



Strategien zur Minimierung von 3-MCPD-Fettsäureestern und verwandten Verbindungen in Pflanzenölen (AiF 16004 BG)

Bertrand Matthäus¹, Anne Freudenstein¹, Frank Pudiel², Tim Rudolph²,

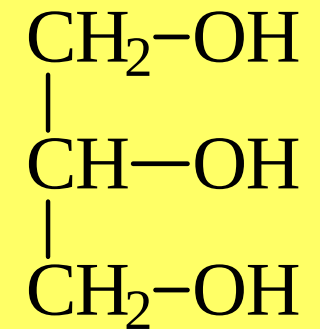
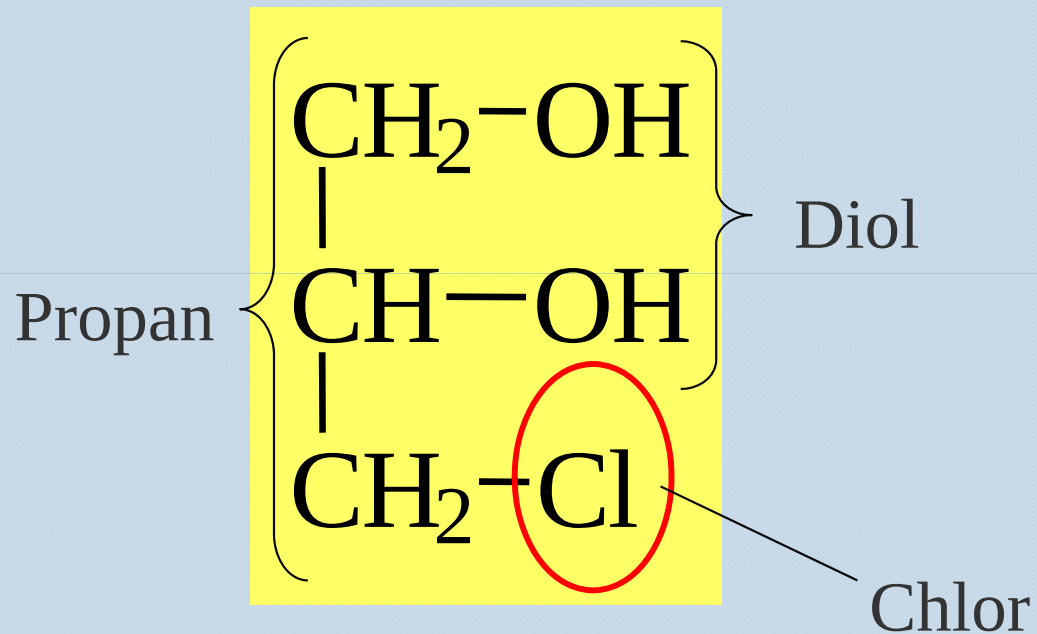
¹ Max Rubner-Institut, Detmold

² Pilot Pflanzenöltechnologie Magdeburg e.V., Magdeburg

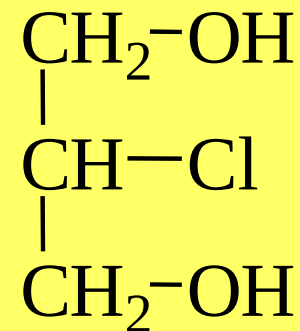
Übersicht

- Was sind 3-MCPD Fettsäureester (freies 3-MCPD)?
- Das FEI-Forschungsprojekt AiF 16004 BG
- Einfluss des Rohmaterials auf die Bildung der Ester
- Einfluss verschiedener Raffinationsschritte auf die Bildung von 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen
- Zusammenfassung

3-Monochlorpropan-1,2-diol (3-MCPD)



Glycerin



2-MCPD

3-MCPD ist die Leitsubstanz für eine Vielzahl von verschiedenen Chlorpropanolen

Vorkommen und Bildung von 3-MCPD

Bildung während der Lebensmittelverarbeitung

Chlorpropanole wurden zuerst 1978 von **Jan Velisek** in säure-hydrolysierten Pflanzenproteinen entdeckt

- **Herstellung von Sojasaucen:** Reste von Lipiden im Rohmaterial werden mit Salzsäure hydrolysiert und das freigesetzte Glycerin reagiert mit dem Chlorid der Salzsäure
- **Backen, Toasten:** Spaltung der Triglyceride bei hohen Temperaturen und Reaktion von freigesetztem Glycerin mit Chlorid
- **Rösten:** Kaffee

Ausgangslage für das FEI-Projekt „3-MCPD-Ester“

Oktober 2006: wissenschaftliche Veröffentlichung zu 3-MCPD-Fettsäureestern in Speisefetten und –ölen

Z. Zelinková, B. Svejková, J. Velisek, M. Dolezal: Fatty acid esters of 3-chloropropane-1,2-diol in edible oils; Food Additives and Contaminants 2006, 1-9

November 2007: Mitteilung CVUA Stuttgart und Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel, Münster

Bildung von 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen während der Raffination und Modifizierung von Fetten und Ölen: 1 – 15 **mg/kg**

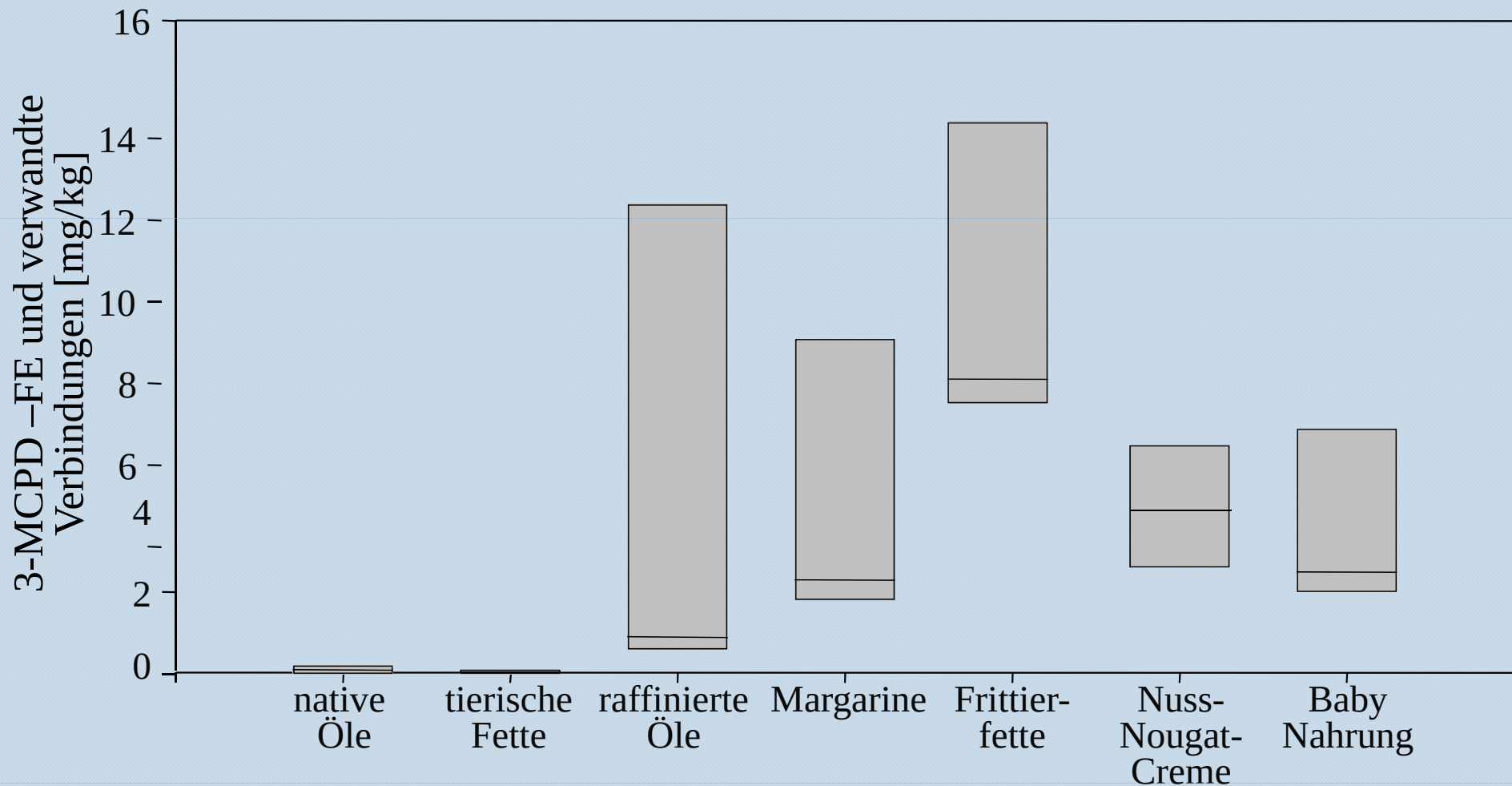
Stellungnahme Nr. 047/2007 des Bundesinstitutes für Risikobewertung vom 11. Dezember 2007

Toxikologische Bedeutung von 3-MCPD-Estern ist nicht klar, aber worst-case Annahme geht von 100 % Umwandlung in freies 3-MCPD im Körper aus

Toxikologische Bewertung von 3-MCPD

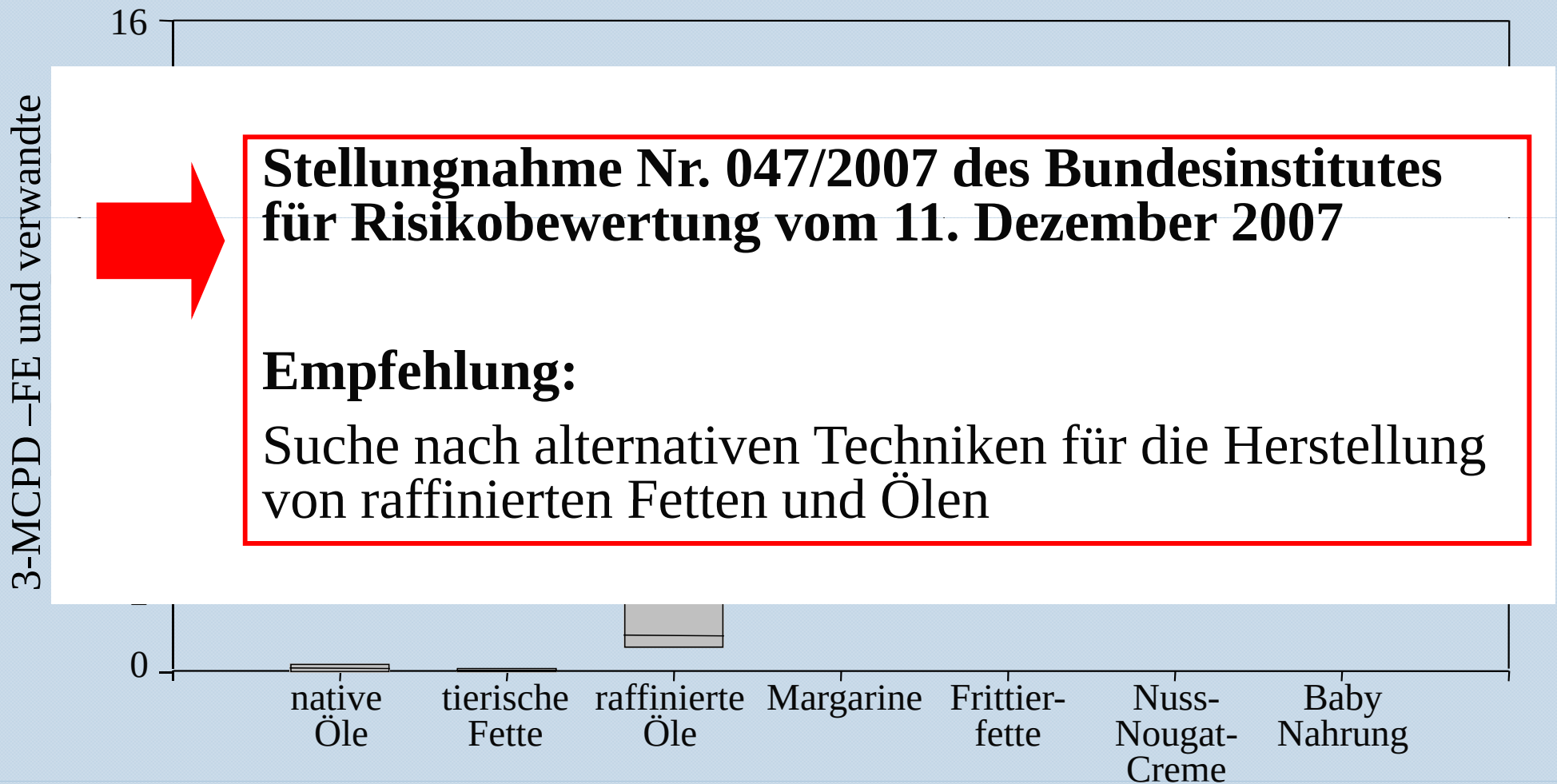
- Wirkt im Tierversuch in hohen Dosen karzinogen bei Ratten
- SCF geht nicht von einer Genotoxizität aus
- IARC stuft 3-MCPD als mögliches Humankarzinogen (2B)
- Grenzwert 20 µg/kg für Sojasoße und HVP (VO (EG) 1881/2006)
- TDI: 2 µg/kg KG (JECFA, EU, SCF)

Gehalt an 3-MCPD Estern und verwandten Verbindungen in fetthaltigen Lebensmitteln



Quelle: Dr. R. Weisshaar, CVUA-Stuttgart, 2008

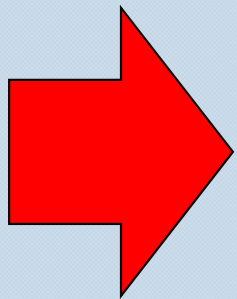
Gehalt an 3-MCPD Estern und verwandten Verbindungen in fetthaltigen Lebensmitteln



Quelle: Dr. R. Weisshaar, CVUA-Stuttgart, 2008

Wirtschaftliche Bedeutung

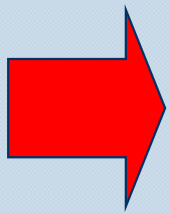
- 3 Mio. t Pflanzenöle für die Ernährung, 95 % müssen raffiniert werden
- 19 Saatverarbeitungs- und Raffinationsbetriebe (5 Mrd. Euro Jahresumsatz, 2000 Mitarbeiter)
- Raffinierte Fette u. Öle werden als Rezepturbestandteil in 80 % aller Lebensmittel eingesetzt (Kindernahrung, Süßwaren, Margarine, Feinkost, etc.)



Nicht nur die Öl produzierende Industrie ist betroffen, sondern auch ein Großteil der nachgelagerten Branchen

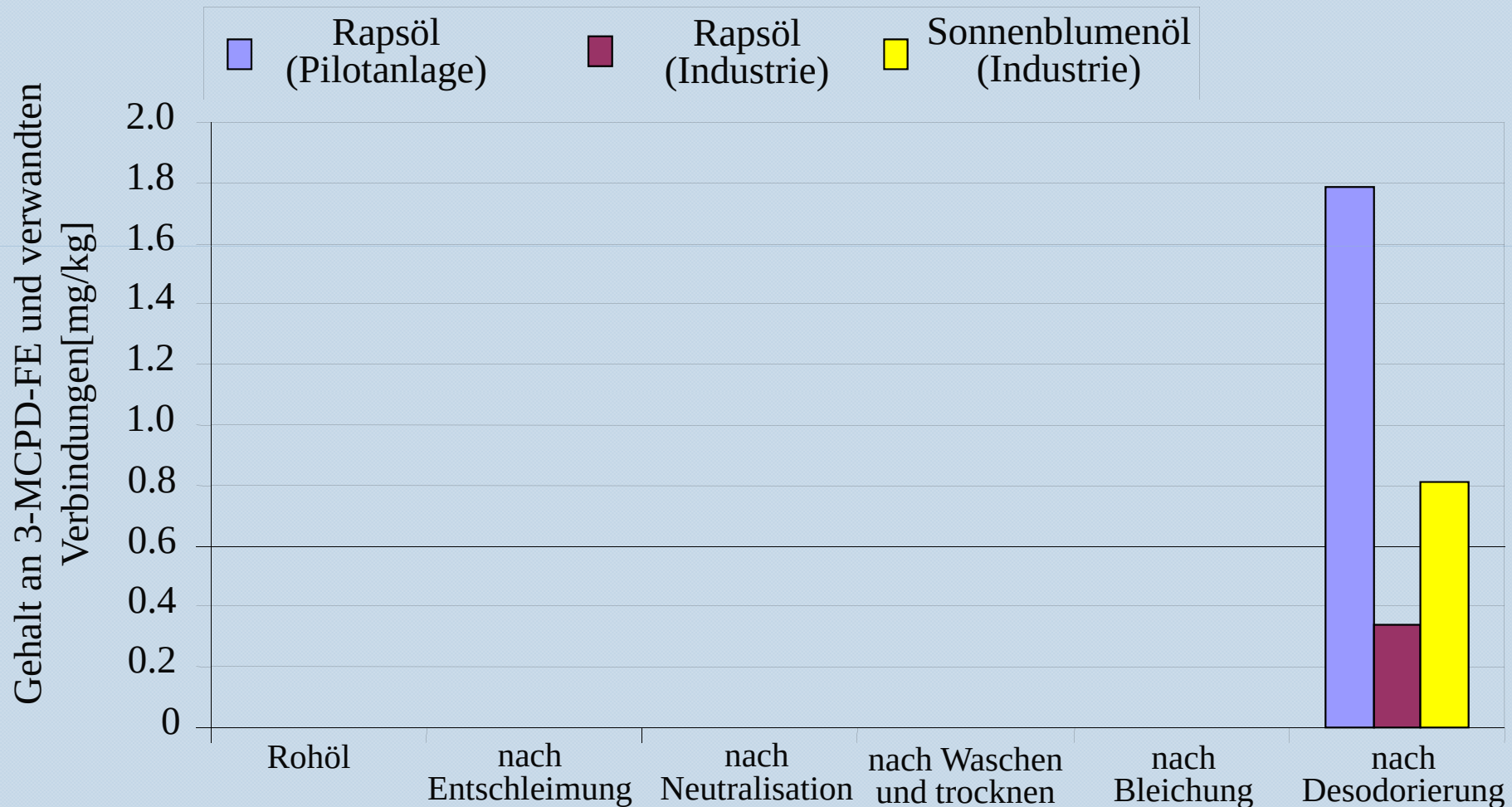
Innovativer Beitrag des Projektes

Klare Empfehlungen für die Herstellung von Fetten und Ölen mit niedrigen Gehalten an 3-MCPD-Fettsäureestern und verwandten Verbindungen



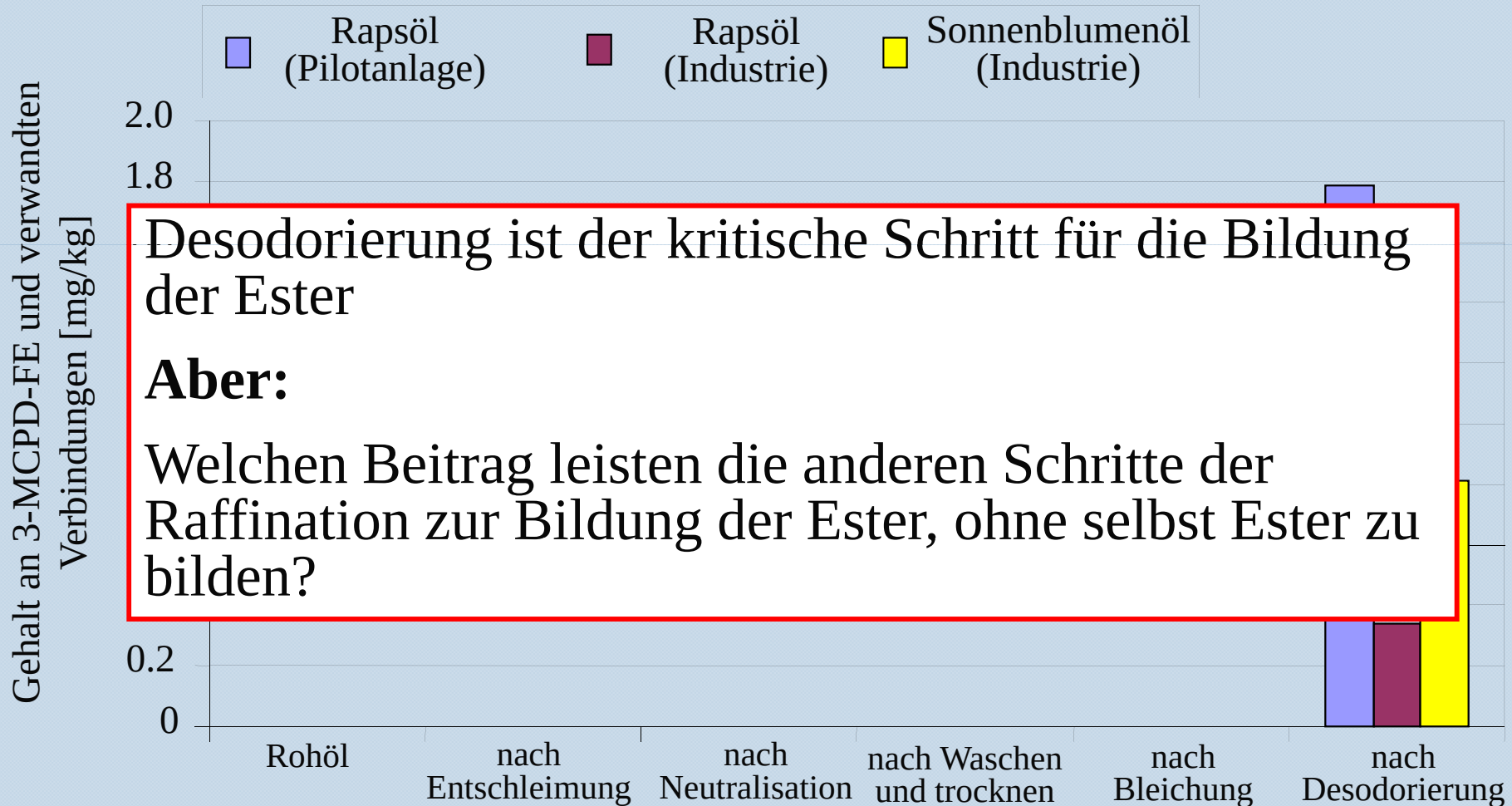
Sichert die Wettbewerbsfähigkeit der kmUs nicht nur im Bereich der Ölverarbeitung, sondern auch im Bereich der Weiterverarbeitung von Fetten und Ölen

Bildung von 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen während der Raffination



Quelle: R. Weisshaar (CVUA Stuttgart) und B. Matthäus (MRI)

Bildung von 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen während der Raffination



Desodorierung ist der kritische Schritt für die Bildung der Ester

Aber:

Welchen Beitrag leisten die anderen Schritte der Raffination zur Bildung der Ester, ohne selbst Ester zu bilden?

Quelle: R. Weisshaar (CVUA Stuttgart) und B. Matthäus (MRI)

Untersuchungen zur Bildung von 3-Monochlorpropan-1,2-diol-Fettsäureestern (3-MCPD-FE) in Pflanzenölen und Entwicklung von Strategien zu deren Minimierung

Projektziele

- **Aufklärung** der Zusammenhänge zwischen Bildung von 3-MCPD-FE, Prozessbedingungen und Zusammensetzung der beteiligten Komponenten (PPM/MRI)
- **Empfehlungen** für die Definition von Prozessbedingungen zur **Minimierung** von 3-MCPD-FE, **ohne die Qualität der Produkte negativ zu beeinflussen** (PPM/MRI)
- **Entfernung** von 3-MCPD-FE aus dem **raffinierten Produkt** (DIL)
- **Entwicklung einer direkten Quantifizierungsmethode** basierend auf der SIVA mittels LC-MS (DFA)



Max Rubner-Institut,
Münster (MRI)



Pilot Pflanzenöl
Magdeburg e.V.
(PPM)

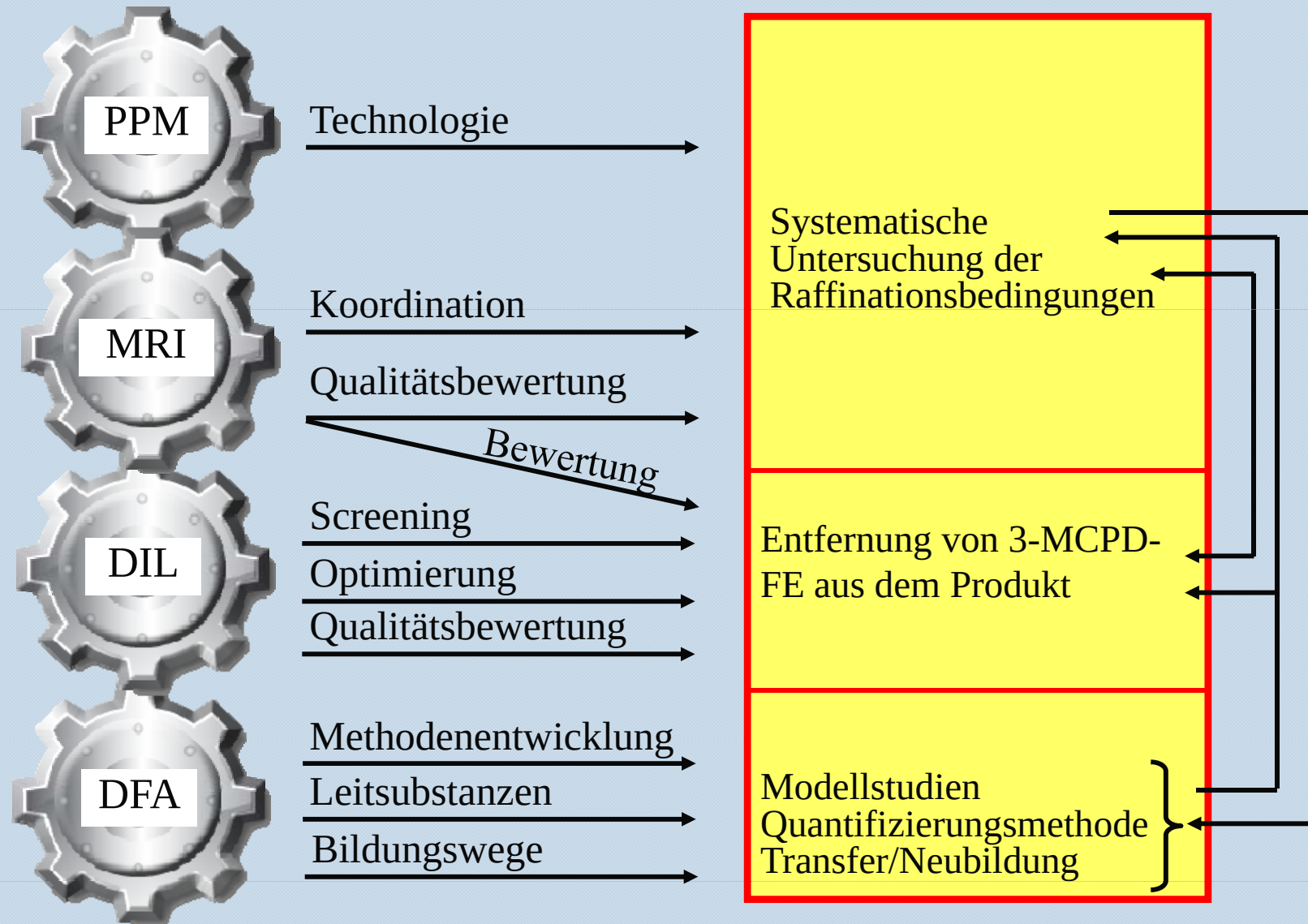


Deutsche
Forschungsanstalt für
Lebensmittelchemie
(DFA)

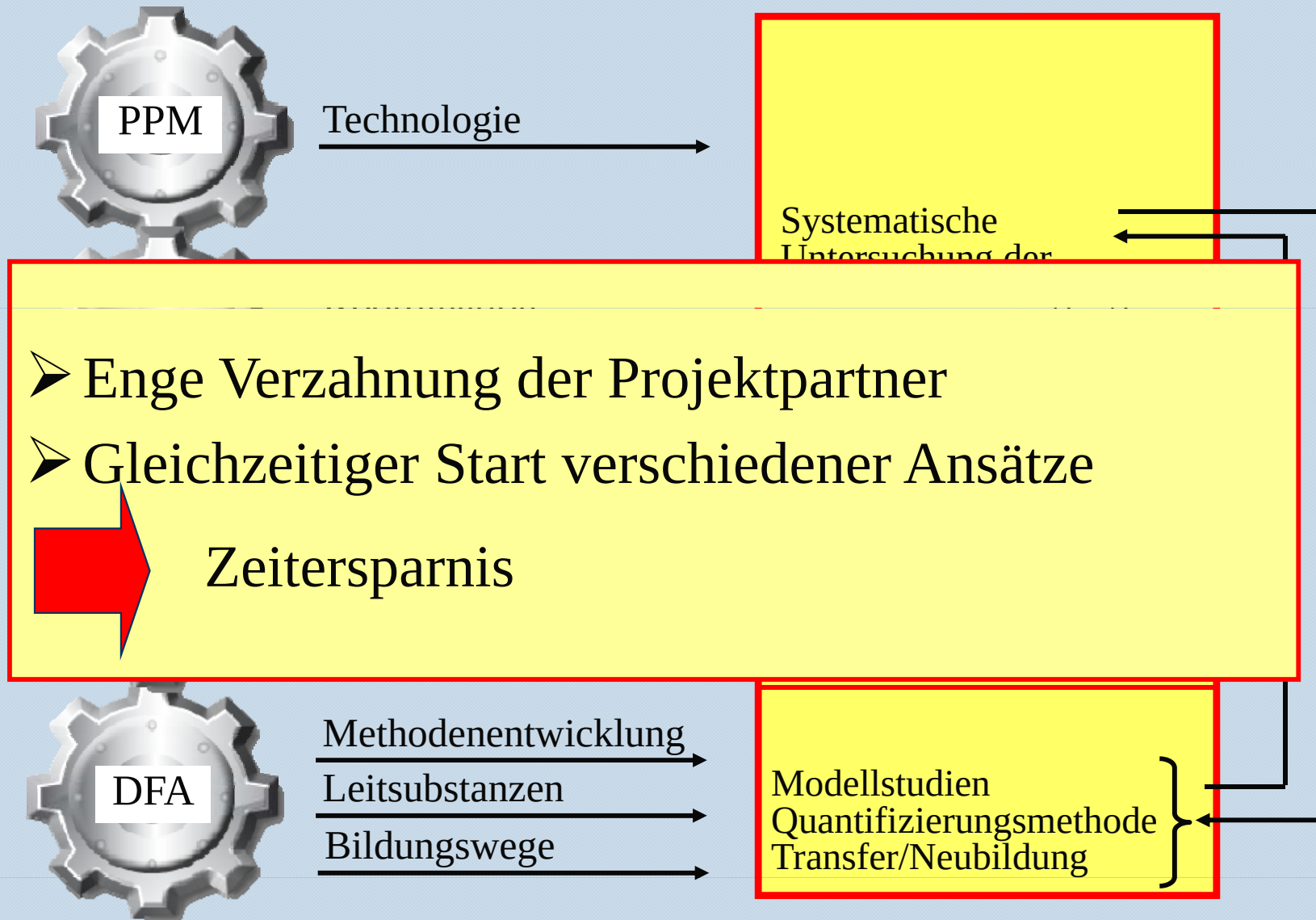


Deutsches Institut für
Lebensmitteltechnik e.V.

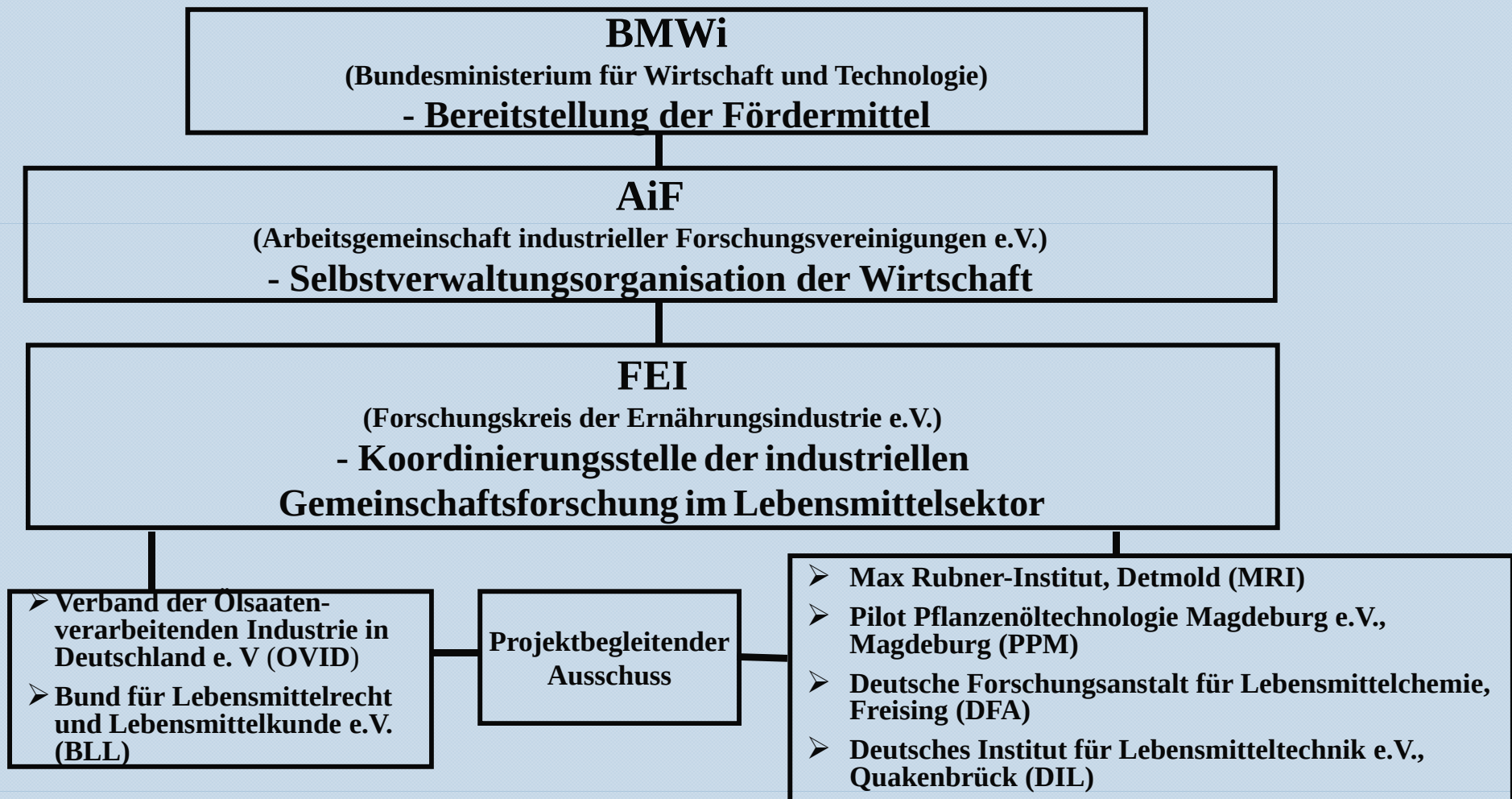
Verzahnung der Projektpartner



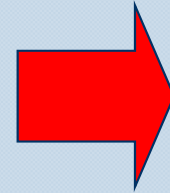
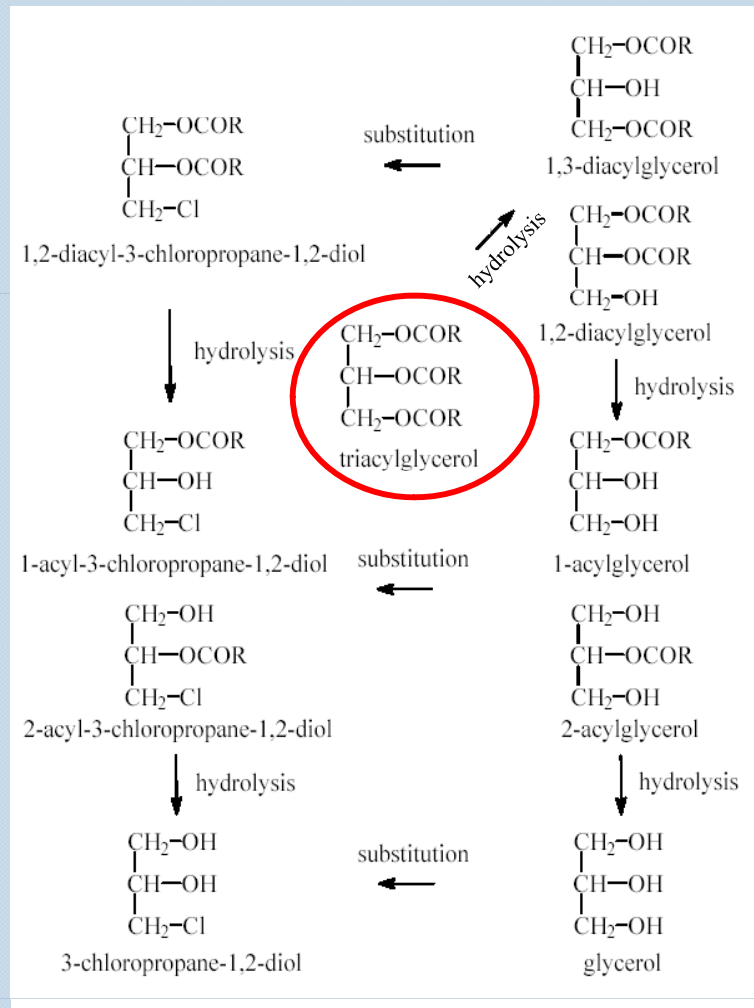
Verzahnung der Projektpartner



Förderung von FEI-Gemeinschaftsforschungsprojekten



Bildung von 3-MCPD und 3-MCPD-Estern aus Acylglyceriden



Vorstufen für die Bildung von 3-MCPD-Estern:

- Chlorid
- Triglyceride
- Mono- und Diglyceride
- Phospholipide
- Glycerin

- Temperatur
- Zeit

Quelle: B. Svejková, Czech J. Food Sci. 24 (2006) 172 - 179

Schwierigkeit bei der Minimierung von 3-MCPD-Fettsäureestern in Lebensmitteln

Reduzierung der Gehalte an 3-MCPD-FE in Lebensmitteln



Berechtigte
Verbrauchererwartung
hinsichtlich der Qualität von
Lebensmitteln

Ziel: Reduzierung der Gehalt an 3-MCPD-FE bei gleichzeitiger Beibehaltung der Qualität des Produktes

Untersuchung der relevanten Stellschrauben

**Rohmaterial
(Entfernung der
Reaktanten)**



- **Bodenbeschaffenheit?**
- **Düngung?**
- **Genotyp?**
- **Erntetechnik?**
- **Zeit zwischen Reife und Verarbeitung?**



**Raffination
(Änderung des
Prozesses)**



- Einfluss von Entschleimung, Entsäuerung, Bleichung und Desodorierung
- Einführung weiterer Prozessschritte



**Produkt
(Entfernung der
Ester)**

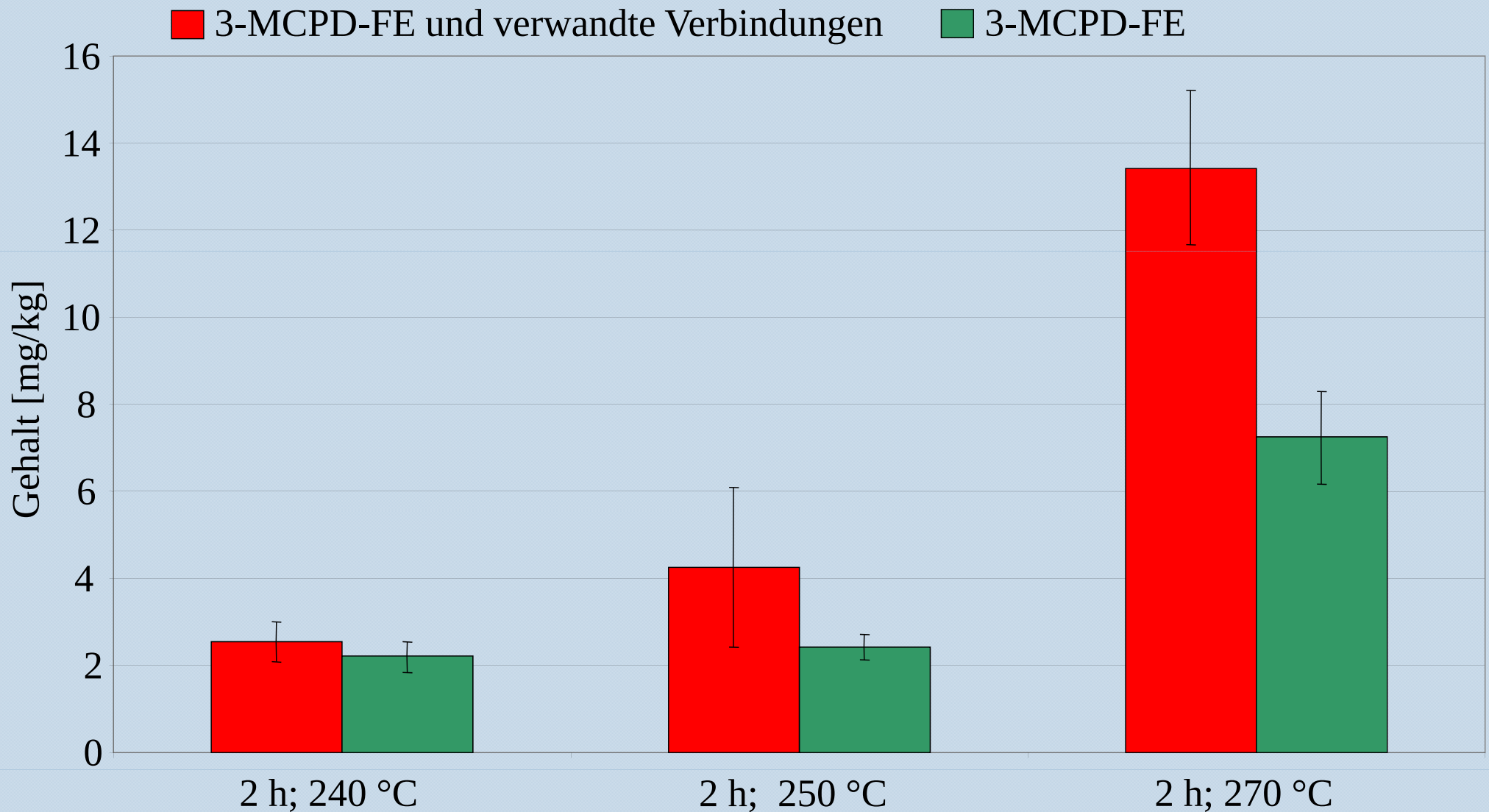


Wirkung verschiedener organischer und anorganischer Adsorbentien unter Erhalt der Qualität des Öls

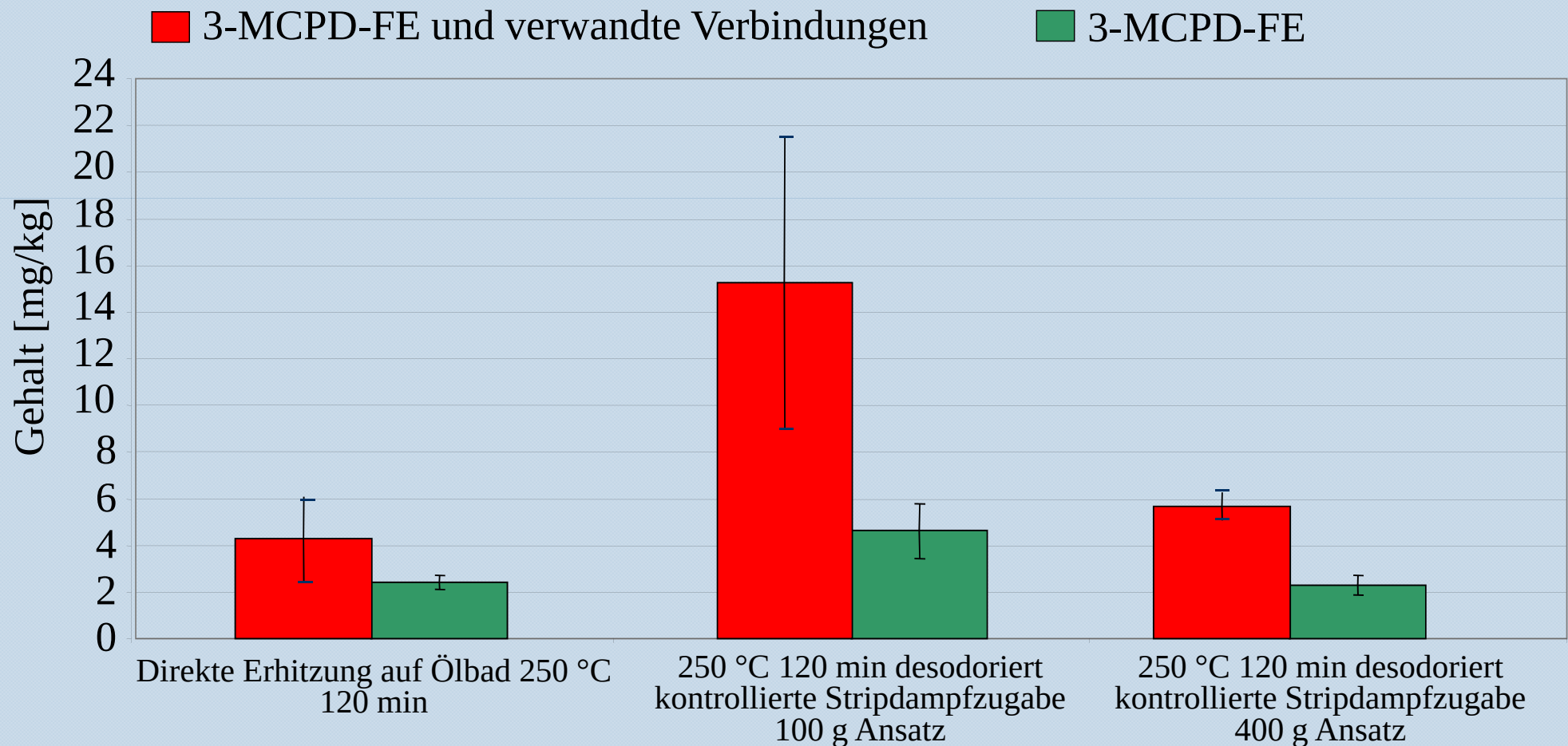
Methoden

- **Messung des Potentials zur Bildung von 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen durch Simulation der Desodorierung:** Erhitzen von 10 g des Öls für 2 h bei 240°C im Ölbad → Bestimmung von 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen
- **3-MCPD-FE und verwandte Verbindungen:** DGF-VI 18 (10) (Teil A); 3-MCPD-FE: DGF C-VI 18 (10) (TeilB)
- **Messung von anorganischem Chlorid:** Extraktion der Probe mit destilliertem Wasser → Ionenchromatographie

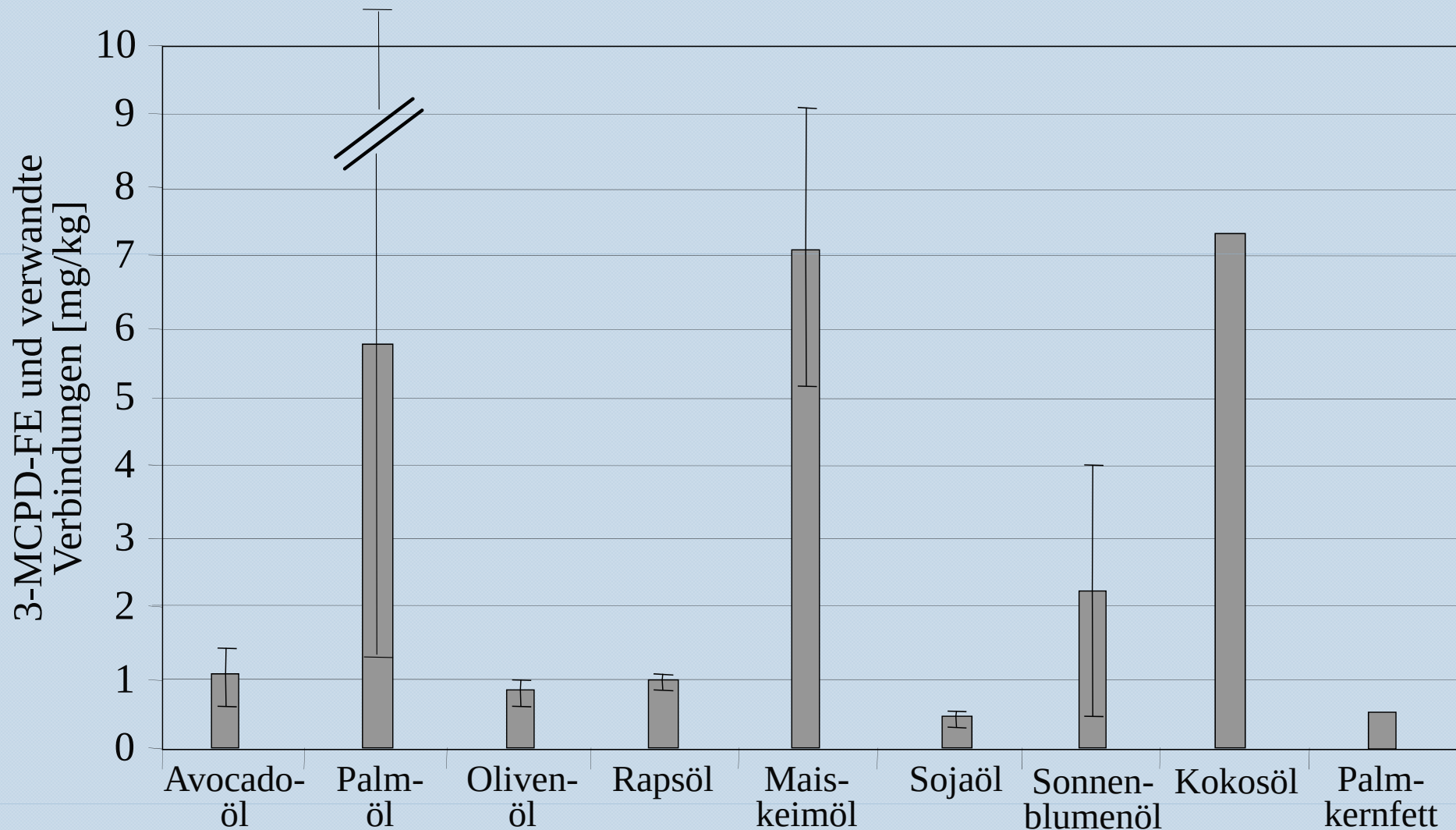
Reproduzierbarkeit der direkten Erhitzung



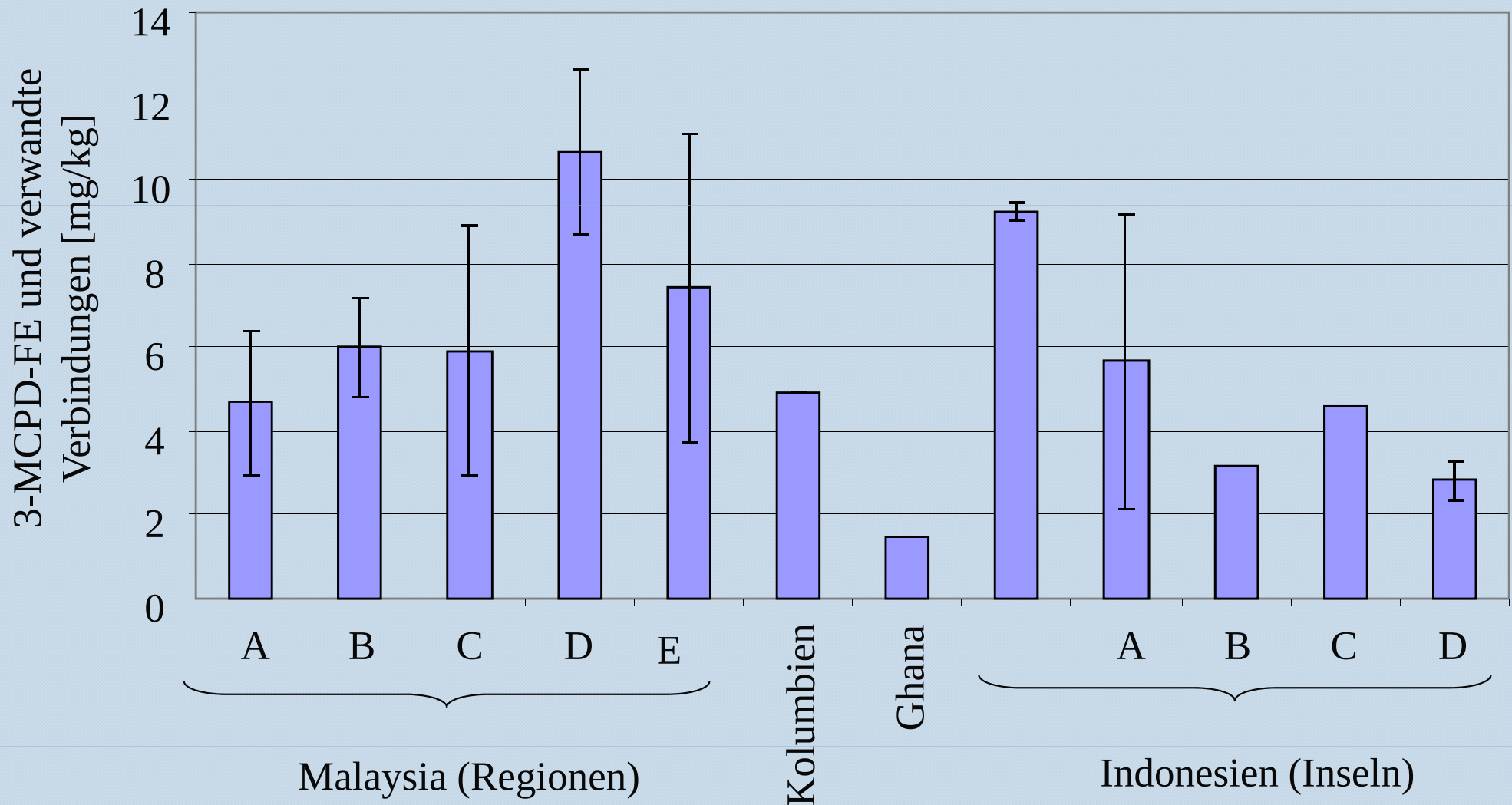
Vergleich der Reproduzierbarkeit von direkter Erhitzung und Desodorierung



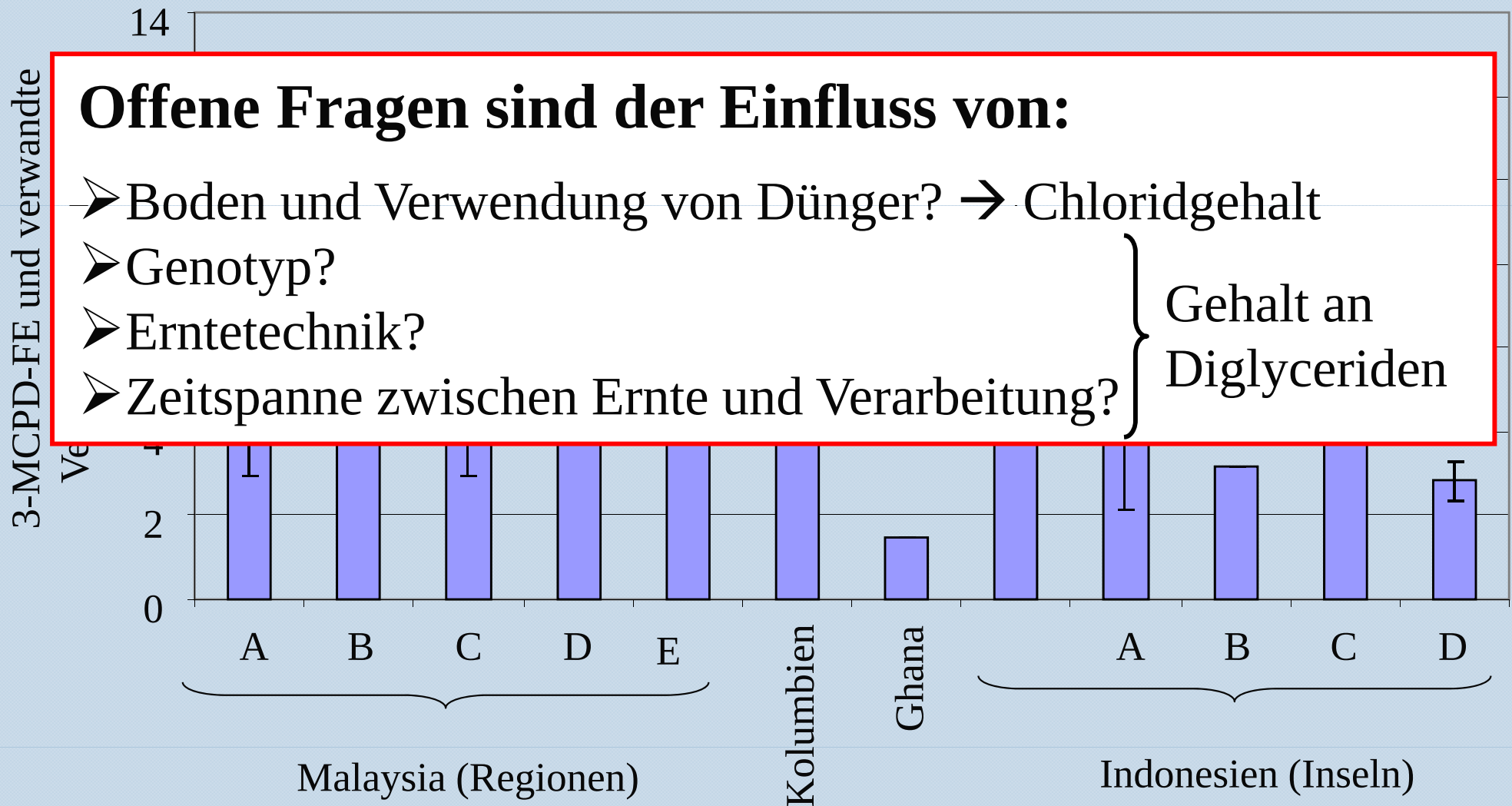
Potential von rohen Ölen zur Bildung von 3-MCPD-FE bei Erhitzung (240 °C, 2h)



Potential verschiedener Palmöle zur Bildung von 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen



Potential verschiedener Palmöle zur Bildung von 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen

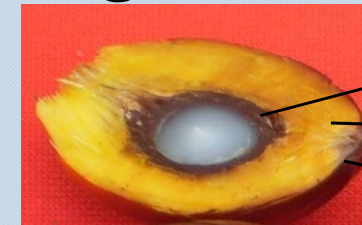


Bedeutung des Rohstoffes auf die Bildung von 3-MCPD Estern und verwandten Verbindungen

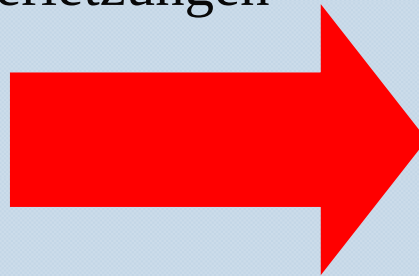


Palmfrüchte sind

- nicht lagerfähig
- Metabolische Prozesse beginnen bereits am Baum, wenn die Früchte überreif sind oder direkt nach der Ernte
- Sehr empfindlich gegenüber Druck und Verletzungen



Endocarp
Mesocarp
Exocarp

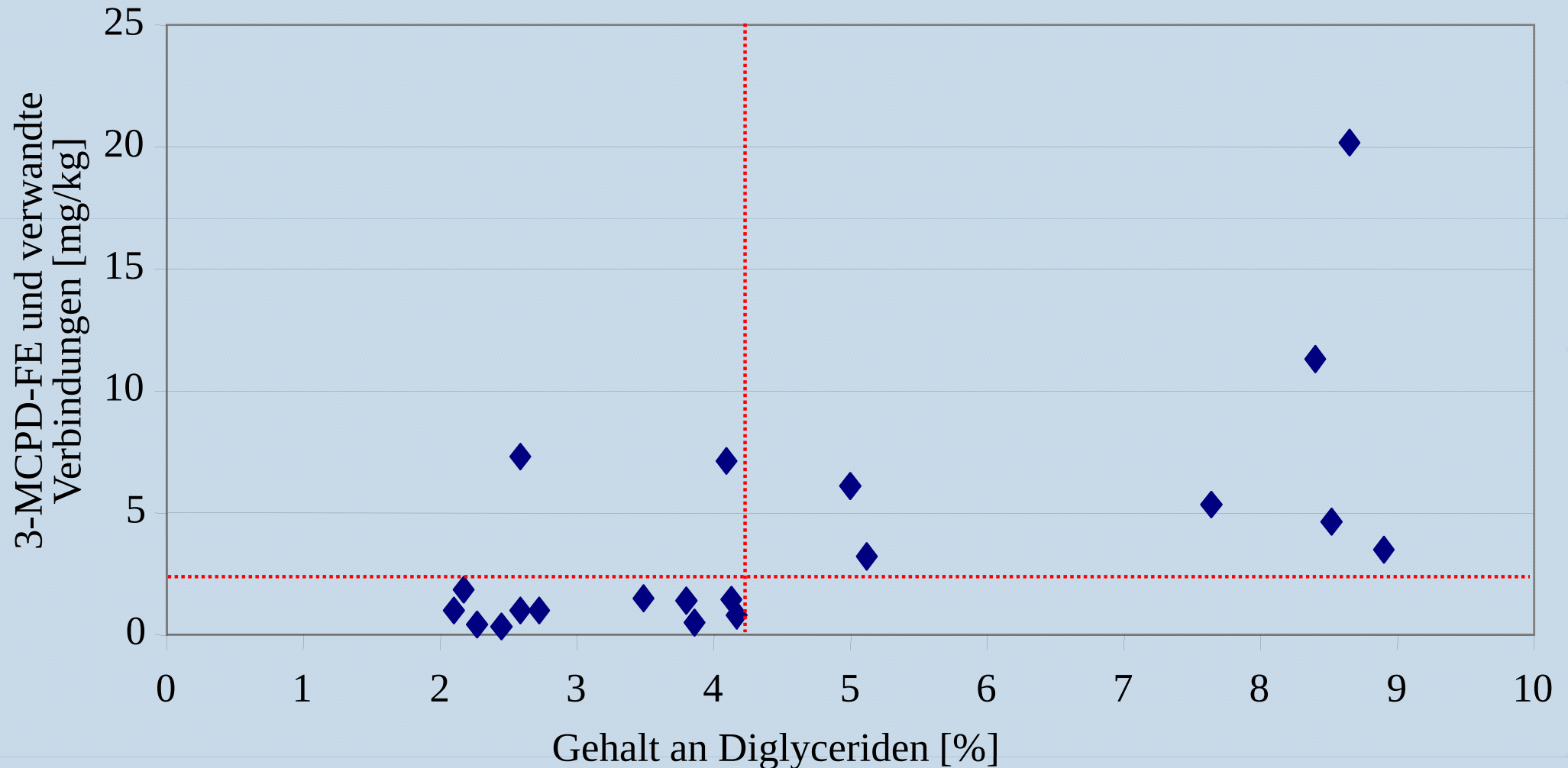


Bildung von

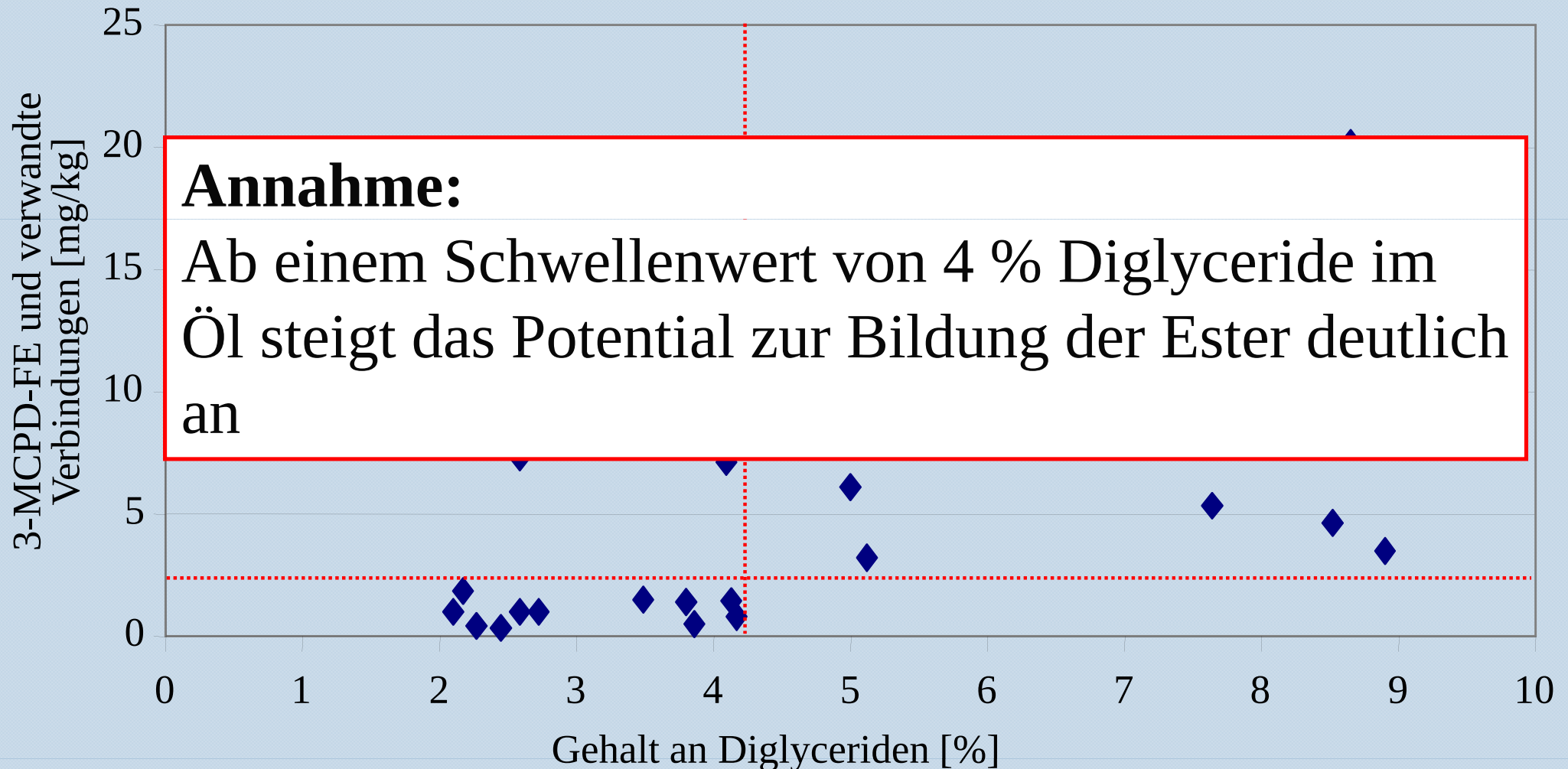
- freien Fettsäuren
- Diglyceriden



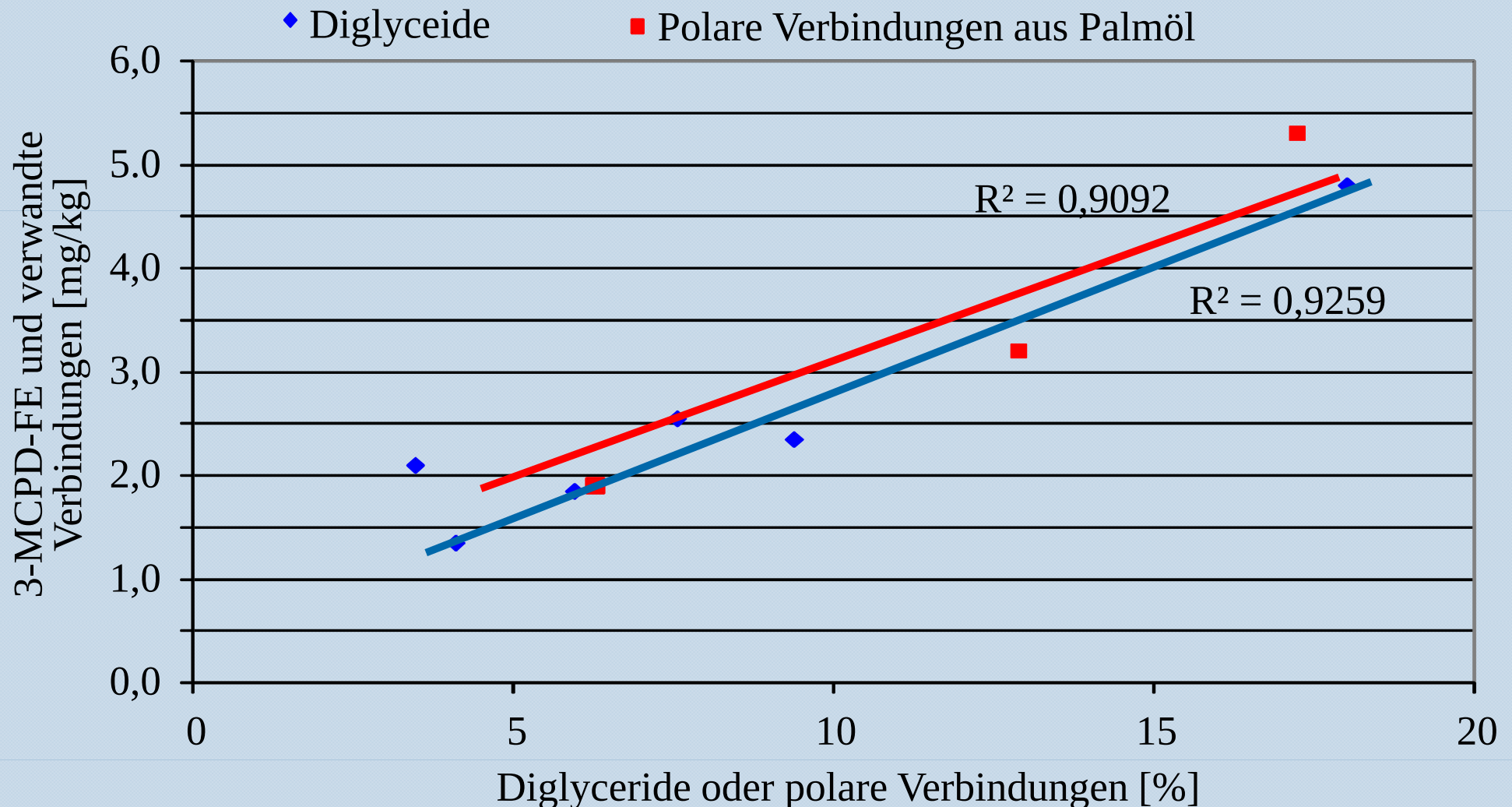
Korrelation zwischen Gehalt an Diglyceriden und Potential zur Bildung der Ester



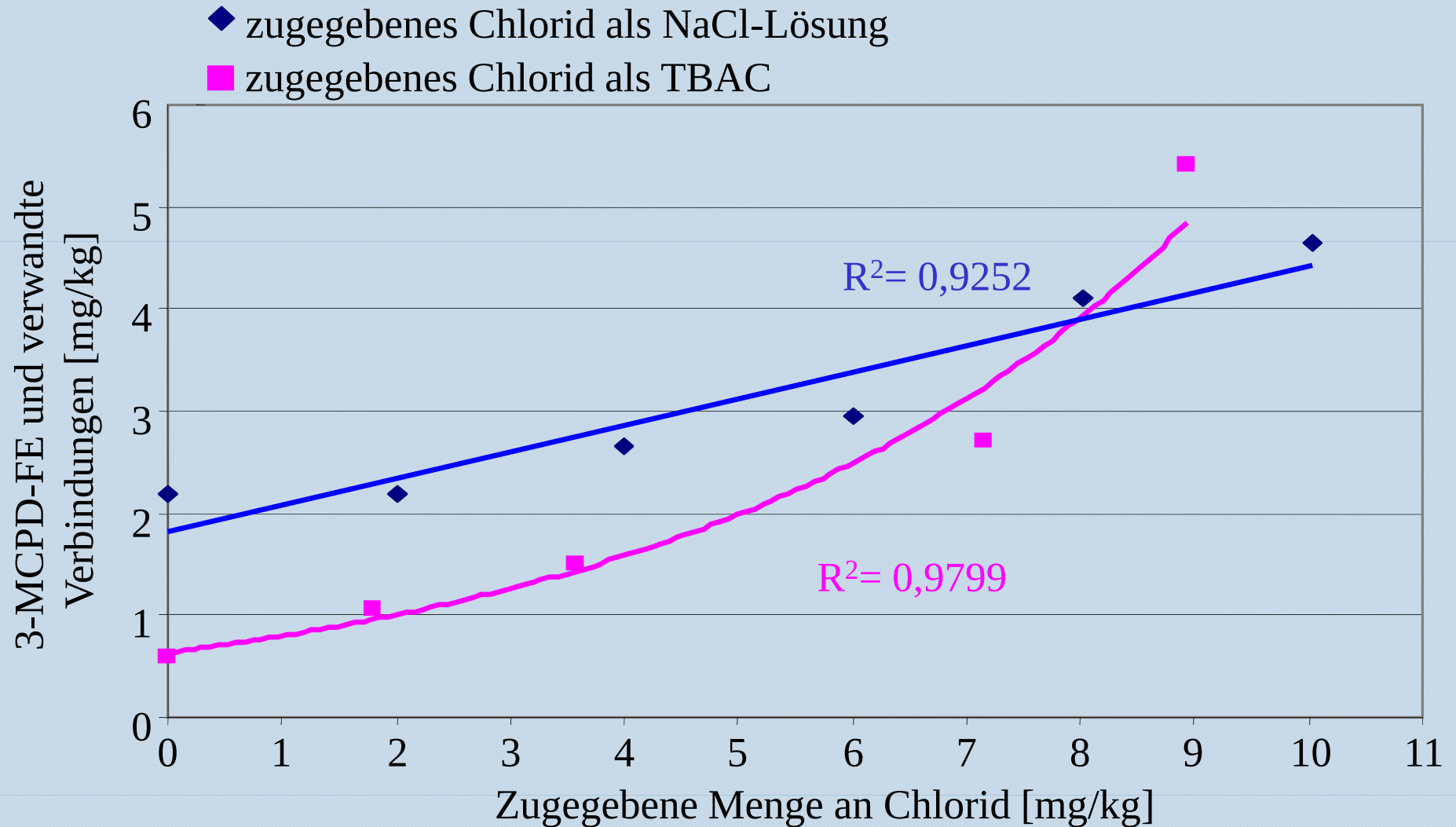
Korrelation zwischen Gehalt an Diglyceriden und Potential zur Bildung der Ester



Einfluss polarer Verbindungen und Diglyceride auf die Bildung von 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen

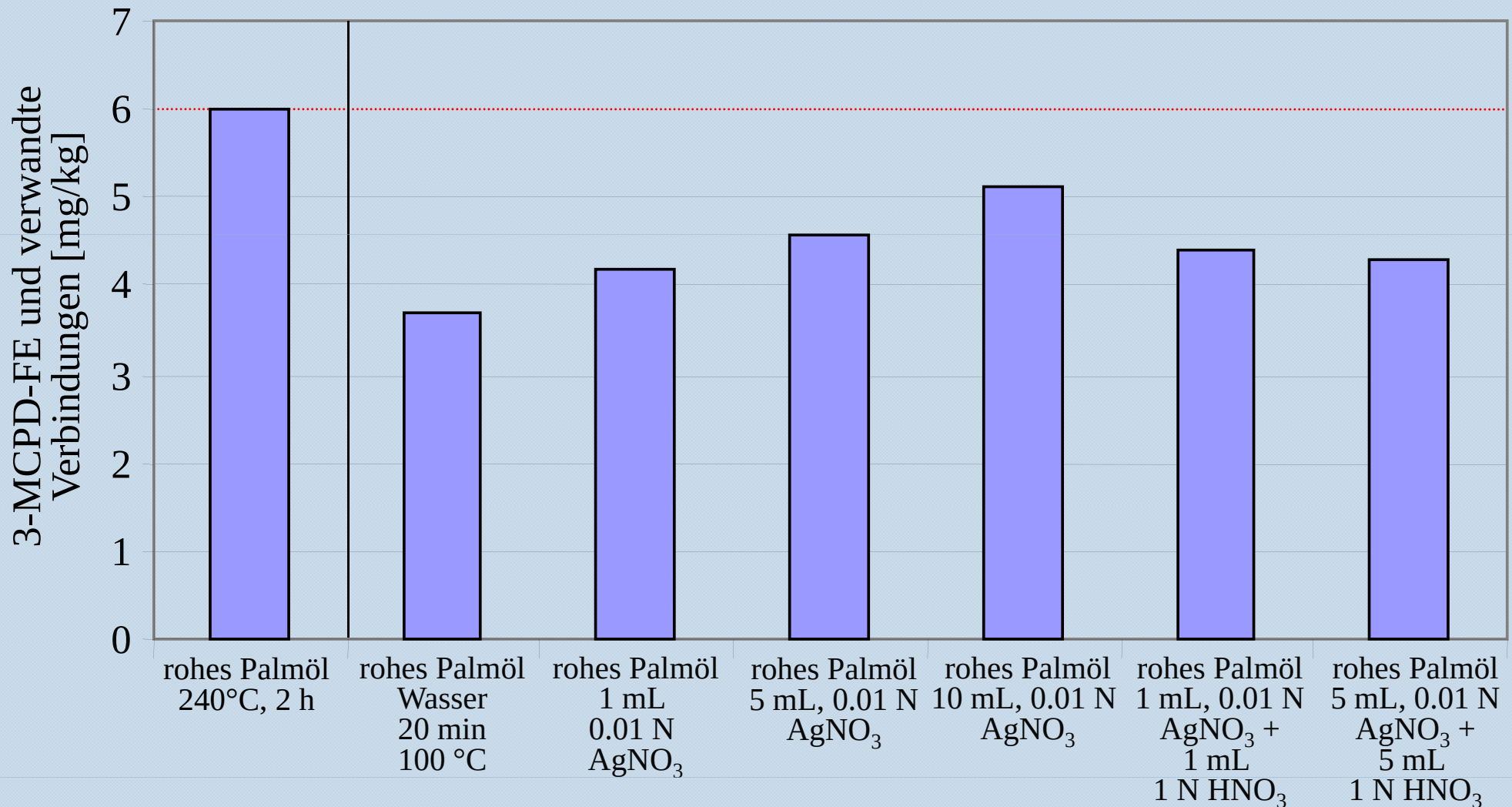


Einfluss von Chlorid auf die Bildung von 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen



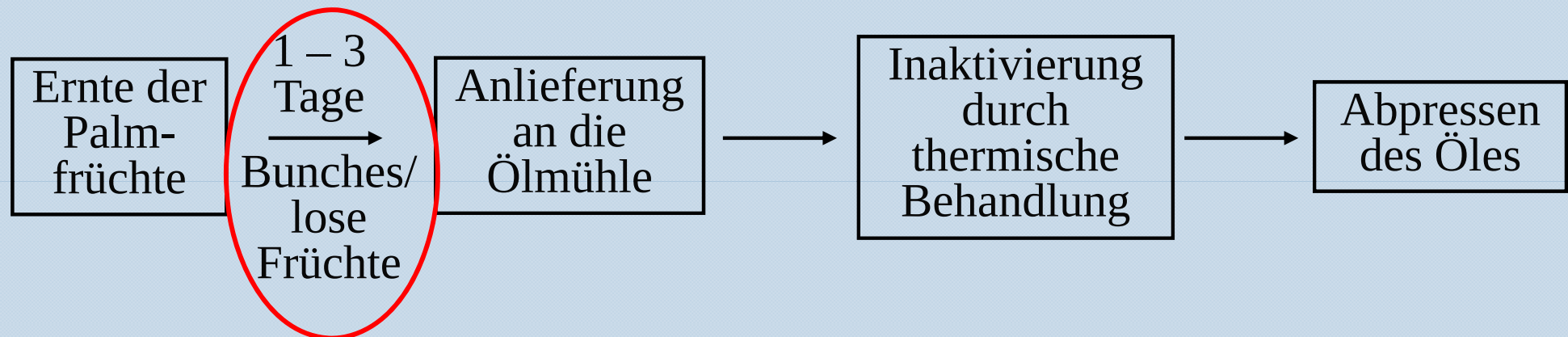
TBAC = tetra-n-butylammoniumchlorid

Einfluss eines Zusatzes von Silbernitrat auf das Potential zur Bildung von 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen

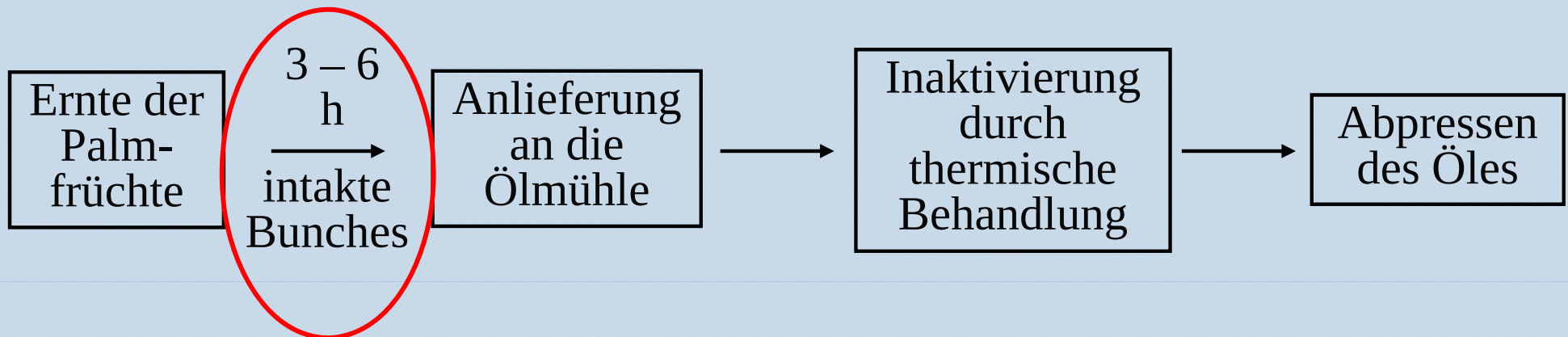


Herstellung von Palmöl mit niedrigen Gehalten an 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen

Konventionelles Palmöl

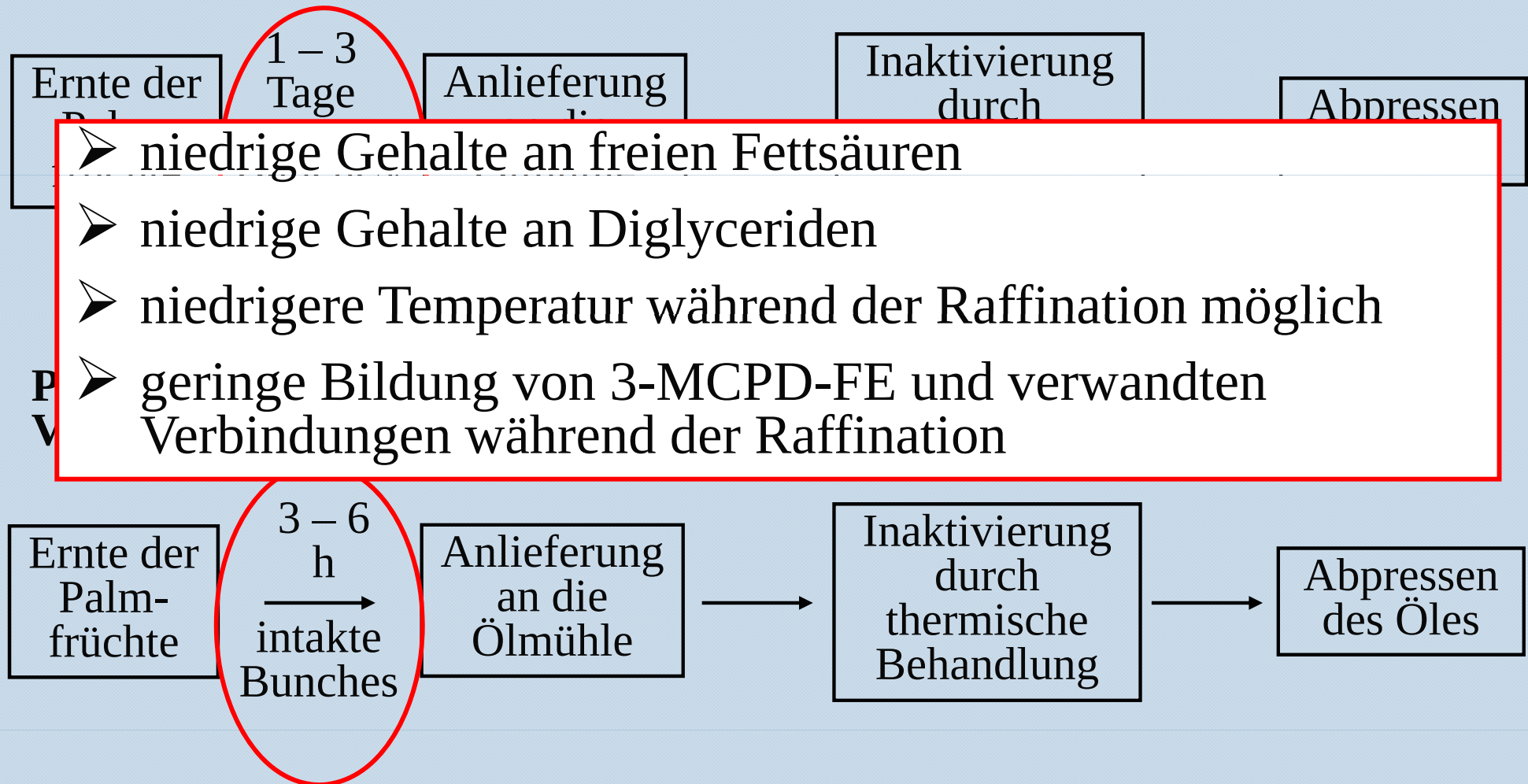


Palmöl mit niedrigen Gehalten an 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen

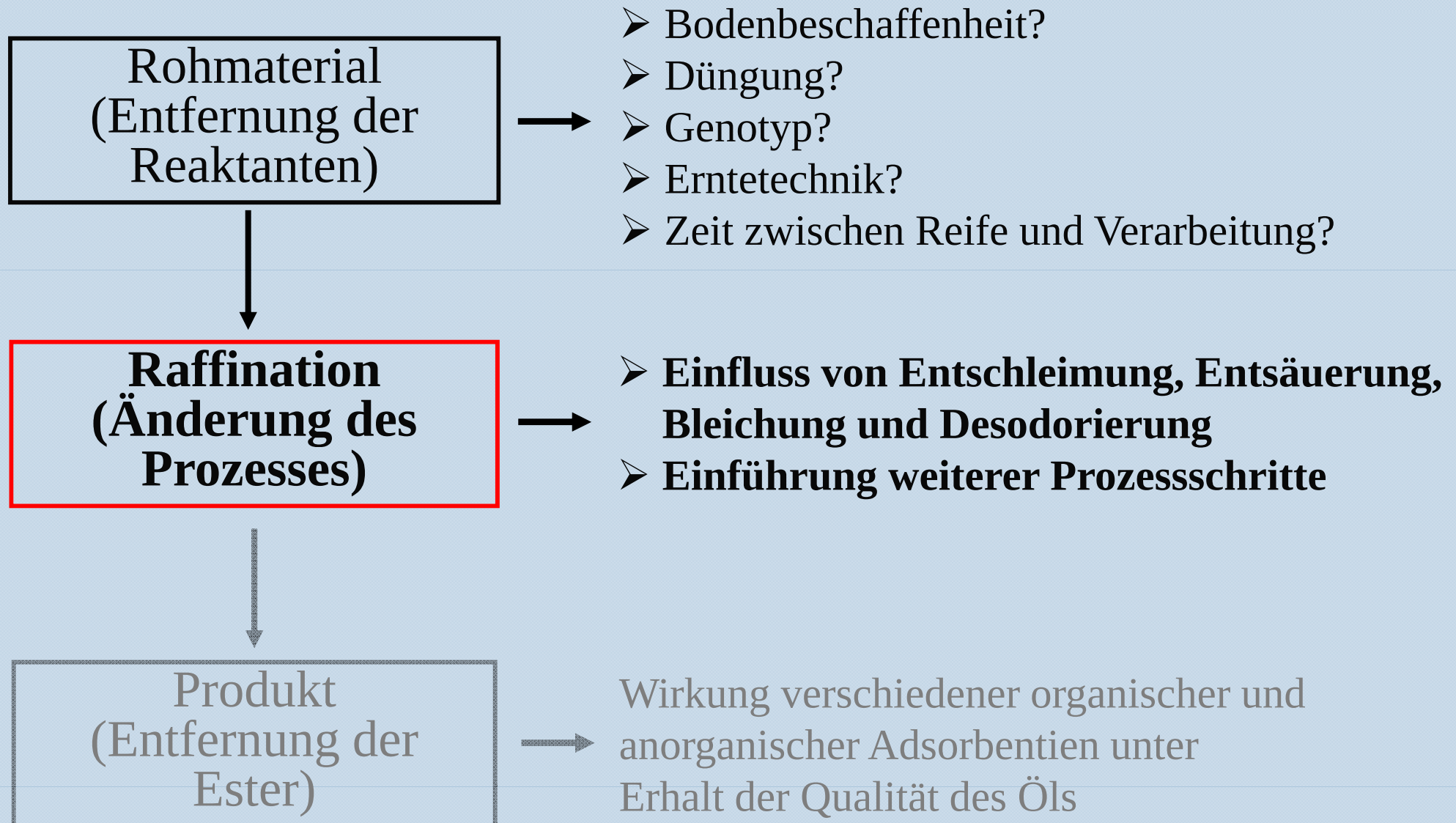


Herstellung von Palmöl mit niedrigen Gehalten an 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen

Konventionelles Palmöl

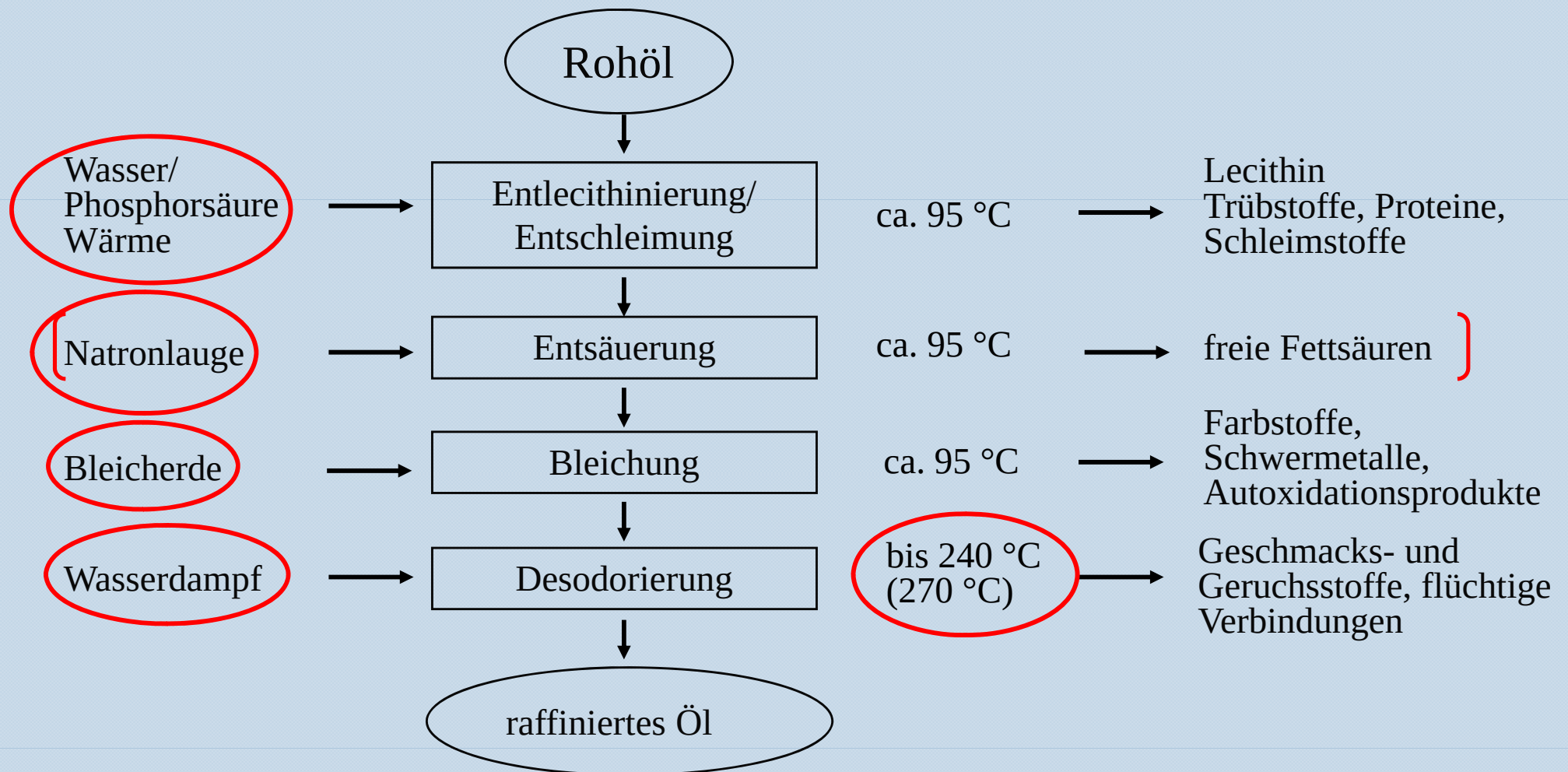


Untersuchung der relevanten Stellschrauben



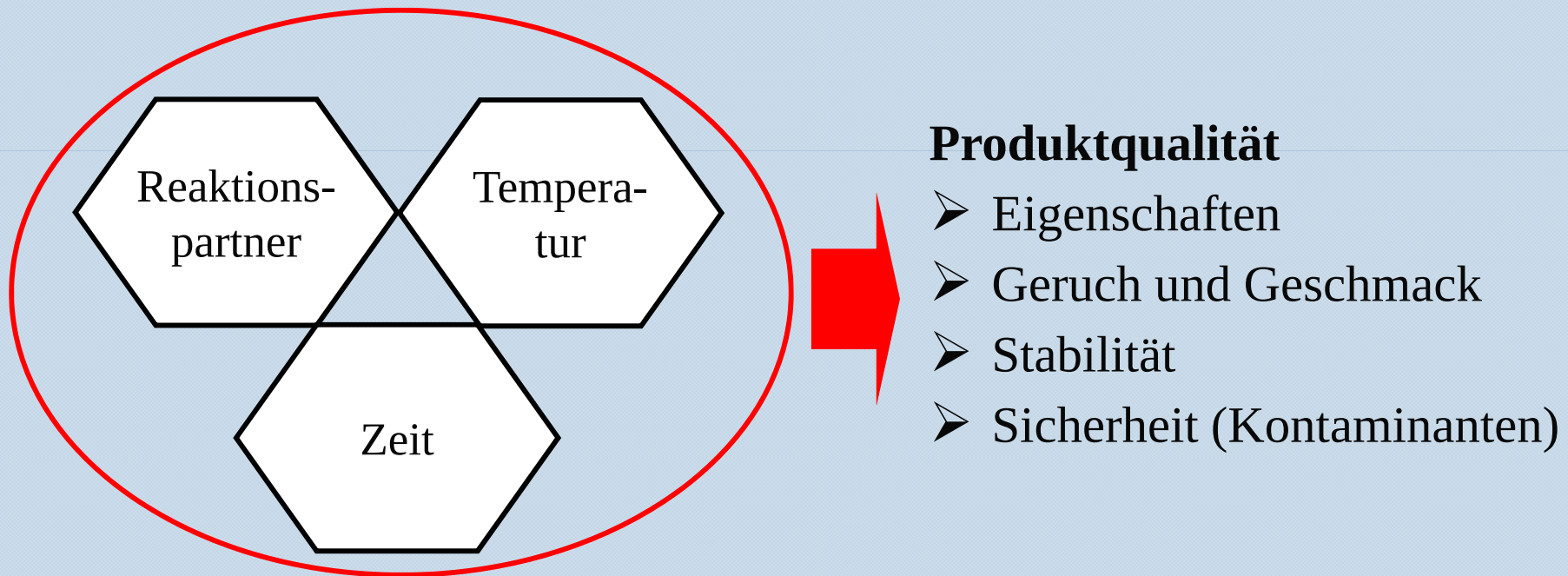
Raffination

Extraktion der Ölsaart durch Pressung und Lösungsmittel



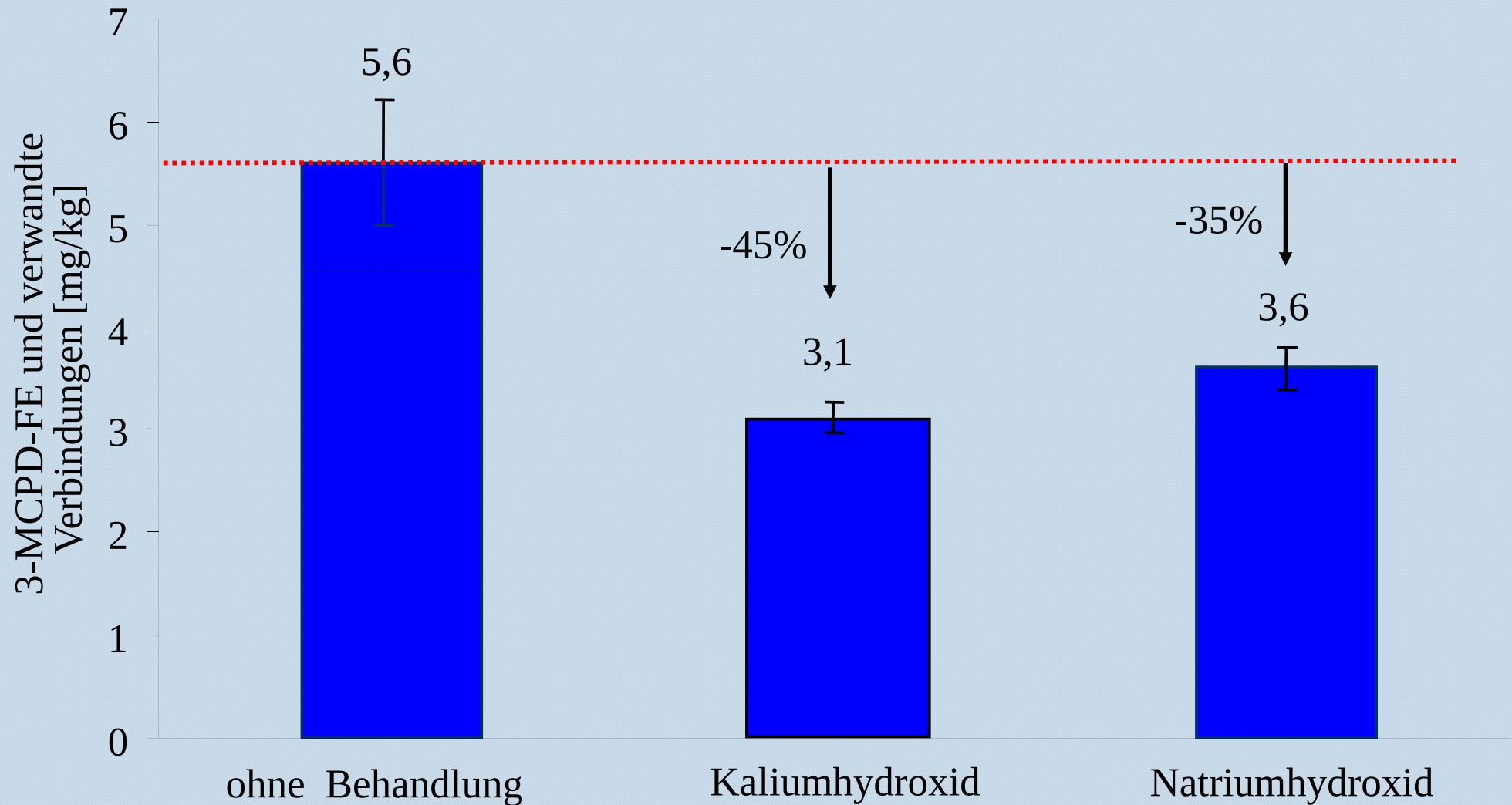
Optimierung des Herstellungsprozesses

Stellschrauben für die Reduzierung von 3-MCPD-Estern im Raffinationsprozess



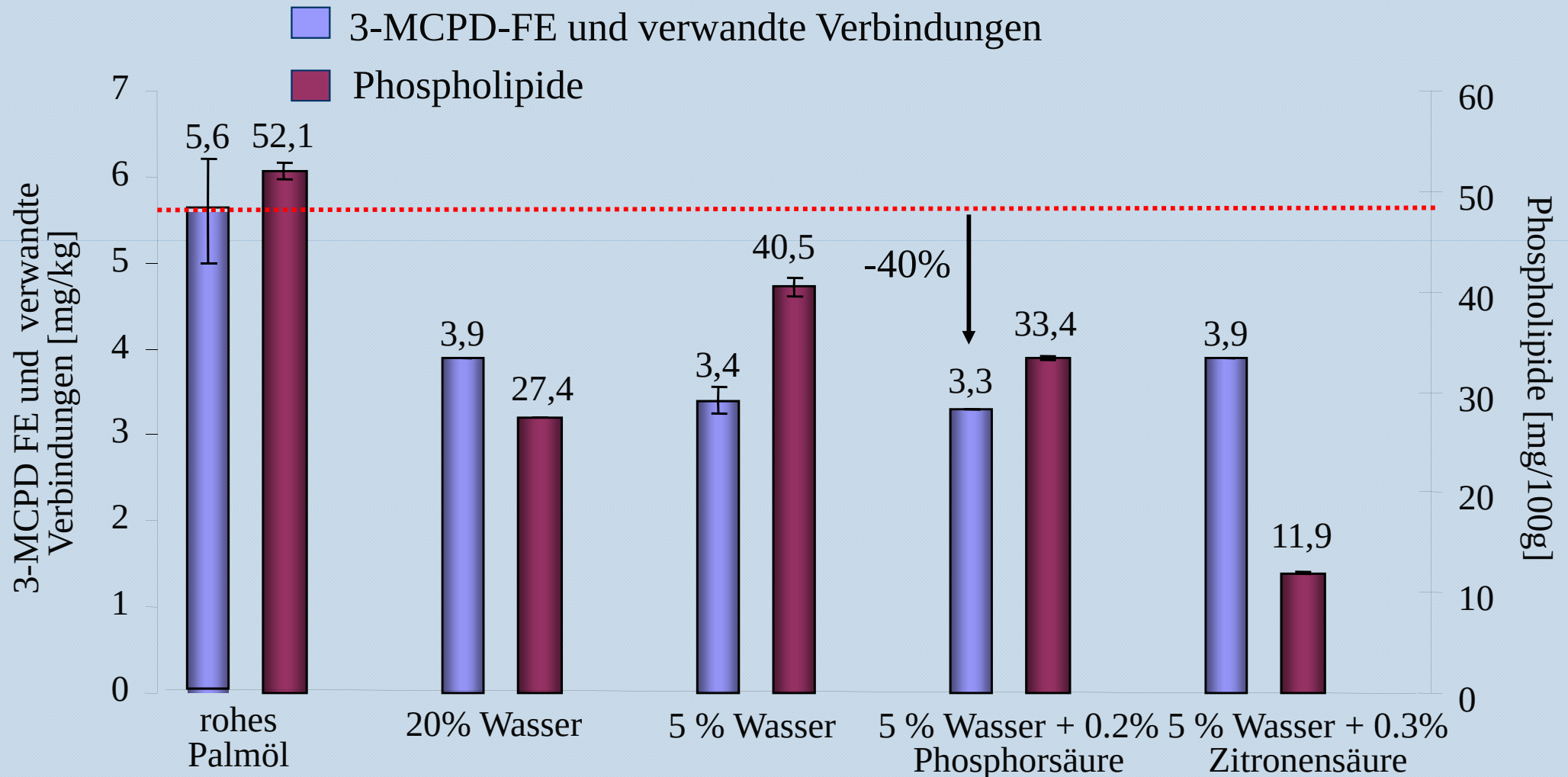
Die Optimierung des Raffinationsprozesses ist der Spagat zwischen der notwendigen Reinigung des Öles und der Produktsicherheit im Hinblick auf Kontaminanten.

Einfluss der Neutralisation



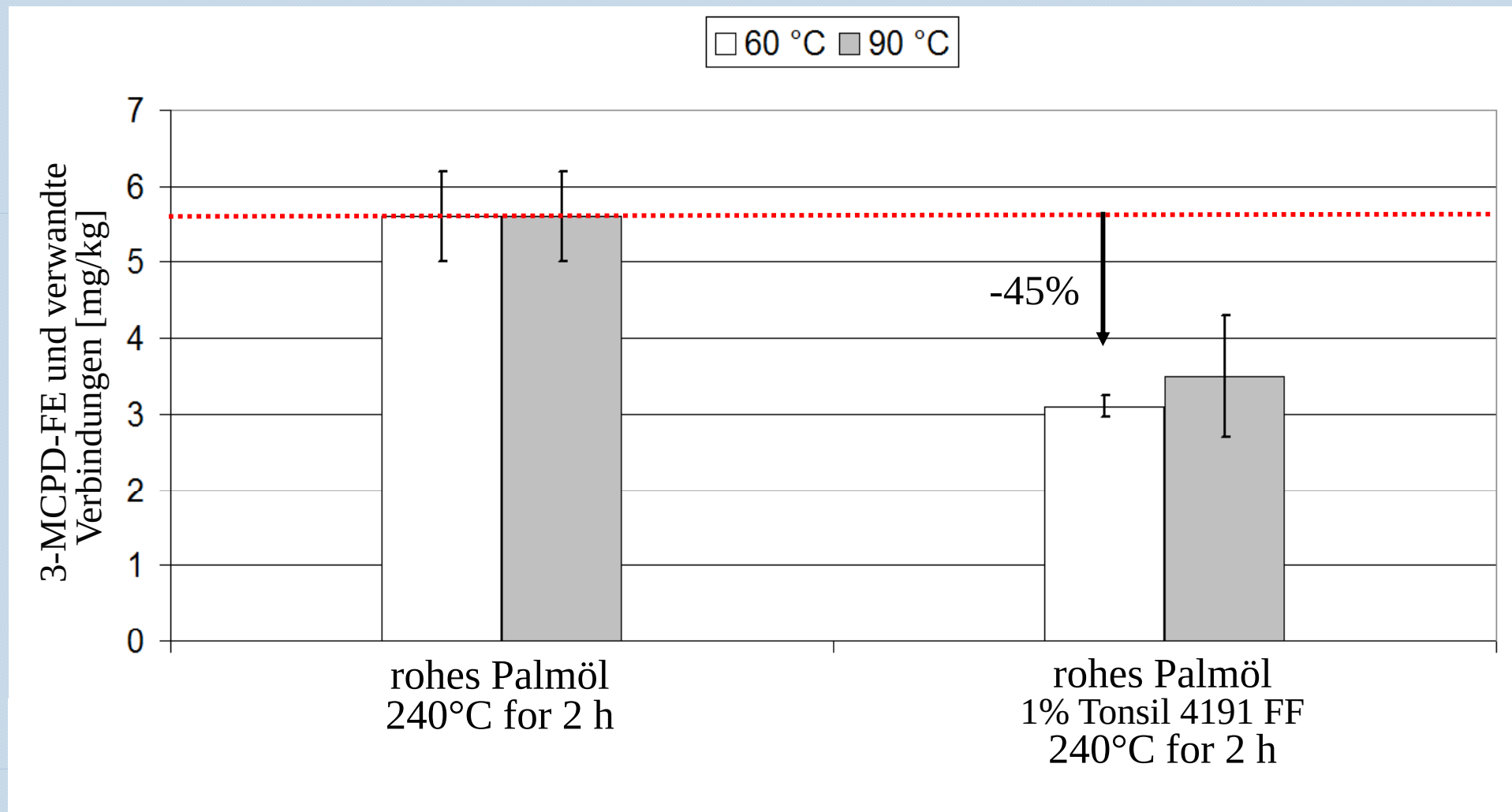
Quelle: A. Schwaf, Diplomarbeit, 2009

Effekt der Entschleimung

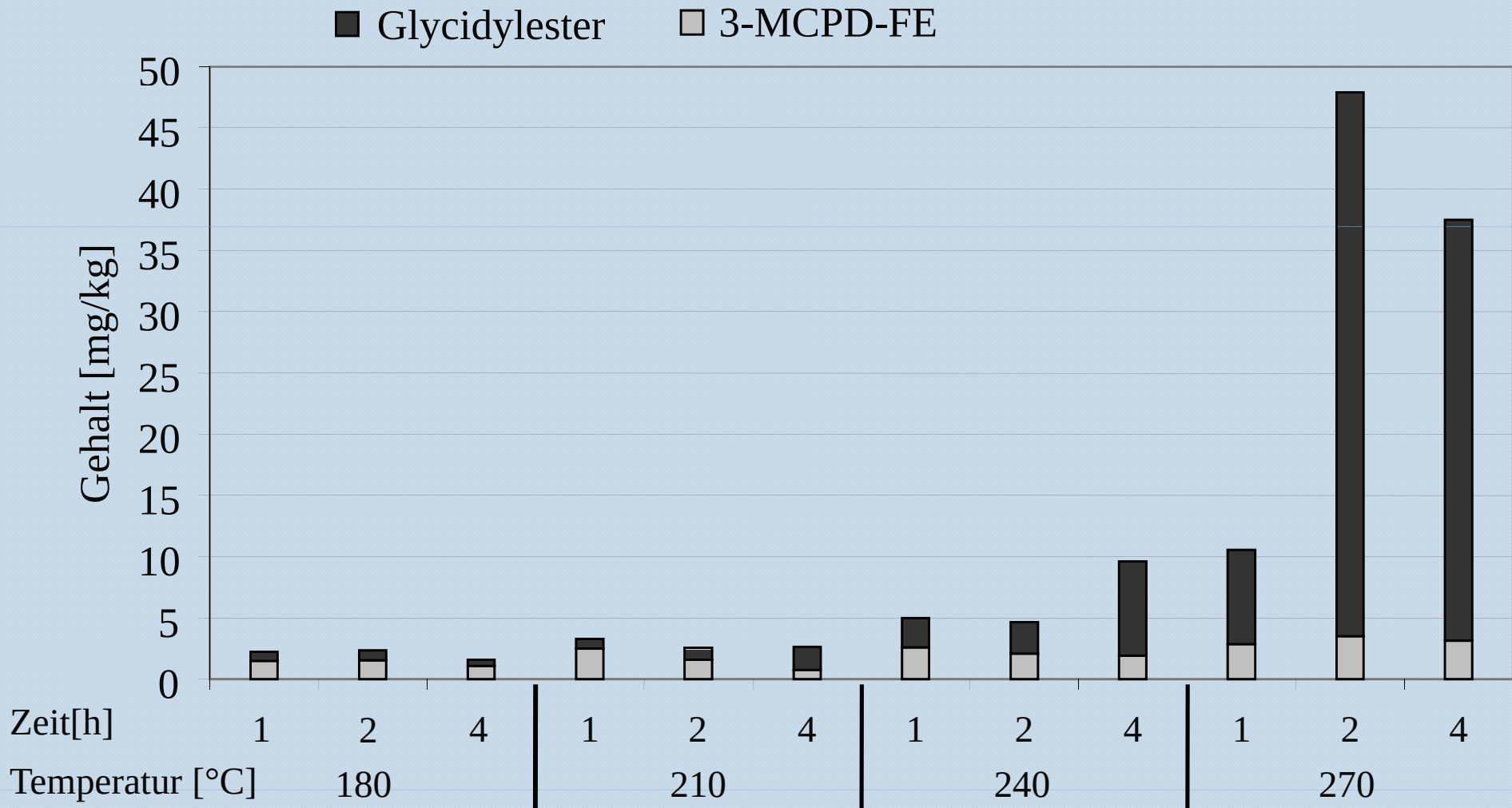


Quelle: A. Schwaf, Diplomarbeit, 2009

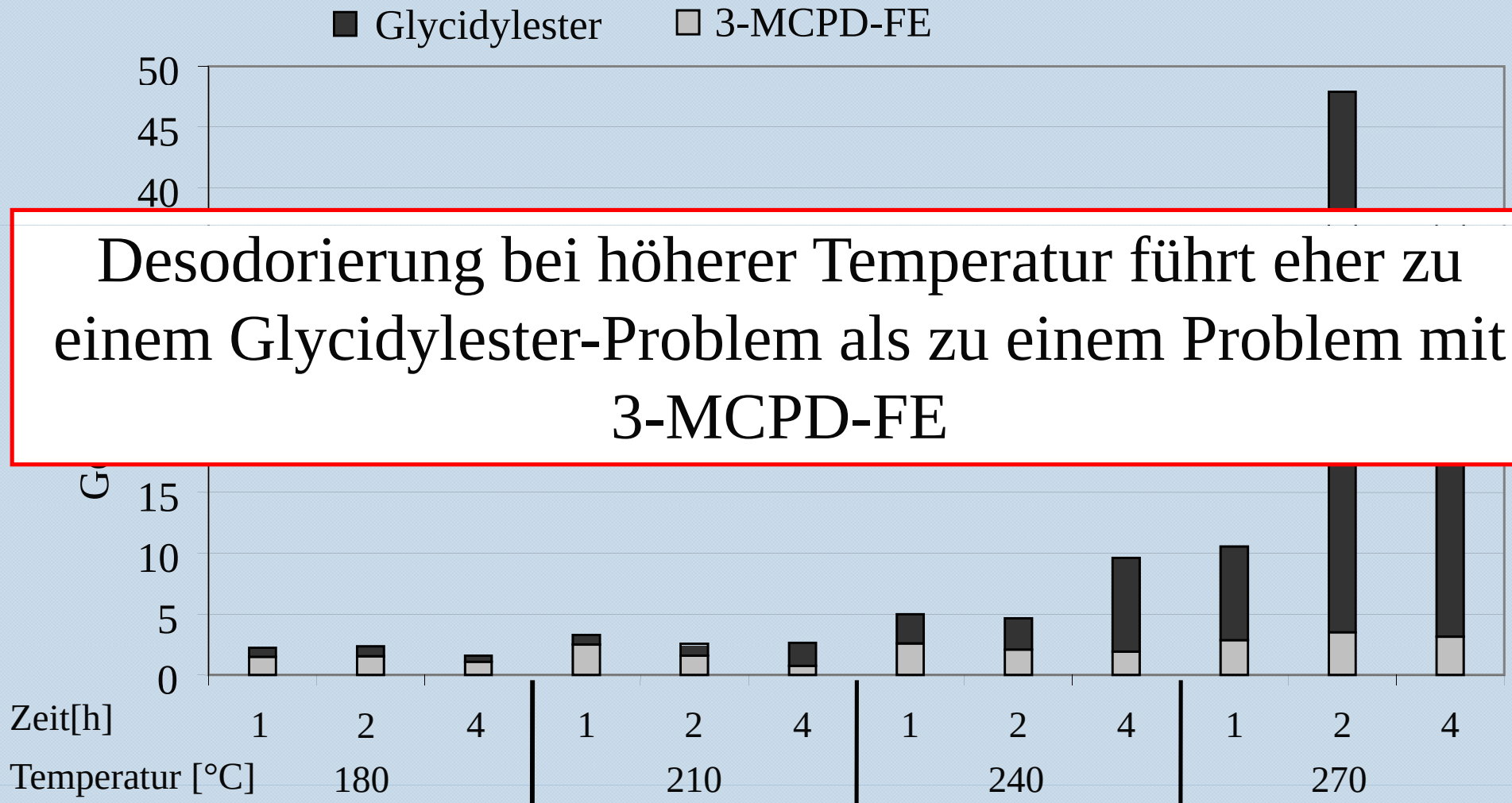
Einfluss der Bleichung auf das Potential von 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen während der Desodorierung



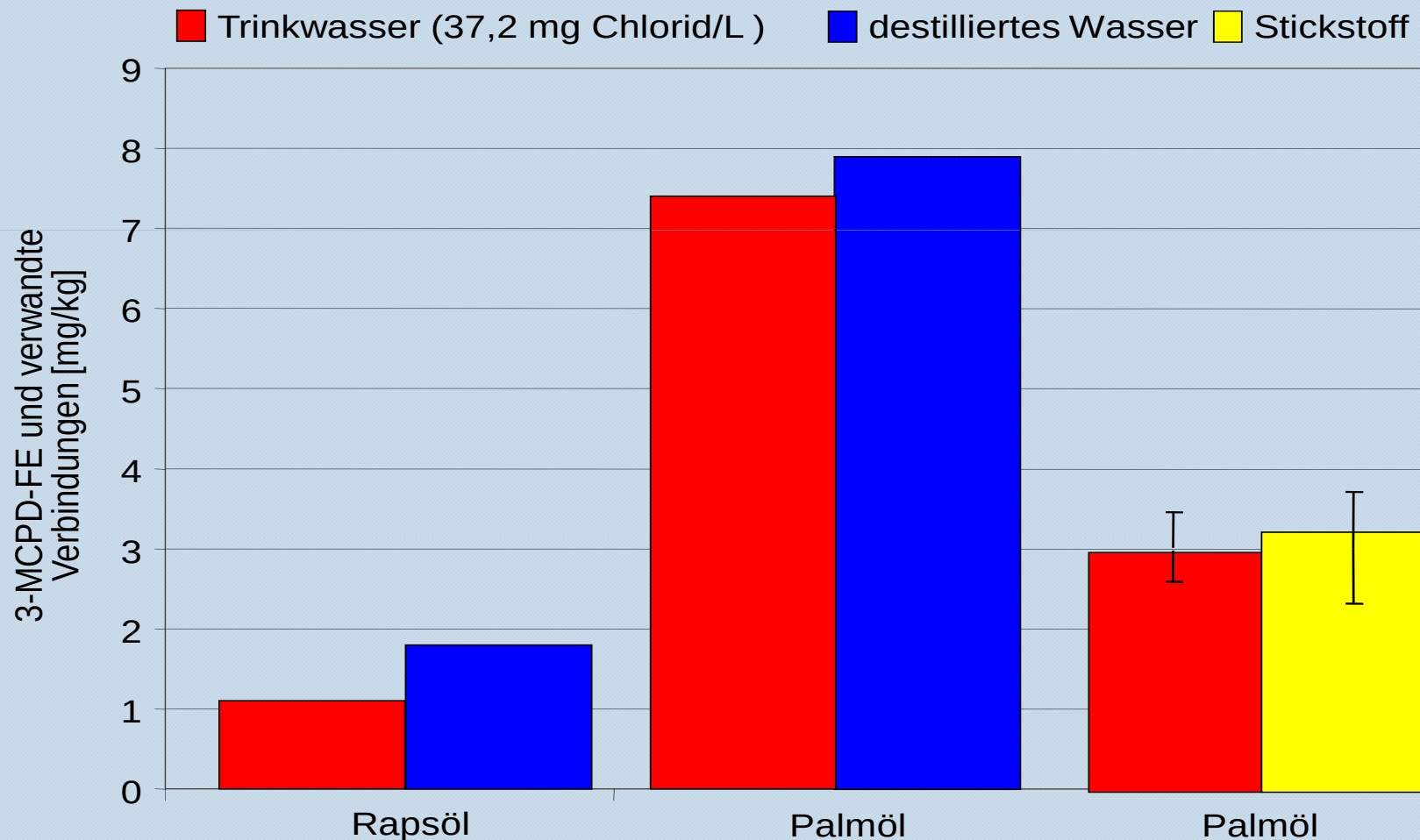
Einfluss von Temperatur und Zeit während der Desodorierung



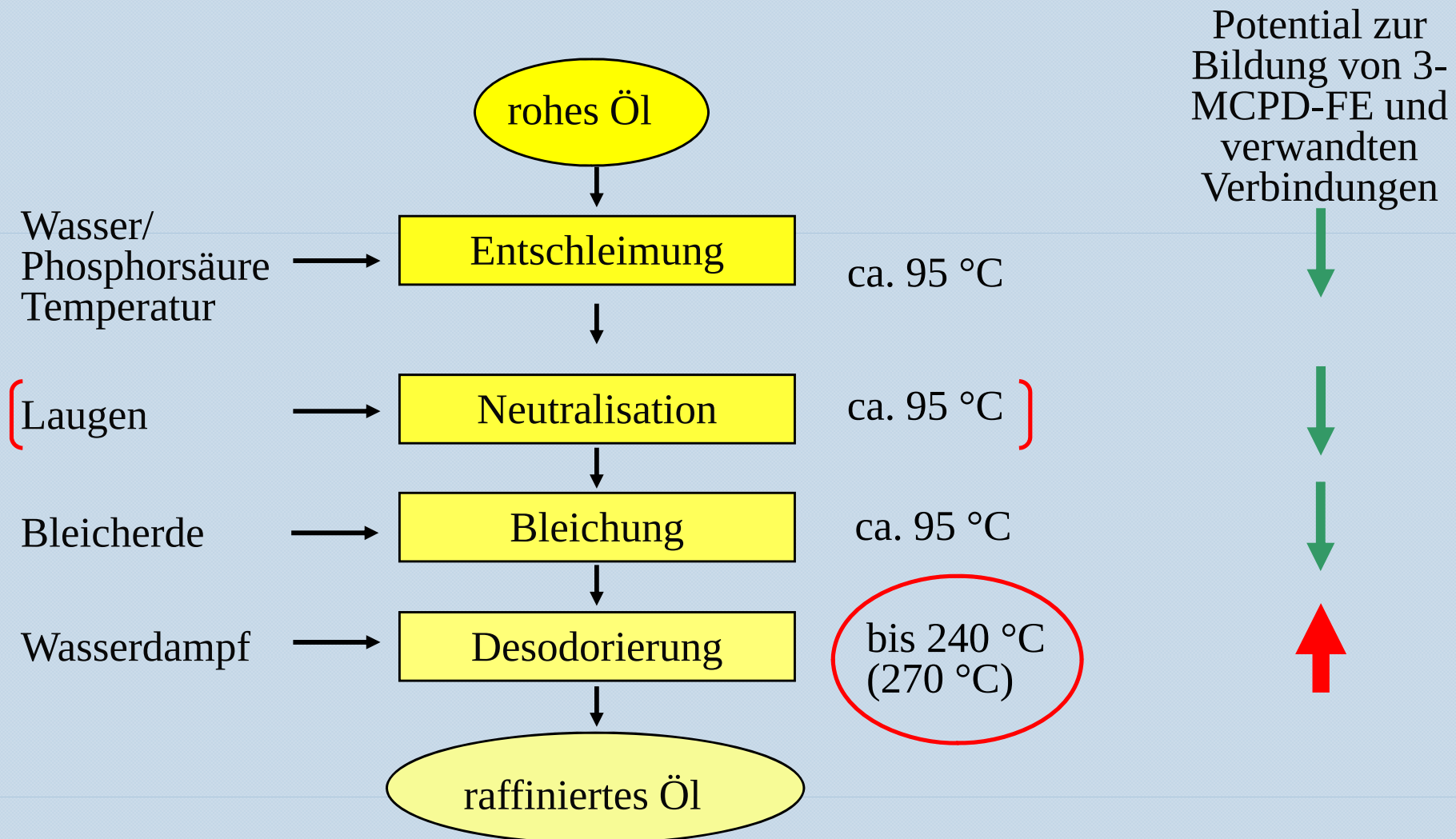
Einfluss von Temperatur und Zeit während der Desodorierung



Einfluss von Trinkwasser, destilliertem Wasser und Stickstoff als Stripmedium für die Desodorierung



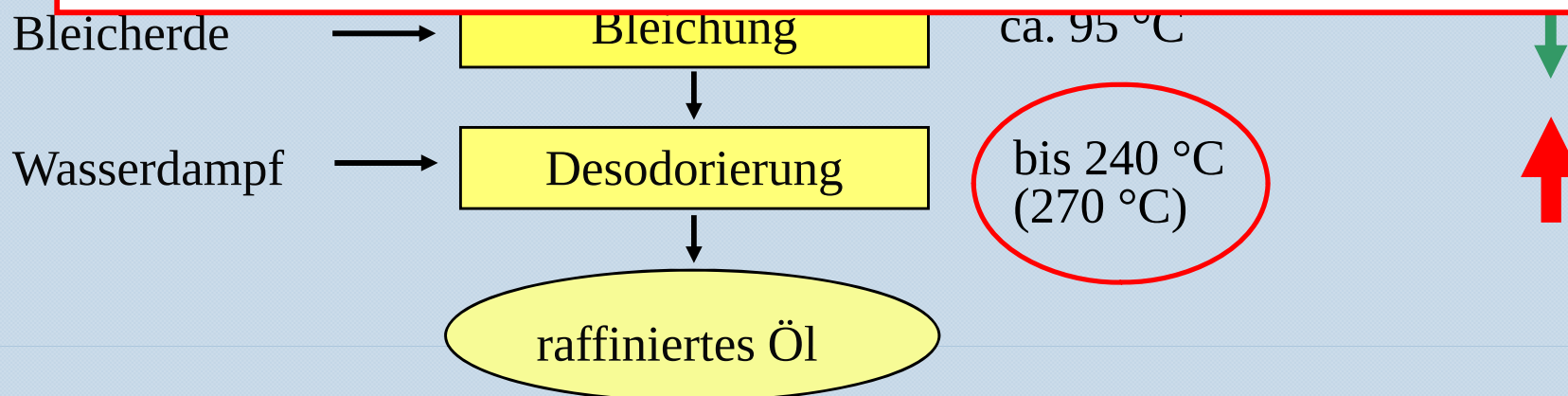
Einfluss der Raffinationsschritte auf die Bildung von 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen



Einfluss der Raffinationsschritte auf die Bildung von 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen

Potential zur
Bildung von 3-

1. Entschleimung, Neutralisation und Bleichung reduzieren das Potential zur Bildung der Ester
2. Kritischer Schritt für die Bildung der Ester ist die Desodorierung → Je niedriger die Temperatur während der Desodorierung desto niedriger die Gehalte der Ester
3. Im Hinblick auf die Bildung von 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen ist die chemische Raffination der physikalischen vorzuziehen



Einfluss der Raffinationsschritte auf die Bildung von 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen

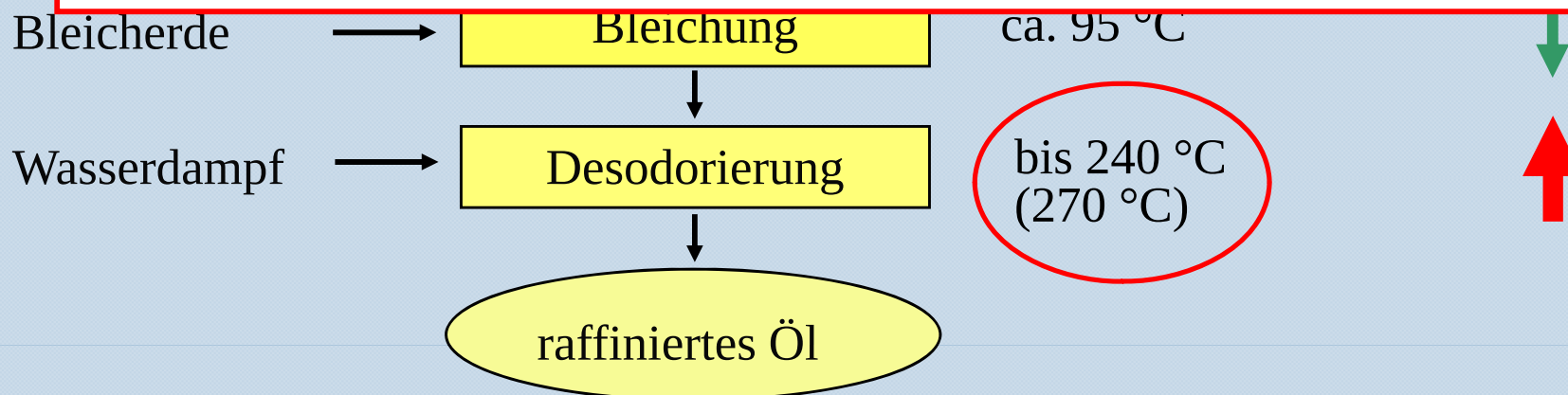
Potential zur Bildung von 3-

1. Entschleimung, Neutralisation und Bleichung reduzieren das Potential zur Bildung der Ester

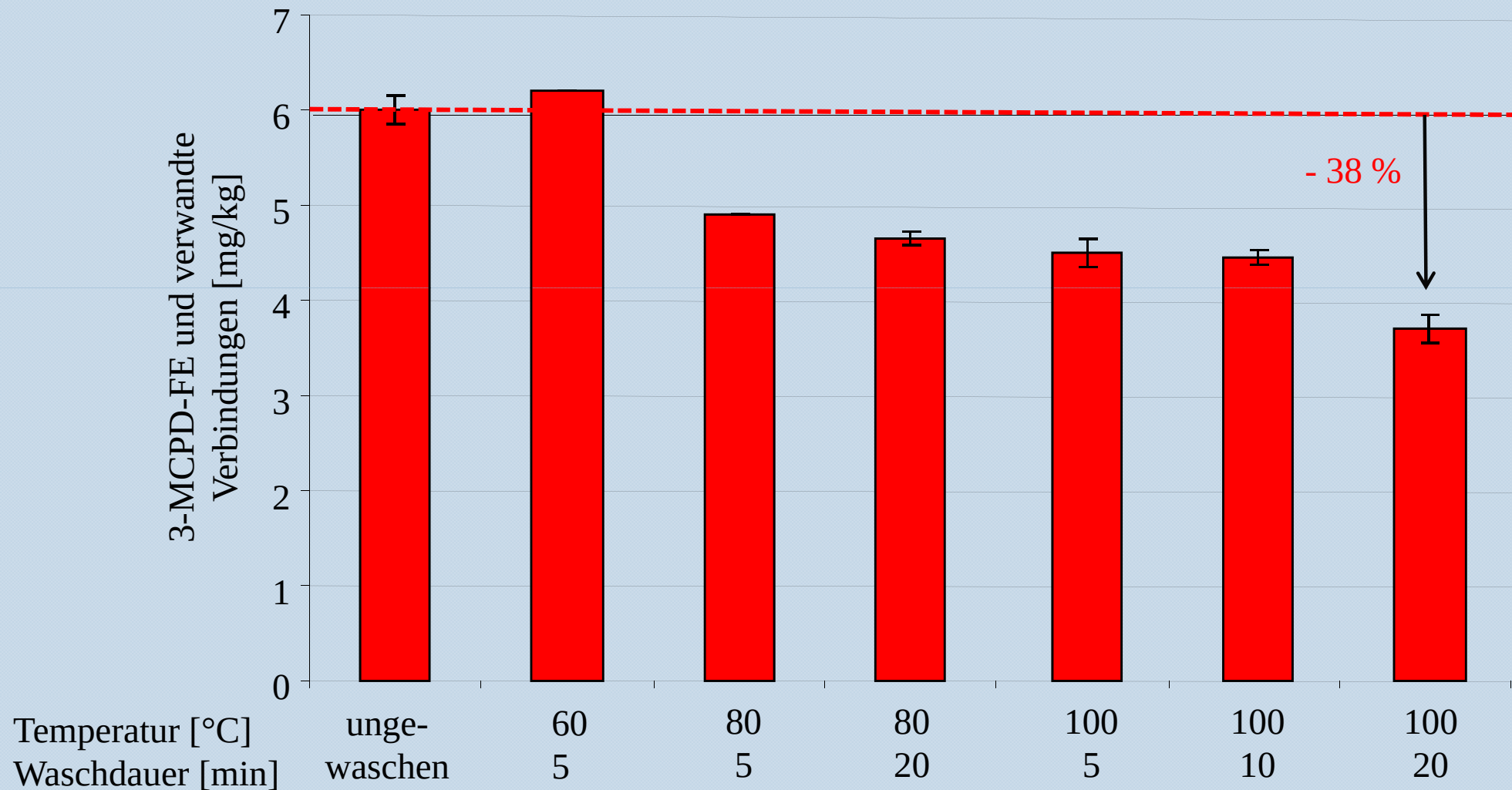
2. Potential zur Reduzierung der Esterbildung durch Änderung des bestehenden Raffinationsschritte ist beschränkt

➔ Einführung neuer Raffinationsschritte

3. Verbindungen ist die chemische Raffination der physikalischen vorzuziehen

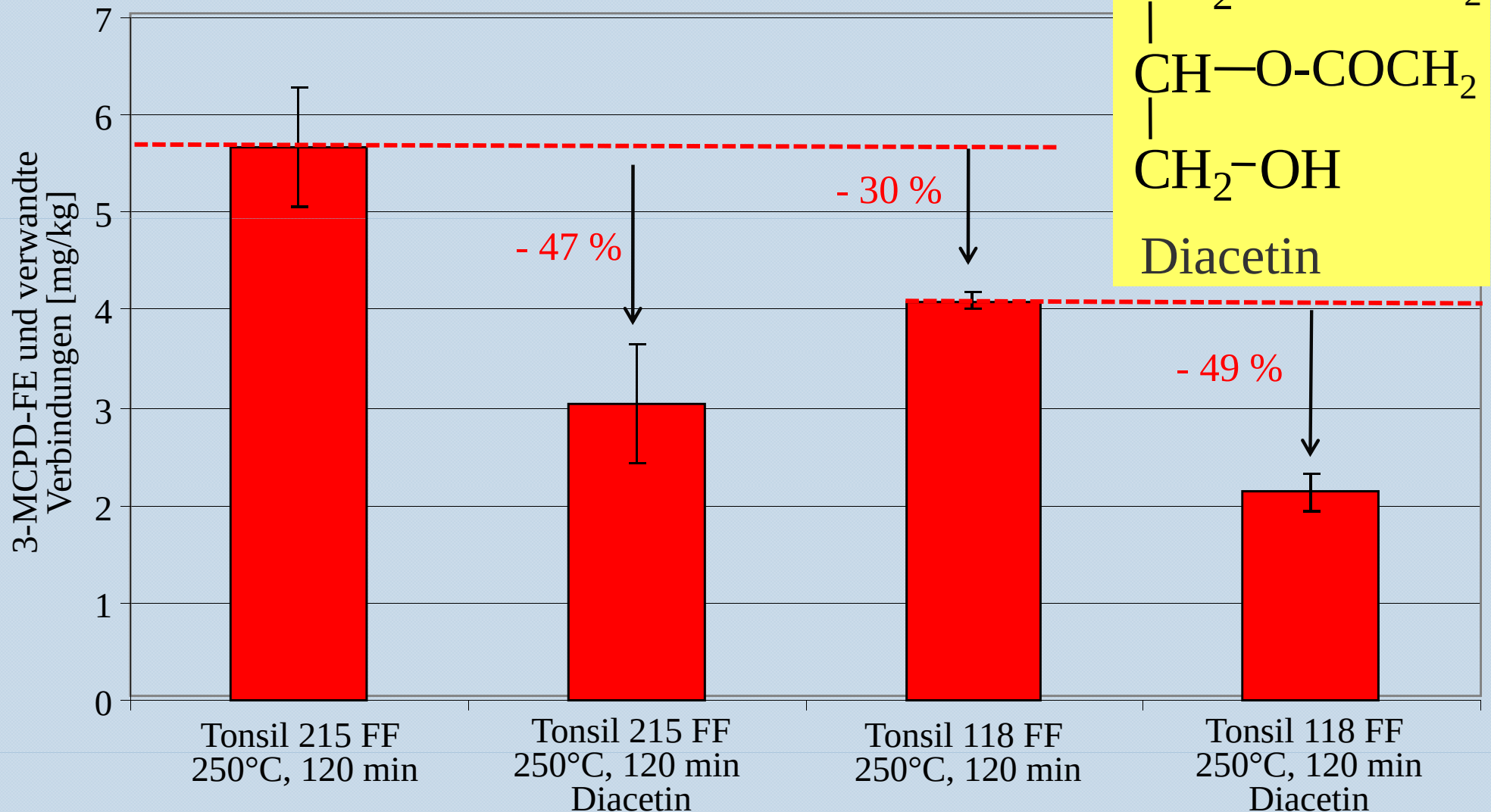


Einfluss von Temperatur und Dauer des Waschvorgangs

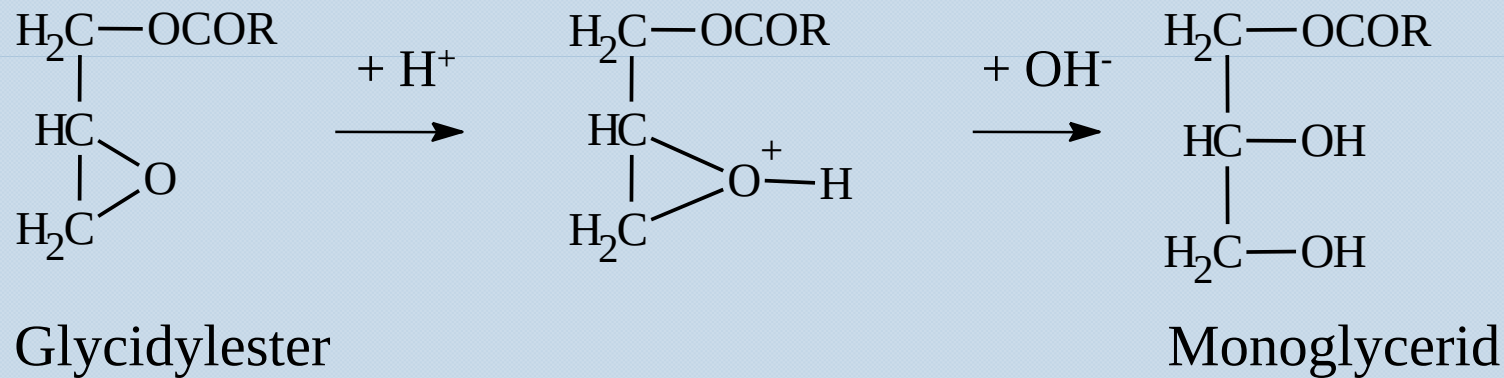


Abschätzung des Bildungspotentials: Erhitzung auf 240 °C für 120 min

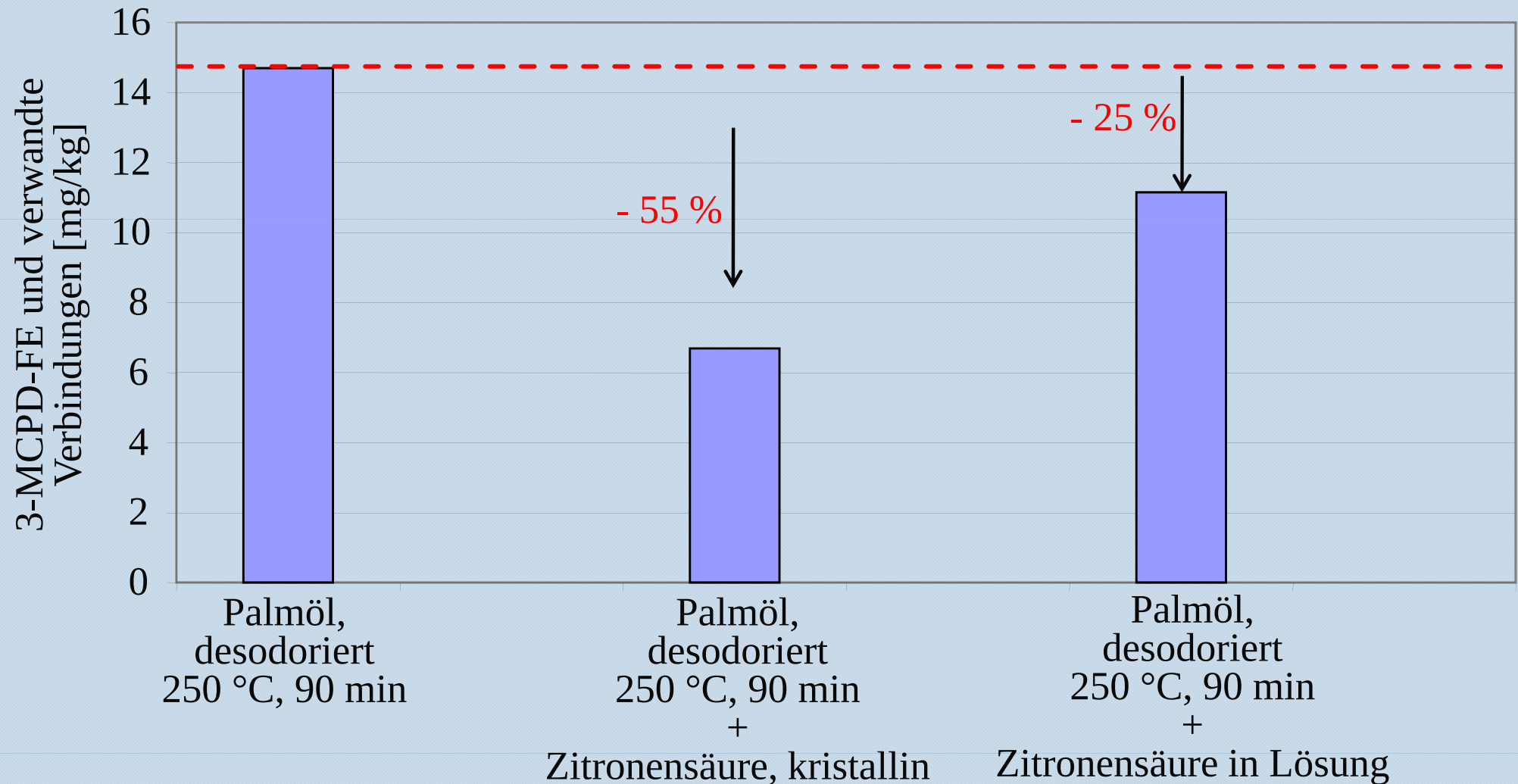
Einfluss des Zusatzes von Diacetin während der Desodorierung



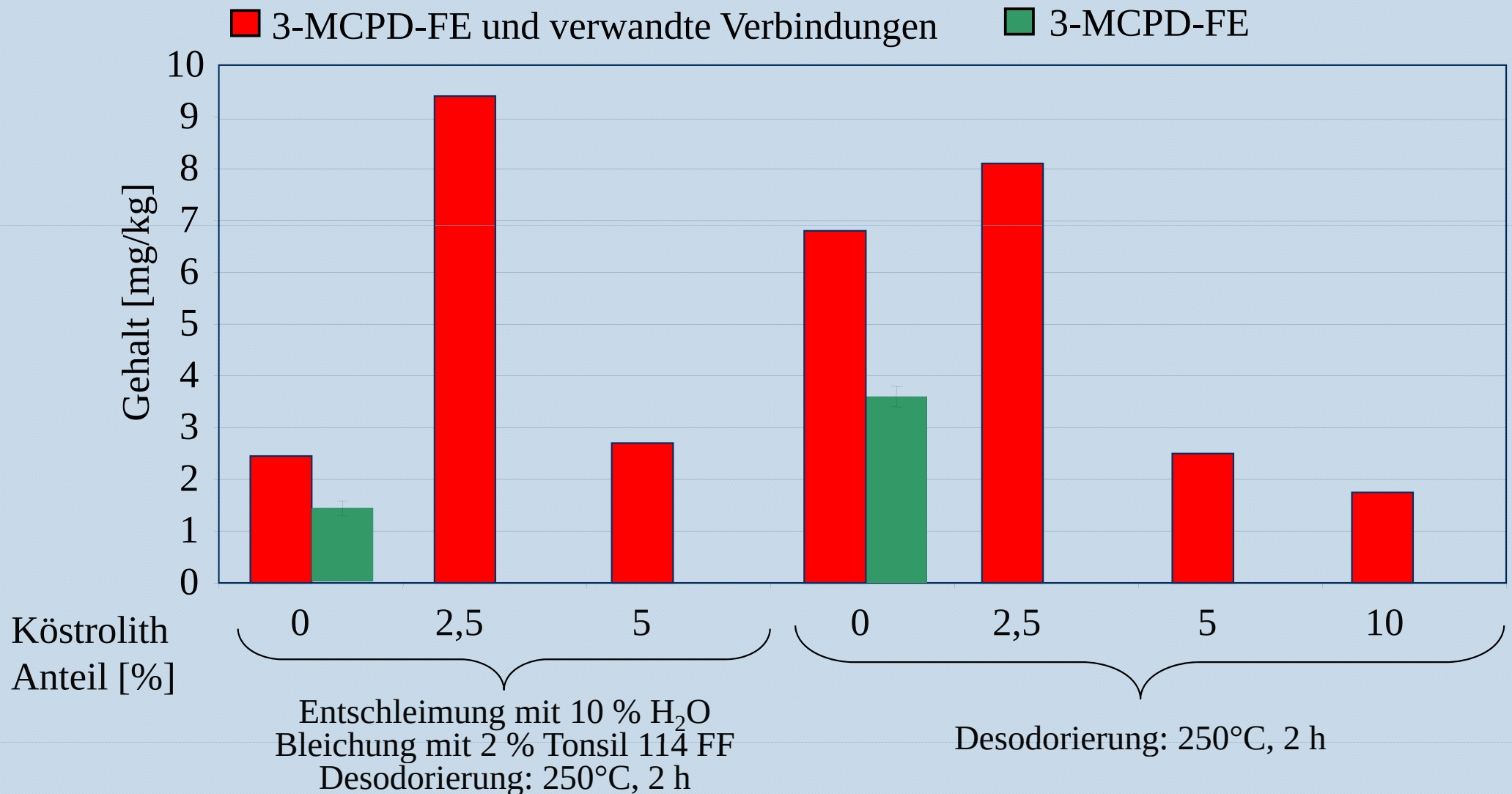
Einfluss eines Zusatz von Zitronensäure während der Desodorierung



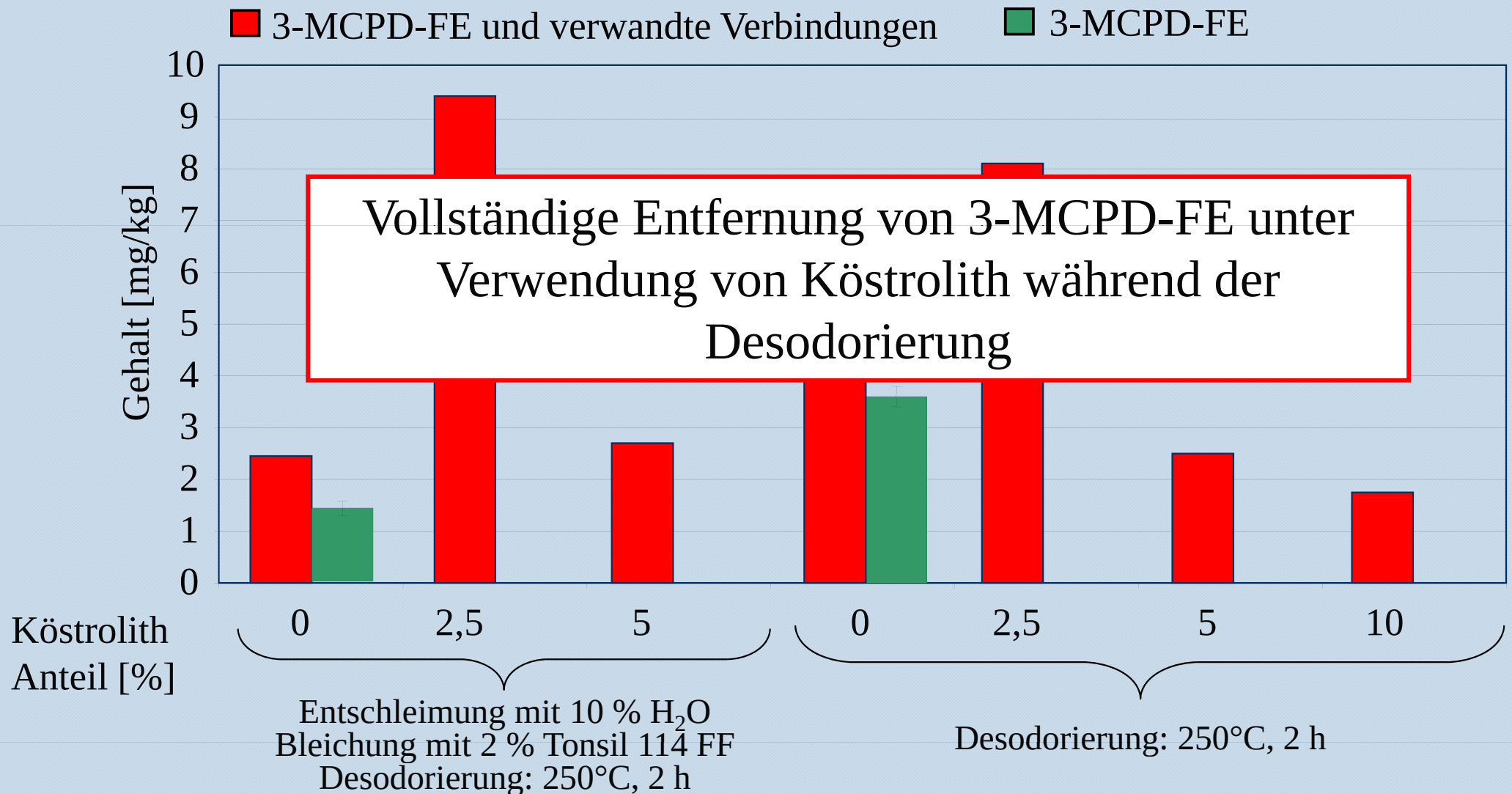
Einfluss eines Zusatz von Zitronensäure während der Desodorierung



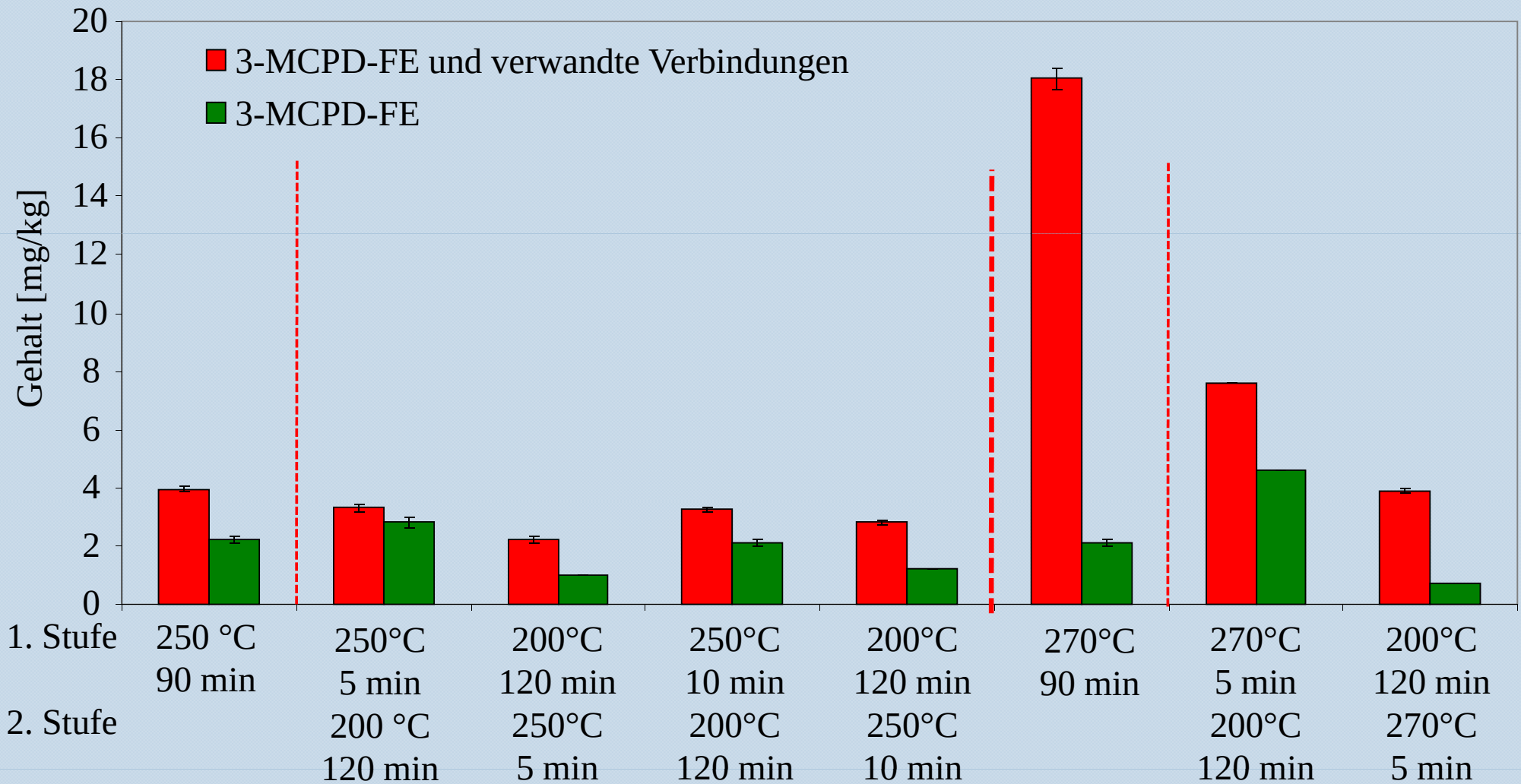
Einfluss von Köstrolith auf die Bildung von 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen während der Desodorierung



Einfluss von Köstrolith auf die Bildung von 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen während der Desodorierung

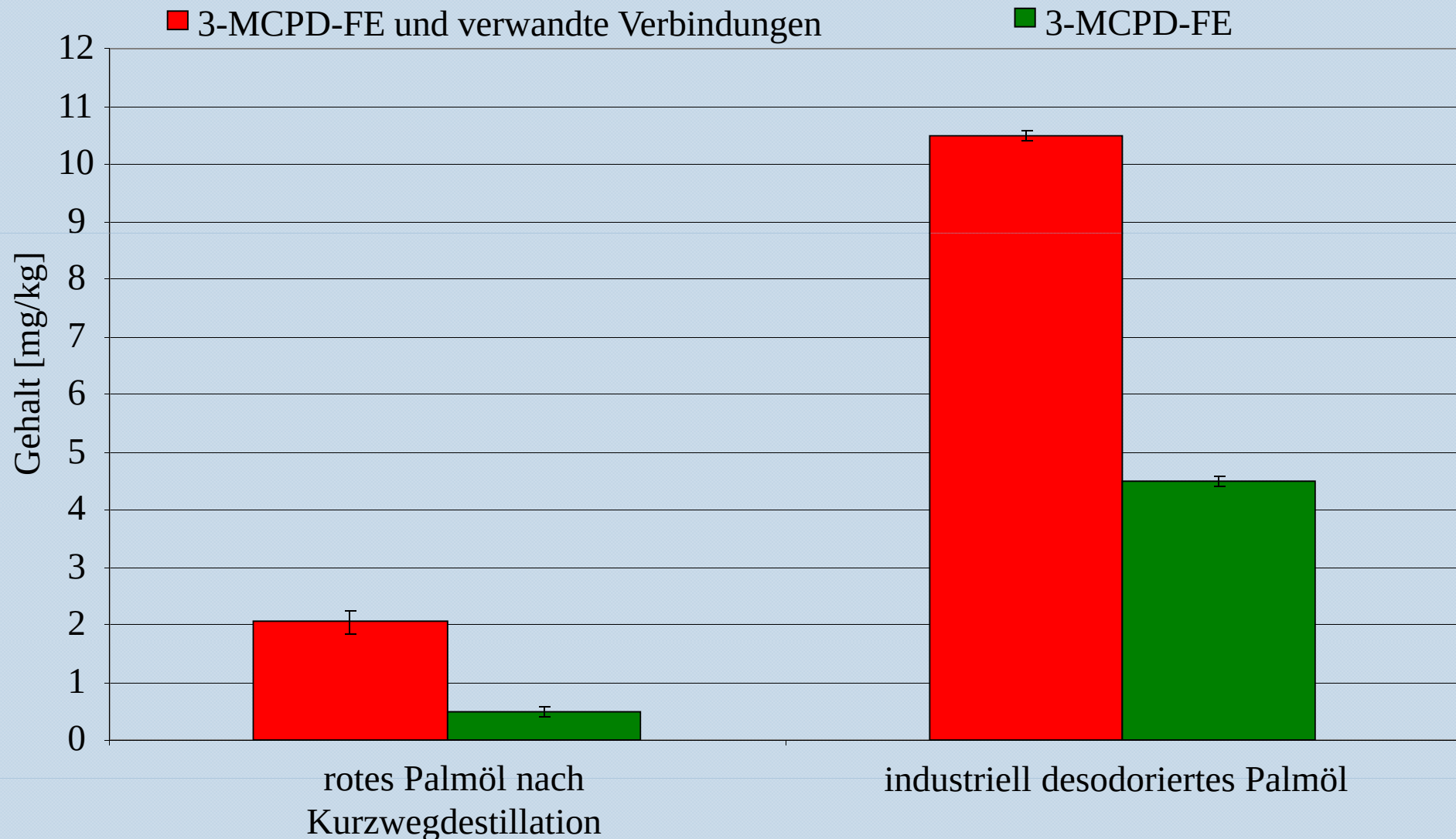


Vergleich von ein- und zweistufiger Desodorierung



Palmöl gebleicht mit 1,5 % Tonsil Optimum 215

Vergleich Kurzweg-Destillation und industrielle Desodorierung



Zusammenfassung

Ziel	Ergebnis
Aufklärung der Zusammenhänge zwischen Bildung von 3-MCPD-FE, Prozessbedingungen und Zusammensetzung der beteiligten Komponenten (PPM/MRI)	➤ Desodorierung ist der entscheidende Schritt für die Bildung von 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen ➤ Die übrigen Raffinationsschritte senken das Potential zur Bildung der Ester ➤ Korrelation zwischen Diglyceridgehalten und Bildung der Ester
Empfehlungen für die Definition von Prozessbedingungen zur Minimierung von 3-MCPD-FE, ohne die Qualität der Produkte negativ zu beeinflussen (PPM/MRI)	➤ Optimierung der Verarbeitung der Palmfrüchte mit möglichst kurzen Lagerzeiten von der Reife bis zur Verarbeitung ➤ Auswahl von Rohmaterial mit niedrigen Gehalten an Vorstufen ➤ Temperatur bei der Desodorierung möglichst niedrig ➤ Einführung eines Waschschrtes vor der Raffination ➤ Chemische Raffination der physikalischen Raffination vorziehen ➤ Zusätze (Diacetin, Köstrolith, Zitronensäure) während der Desodorierung ➤ Einsatz der zweistufigen Desodorierung ➤ Einsatz der Kurzwegdestillation

Zusammenfassung

Ziel	Ergebnis
Aufklärung der Zusammenhänge zwischen Bildung von 3-MCPD-FE und anderen PCP-Verbindungen Prüfung der Hypothese, dass 3-MCPD-FE aus 3-MCPD-Verbindungen entstehen Zurückführung der PCP-Verbindungen auf die Rohmaterialien Kontrolle der PCP-Verbindungen in der Raffination	➤ Desodorierung ist der entscheidende Schritt für die Bildung von 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen
Ergebnisse von der Untersuchung der PCP-Verbindungen in der Raffination Mohr (P)	➤ Definition von eindeutigen Merkmalen für die Auswahl von Rohmaterial ➤ Optimierung der verschiedenen vorgestellten Raffinationsschritte ➤ Einführung in großtechnische Anlagen
	➤ Chemische Raffination der physikalischen Raffination vorziehen ➤ Zusätze (Diacetin, Köstrolith, Zitronensäure) während der Desodorierung ➤ Einsatz der zweistufigen Desodorierung ➤ Einsatz der Kurzwegdestillation

Danksagung



Dr. J.-P. Krause, PPM
Dr. P. Fehling, PPM

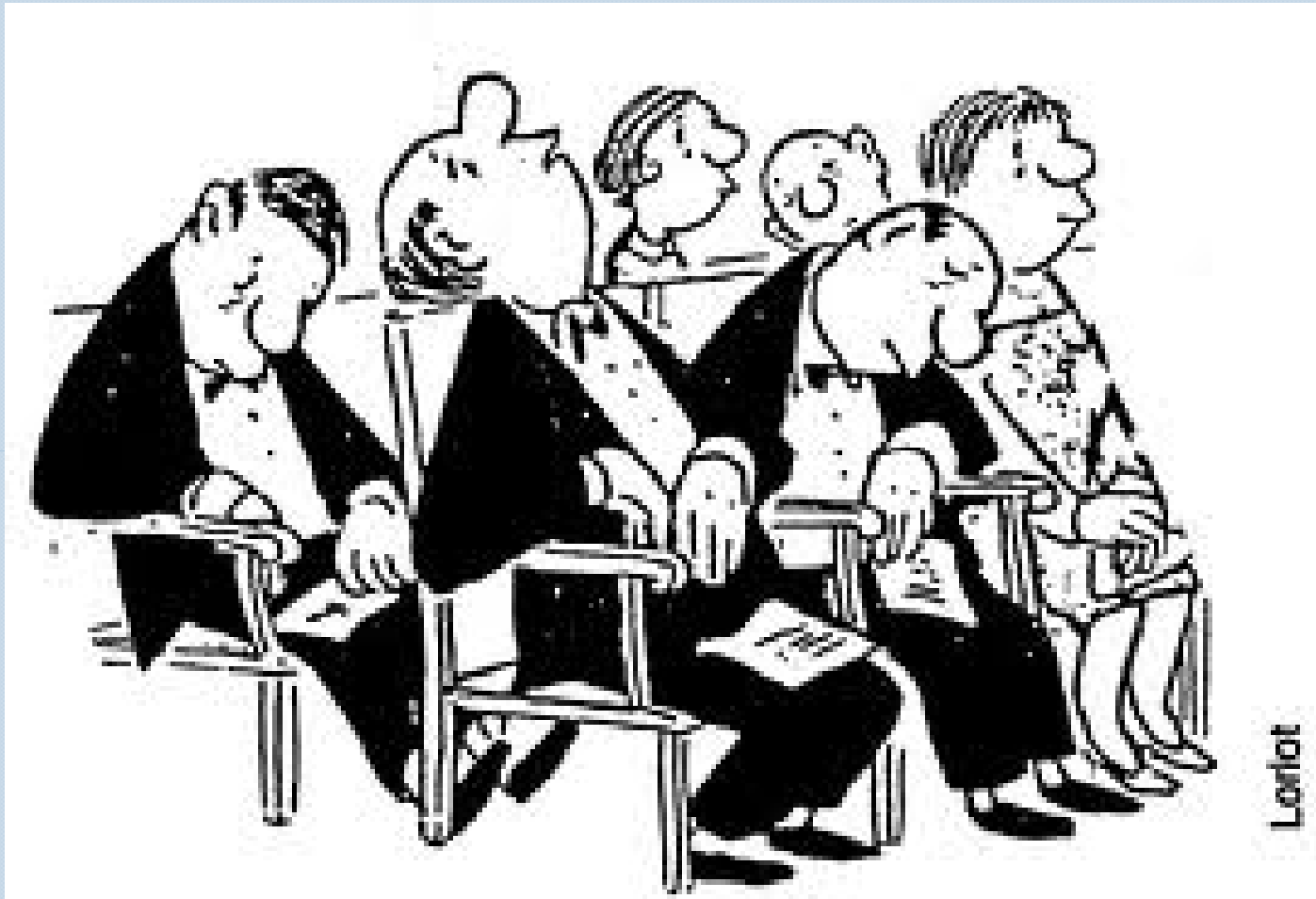


Chr. Böhme
Frau Adriane Müller
Dr. K. Vosmann



Frau Petra Weitkamp
Frau Andrea Schwaf, WWU Münster
Frau Julia Weking, WWU, Münster
N. Schumacher, FH Münster

Das Forschungsvorhaben (AiF 16004 BG) wurde im Programm zur Förderung der „Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)“ vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (via AiF) über den Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI) gefördert



Herzlichen Dank für Ihre
Aufmerksamkeit!