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V.
- McGill, E. A. (1980). The chemistry of frying. *Bakers Digest*, Vol. 6, pp. 38-42.
- McNeill, J., Kakuda, Y., & Kamel, B. (1986, Dezember). Improving the quality of used frying oils by treatment with activated carbon and silica. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 63, pp. 1564-1567.

- Melton, S. L., Jafar, S., Sykes, D., & Tigrano, M. K. (1994, Dezember). Review of stability measurements for frying oils and fried food flavor. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 71, pp. 1301-1308.
- Ment, S. (o.J.). *Eurofins WEJ Contaminants*. Retrieved September 10, 2017, from MCPD- und Glycidylester – EU-Grenzwerte in Planung: <https://www.eurofins.de/lebensmittel/news/mcpd-und-glycidylester-eu-grenzwerte-in-planung/>
- Merkle, S., Ostermeyer, U., Karl, H., Kuhlmann, J., & Fritsche, J. (2016, September). Strategies for the Reduction of Ester Bound 2- and 3-MCPD and Esterified Glycidol in Pre-fried fishery Products. Hamburg: HAW Hamburg.
- Miller, K. L. (1993). High-stability oils. *Cereal Foods World*, Vol.38, pp. 478-482.
- Moore, E., & Smart, L. (2012). *Solid state chemistry. An introduction*. Boca Raton: CRC Press.
- Moreira, R. G., Castell-Perez, M. E., & Barrufet, M. A. (1999). *Deep-Fat Frying. Fundamentals and Applications*. Gaithersburg, Maryland: Aspen Publishers.
- Nitsche, K. S. (2017). *Minimization approach of 2-/3-MCPD fatty acid esters and glycidyl fatty acid esters in pre-fried fish sticks via filtration of the frying oil*. Hamburg: HAW Hamburg.
- O'Brien, R. (1993, August). Foodservice use of Fat and oils. *INFORM*, Vol. 4, pp. 913-921.
- OEHHA. (2010). *The Proposition 65 List*. Retrieved September 2, 2017, from California Environmental Protection Agency: <https://oehha.ca.gov/proposition-65/proposition-65-list>
- Papula, L. (2016). *Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler Band 3: Vektoranalysis, Wahrscheinlichkeitsrechnung, Mathematische Statistik, Fehler- und Ausgleichsrechnung*. Wiesbaden: Springer Fachmedien.
- Paul, S., & Mittal, G. S. (1996, Juni). Dynamics of fat/oil degradation during frying based on physical properties. *Journal of Food Process Engineering*, Vol. 19, pp. 201-221.
- Perkins, E. G. (1988, October). The analysis of frying fats and oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 65, pp. 520-525.
- Puppe, L. (1986, August). Zeolithe – Eigenschaften und technische Anwendungen. *Chemie unserer Zeit*, pp. 117-127.
- Reece, P. (2005). The origin and formation of 3-MCPD in foods and food ingredients. *Central Science Laboratory*.

- Roubal, J. (2016). *Minimierungsansätze von 2-/ 3-MCPD-Fettsäureester und Glycidylester in Fischstäbchen unter der Verwendung von Adsorbentien*. Hamburg: HAW Hamburg.
- Schallschmidt, K., Hitzel, A., Pöhlmann, M., Speer, K., & Schwägele, F. (2011). Vorkommen von freiem 3-MCPD in gegrilltem Fleisch und gegrillten Fleischerzeugnissen. *Mitteilungsblatt Fleischforschung Kulmbach 50, Nr. 193*, pp. 173-184.
- Schallschmidt, K., Hitzel, A., Pöhlmann, M., Speer, K., & Schwägele, F. (2011). Vorkommen von freiem 3-MCPD in gegrilltem Fleisch und gegrillten Fleischerzeugnissen. *Mitteilungsblatt Fleischforschung Kulmbach 50, Nr. 193*, S. 173-184.
- Schlee, C., Ruge, W., Kuballa, T., & Lachenmeier, D. W. (2011, März). 3-MCPD in Lebensmitteln, Aktueller Wissenstand und Untersuchungsergebnisse. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, pp. 17-20A.
- Svejkovská, B., Novotny, O., Divinova, V., Reblova, Z., Doležal, M., & Velíšek, J. (2004, Oktober). Esters of 3-chloropropane-1, 2-diol in foodstuffs. *Czech Journal of Food Sciences, Vol. 22*, pp. 190-196.
- Toledo, R. (2004). *Verfahrenstechnische Grundlagen der Lebensmittelproduktion*. Hamburg: Behr's Verlag. Retrieved Oktober 7, 2017, from Filtration: <http://www.chemie.de/lexikon/Filtration.html>
- Tülsner, M., & Koch, M. (2010). *Technologie der Fischverarbeitung*. Hamburg: Behr's Verlag.
- Tülsner, M. (1994). *Fischverarbeitung* (Vol. 1). Hamburg: Behr's Verlag.
- Velisek, J., Calta, P., Crews, C., Hasnip, S., & Dolezal, M. (2003). 3-Chloropropane-1,2-diol in Models Simulating Processed Foods: Precursors and Agents Causing its Decomposition. *Czech Journal of food sciences, Vol. 21*, pp. 153-161.
- Velíšek, J., Davídek, J., Hajslova, J., & Janíček, G. (1978, Oktober). Chlorohydrins in protein hydrolysates. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung Vol. 167*, pp. 241-244.
- Vreden, N., Schenker, D., Sturm, W., Josst, G., Blachnik, C., & Vollmer, G. (2008). *Lebensmittelführer* (3. ed.). Weinheim: WILEY VCH Verlag.
- Wagenknecht, H.-A., & Knapp, H. (2008). L-Cystein. *Georg Thieme Verlag KG*.
- Weißhaar, R. (2015). *3-MCPD Esters - OVID*. Retrieved September 2, 2017, from <https://www.yumpu.com/de/document/view/31241188/3-mcpd-esters-ovid>

- Wenzl, T., Lachenmeier, D. W., & Gökmen, V. (2007, September). Analysis of heat-induced contaminants (acrylamide, chloropropanols and furan) in carbohydrate-rich food. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* Vol. 389.
- Wiebers, W. (2016). *Minimierungsansatz von 2-/ 3-MCPD-Fettsäureester und Glycidylester in Fischstäbchen mittels L-Cystein-Zusatz in der Nasspanade*. Hamburg: HAW Hamburg.
- Yates, R. A., & Caldwell, J. D. (1992, September). Adsorptive capacity of active filter aids for used cooking oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, Vol. 69, pp. 894-897.
- Zainal, Z., & Isengard, H.-D. (2010, Juni). Determination of total polar material in frying oil using accelerated solvent extraction. *Lipid Technology*, Vol. 22, pp. 134-136.
- Zelinkova, Z., Svejkovska, B., Velisek, J., & Dolezal, M. (2007, Februar). Fatty acid esters of 3-chloropropane-1,2-diol in edible oils. *Food Additives & Contaminants*, Vol. 23, pp. 1290-1298.

Viola Borell du Vernay
Hermann-Wrede-Weg 8
21339 Lüneburg

HAW Hamburg
Fakultät Life Sciences
Ulmenliet 20
21033 Hamburg

Lüneburg, 21. Oktober 2017

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich vorliegende Arbeit ohne fremde Hilfe selbständig verfasst und nur die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Wörtlich oder dem Sinn nach aus anderen Werken entnommene Stellen sind unter Angabe der Quelle kenntlich gemacht.

Viola Borell du Vernay