



# Was wissen wir heute über den Bildungsmechanismus von 3-MCPD und Glycidolestern?

Anja Rahn, Ph.D.

20 April, 2015

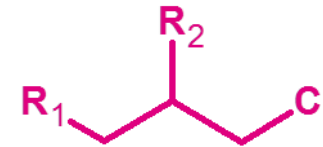
# Strukturen von 3-MCPD und Glycidolestern

| R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> | Abkürzung |
|----------------|----------------|----------------|-----------|
|----------------|----------------|----------------|-----------|

## 3-Monochloropropan-1,2-diol (3-MCPD)

Toxizität

|      |      |    |            |
|------|------|----|------------|
| OH   | OH   | Cl | 3-MCPD     |
| COOR | OH   | Cl | 3-MCPD-1-E |
| OH   | COOR | Cl | 3-MCPD-2-E |
| COOR | COOR | Cl | 3-MCPD-DE  |

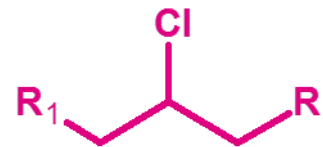


### 3-MCPD

- Auswirkung auf Fruchtbarkeit
- Nierengift

## 2-Monochloropropan-1,3-diol (2-MCPD)

|      |    |      |           |
|------|----|------|-----------|
| OH   | Cl | OH   | 2-MCPD    |
| COOR | Cl | OH   | 2-MCPD-E  |
| COOR | Cl | COOR | 2-MCPD-DE |



### 2-MCPD

- Ist kein Nierengift

## Glycidol (G)

|      |   |    |
|------|---|----|
| OH   | O | G  |
| COOR | O | GE |



### Glycidol

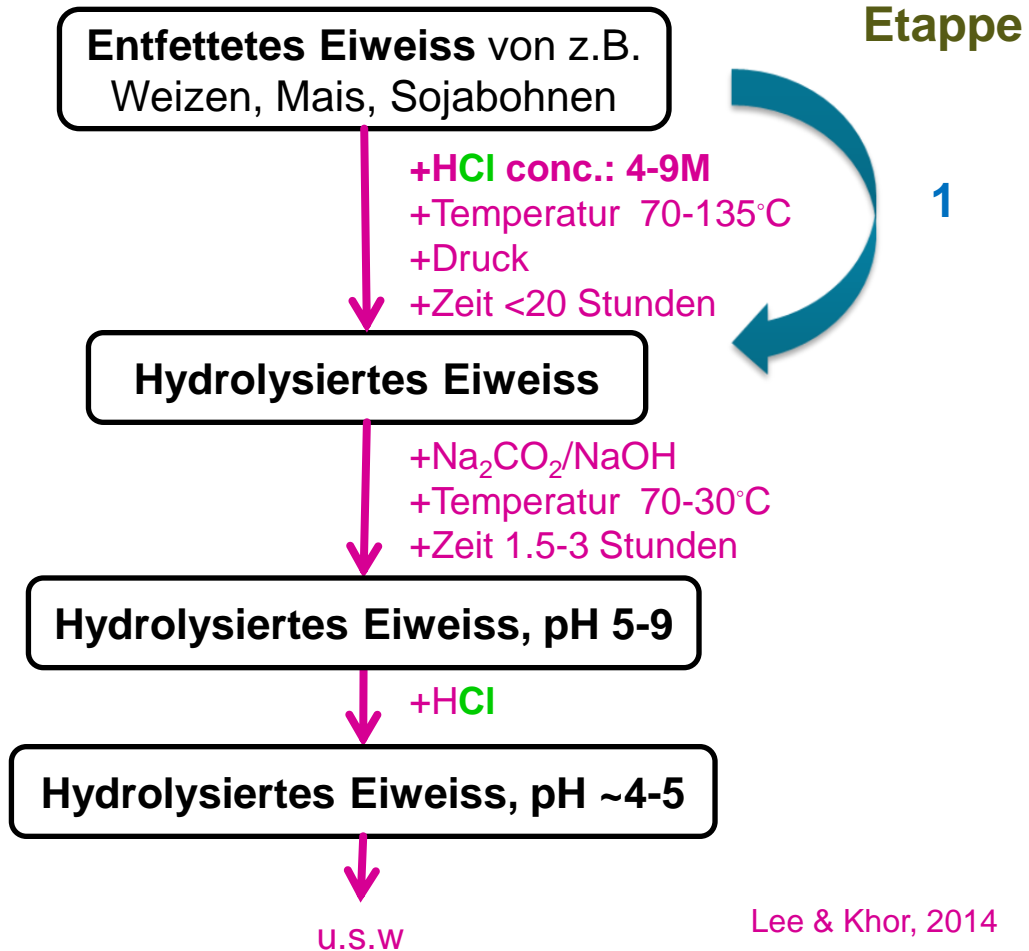
- Mutagen

R=Kohlenwasserstoffketten

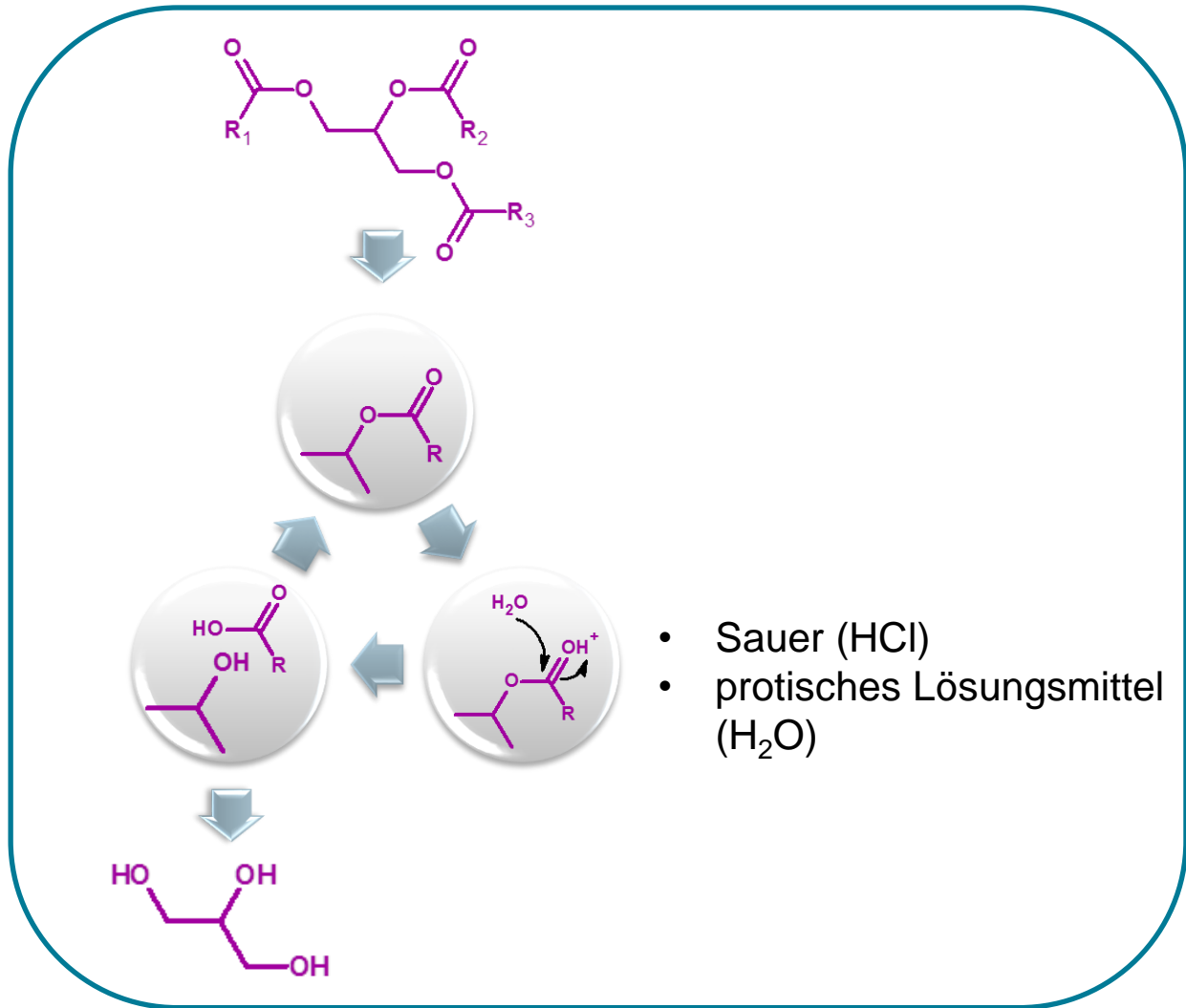
IARC, 2012

# Wahrnehmung von 3-MCPD als ein Problem in Lebensmitteln

## Hydrolysiertes Pflanzeneiweiss (HPE)

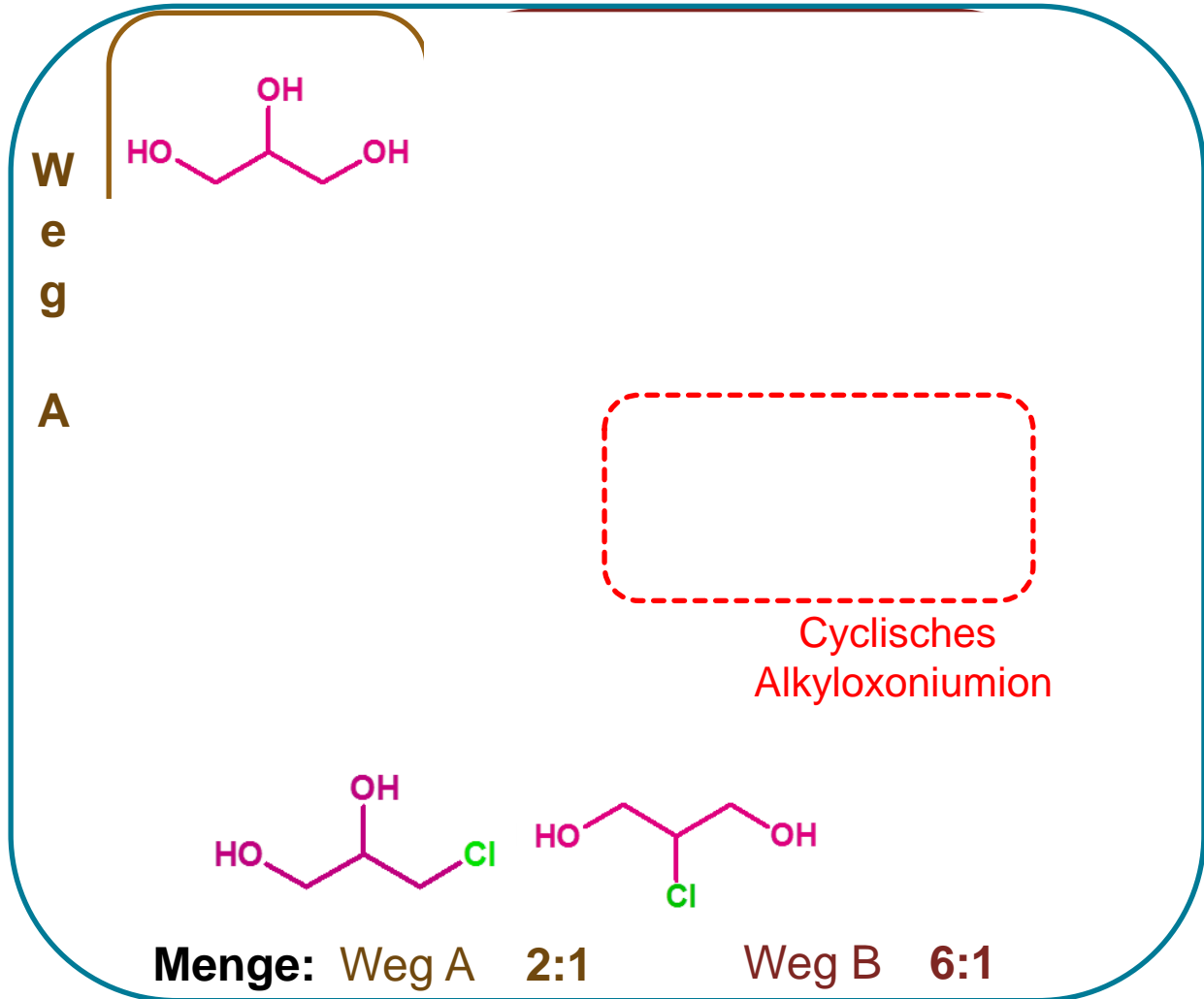
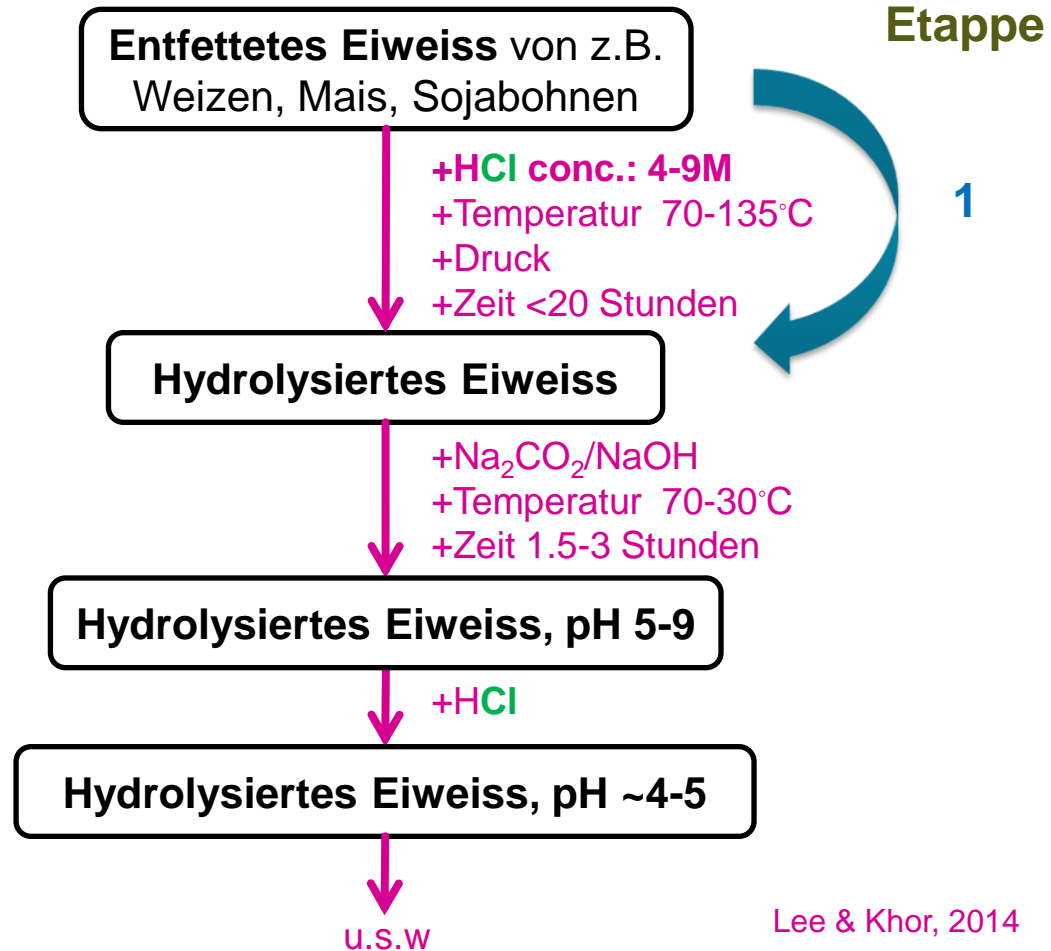


Lee & Khor, 2014



# Wahrnehmung von 3-MCPD als ein Problem in Lebensmitteln

## Hydrolysiertes Pflanzeneiweiss (HPE)

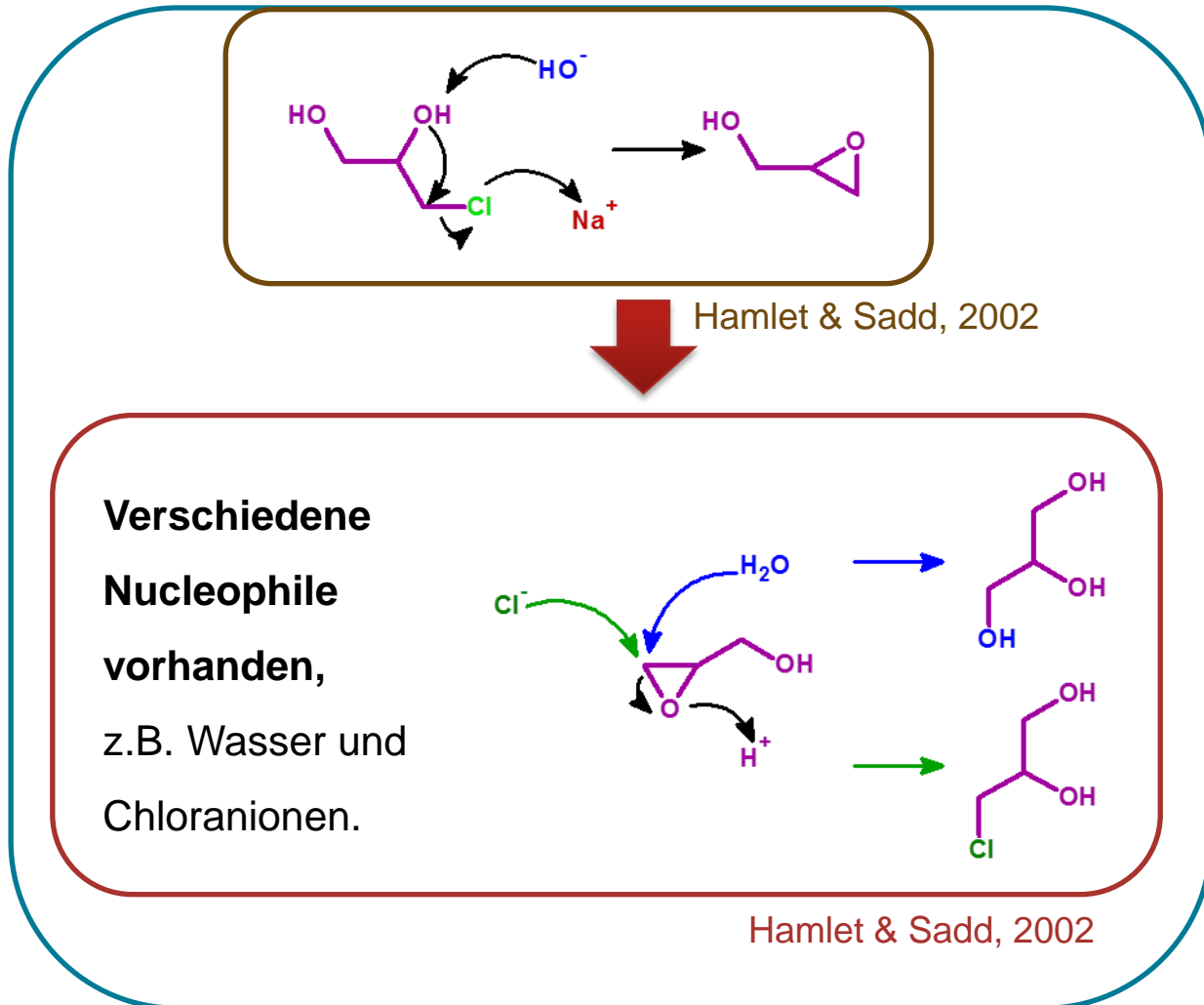
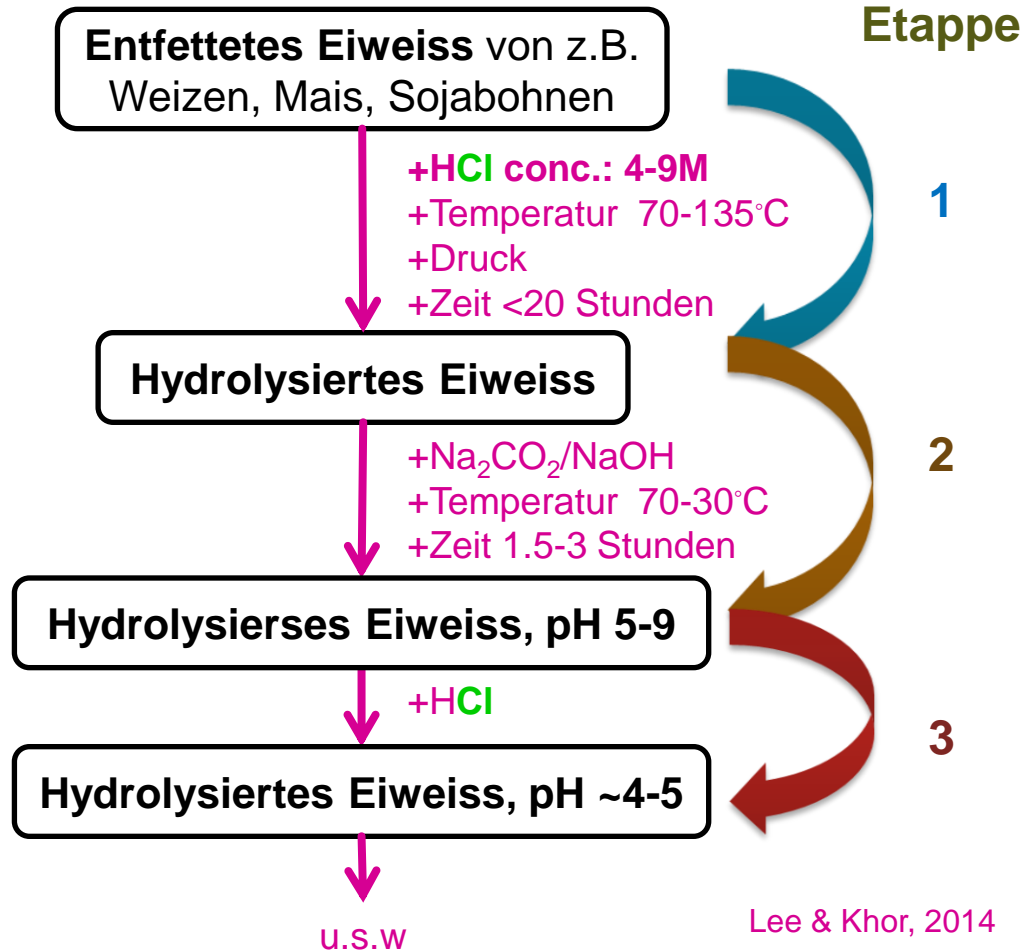


Cyclisches Alkyloxoniumion

Collier et al., 1991

# Wahrnehmung von 3-MCPD als ein Problem in Lebensmitteln

## Hydrolysiertes Pflanzeneiweiss (HPE)



# Erster Lösungsansatz für 3-MCPD in Lebensmitteln

## Hydrolysiertes Pflanzeiweiss (HPE)

| Etappe | Methoden   |  | Auswirkung auf den Mechanismus  |
|--------|--|--|---|
|        | Alte   | Neue   |   |
| 1      | <ul style="list-style-type: none"> <li>HCl konc.: 4-9M</li> <li>Temperatur 70-135°C</li> <li>Druck</li> <li>Zeit &lt;20 Stunden</li> </ul>       | <ul style="list-style-type: none"> <li>HCl konc.: 2.5-5.5M</li> <li>Temperatur:               <ul style="list-style-type: none"> <li>Etappe 1: 50-95°C, 2.5 Std.</li> <li>Etappe 2: 103-110°C, 20-35 Std</li> <li>Etappe 3: Abkühlung zu Raumtemperatur</li> </ul> </li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>Weniger <b>Vorläufersubstanz</b> (HCl)</li> <li>Kontrolle über Temperatur, da wahrscheinlich, dass MCPD weiterreagieren bzw. abgebaut werden.</li> </ul>           |
| 2      | <ul style="list-style-type: none"> <li>Na<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> oder NaOH</li> <li>Temperatur 70-30°C</li> <li>Zeit 1.5-3 Stunden</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>NaOH</li> <li>Temperatur &gt;95°C</li> <li>Zeit 1.5-3 Stunden</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>Stark alkalische Behandlung fördert den Abbau von MCPD zu Glycidol</li> <li>Glycidol wird bei hohen Temperaturen mit HPE Nucleophilen weiter reagieren.</li> </ul> |
| 3      | HCl  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>Ersetzen der Vorläufersubstanz</li> </ul>  |

## 3-MCPD im Speiseöl

| Produkt                        | Vorläufsubstanzen   |                   | Lösungsmittel | Temperatur (°C) und Zeit Kombination | pH    |
|--------------------------------|---|-------------------|---------------|--------------------------------------|-------|
|                                | Chlorid   | Lipide            |               |                                      |       |
| Hydrolisiertes Pflanzeneiweiss | HCl   | Neutral und polar | Protisch      | 50-135°C, >20 Std.                   | sauer |
| Speiseöl                       | <ul style="list-style-type: none"> <li>Anorganische Salze (FeCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, und CaCl<sub>2</sub>,)</li> <li>Chlorierte organische Moleküle, ähnlich in der Struktur zu Phytosphingosine</li> </ul> | Neutral           | Aprotisch     | 240-260°C, 0.5-2 Std.                | sauer |

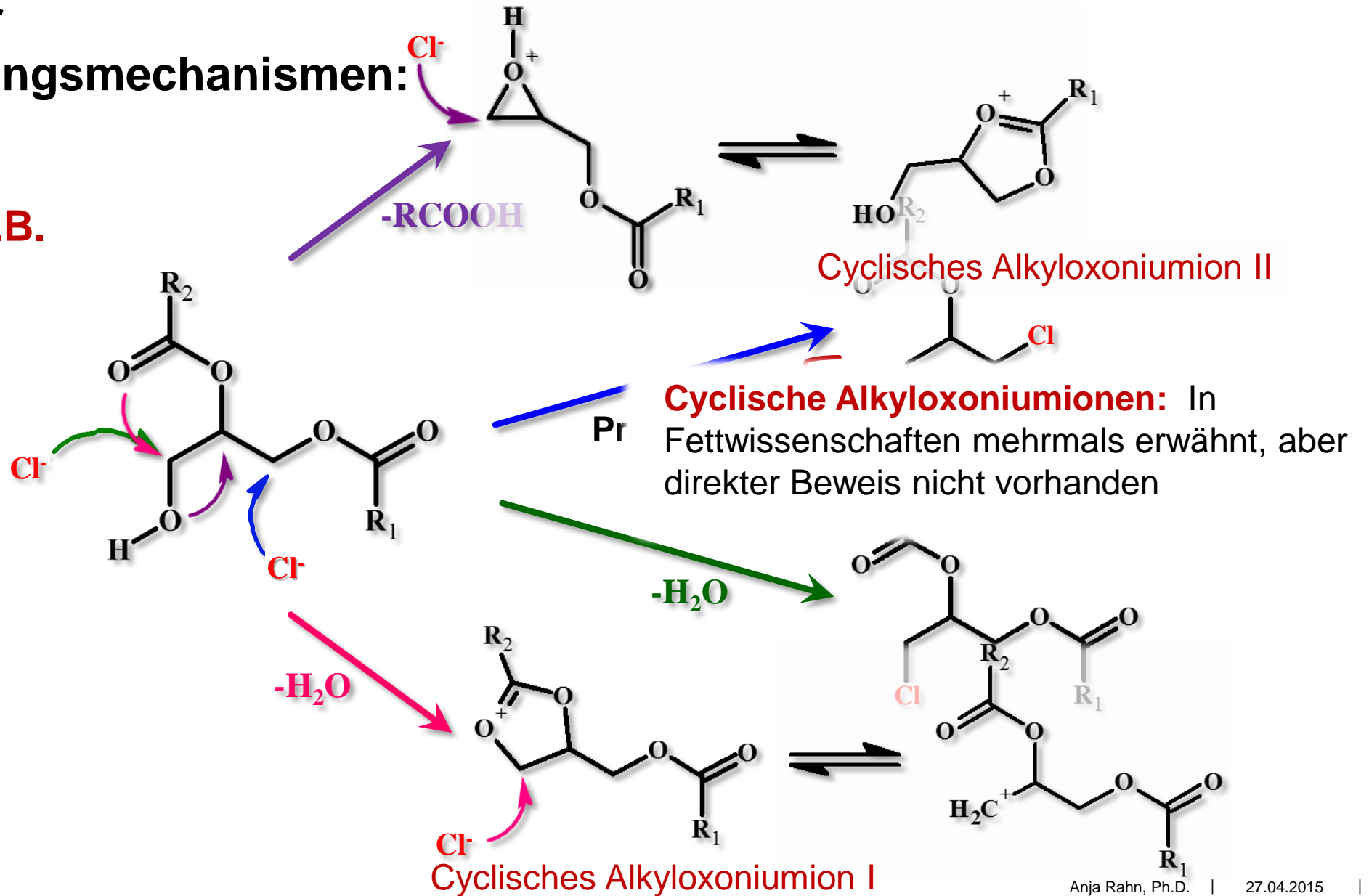
Ziel des HPE Prozesses ist die Eiweiss-Hydrolyse und die Bildung von wichtigen Aroma- und Geschmacksstoffen.

Deodorisierung dient der Eliminierung von flüchtigen Substanzen (z.B. Fettsäuren) und Farbstoffen (z.B. β-Karotin).

# 3-MCPD Ester

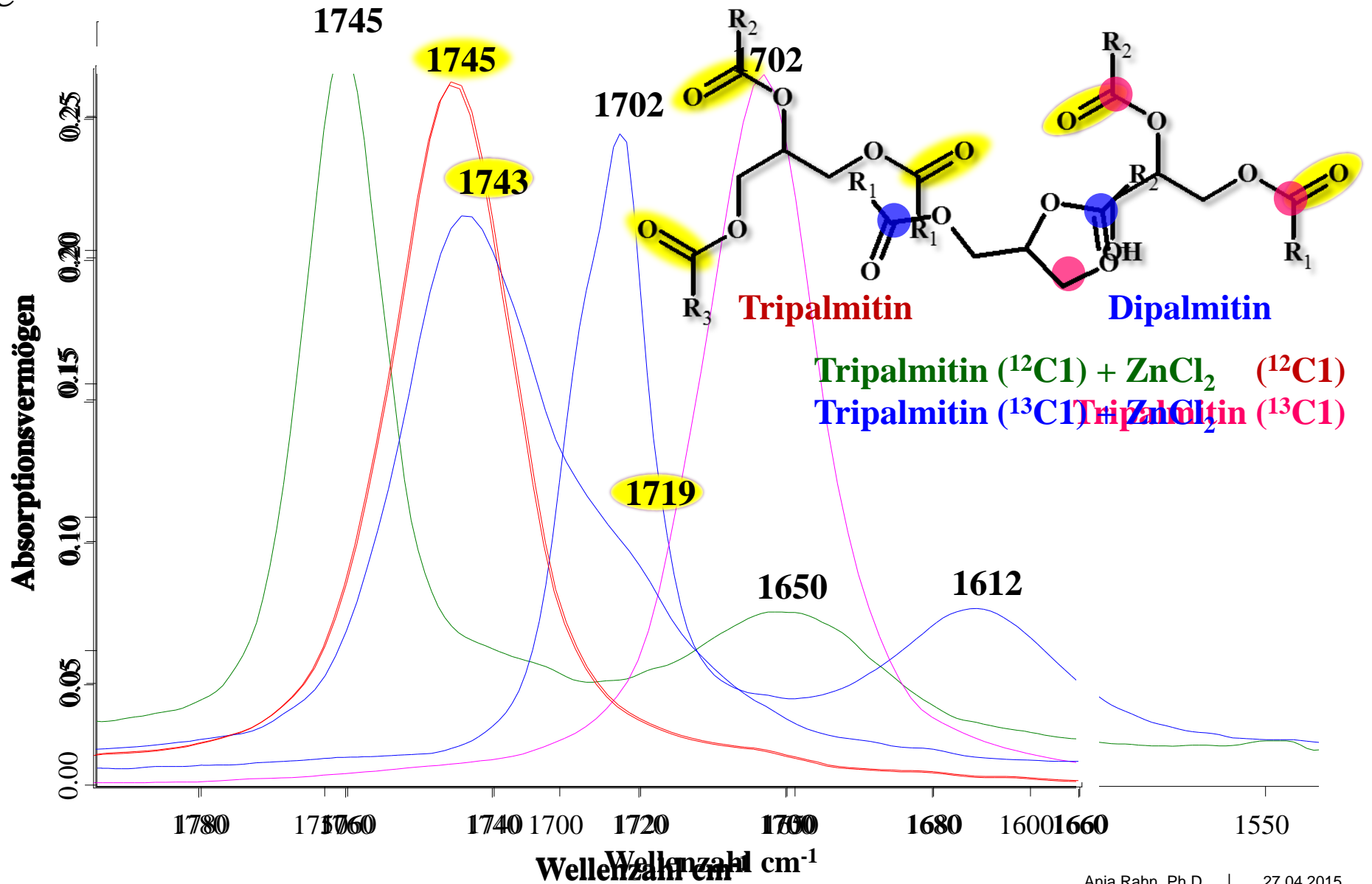
## 4 Mögliche Bildungsmechanismen:

z.B.

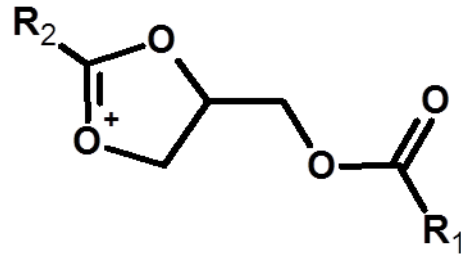




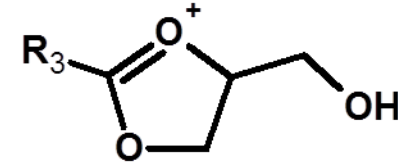
Temperatur: 100°C



Was für eine Bedeutung hat dieses Zwischenprodukt?

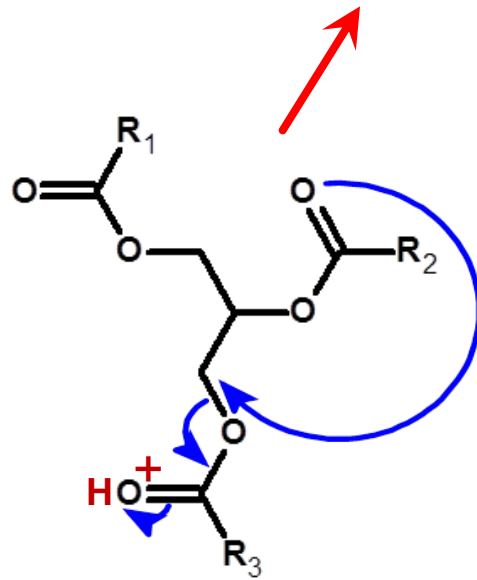


Cyclisches Alkyloxoniumion I

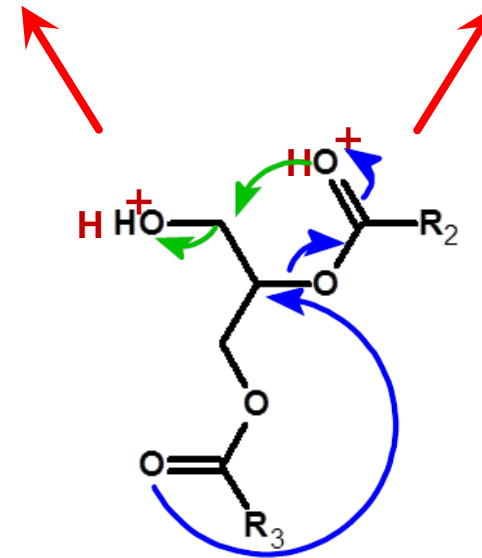


Cyclisches Alkyloxoniumion II

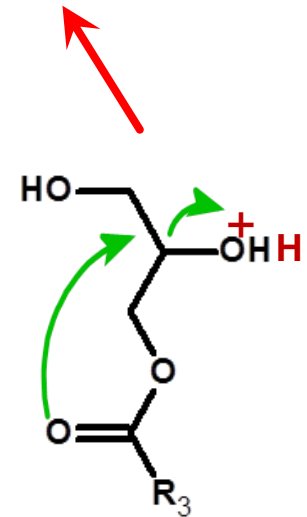
1. Bildung durch verschiedene Vorläufersubstanzen



TAG

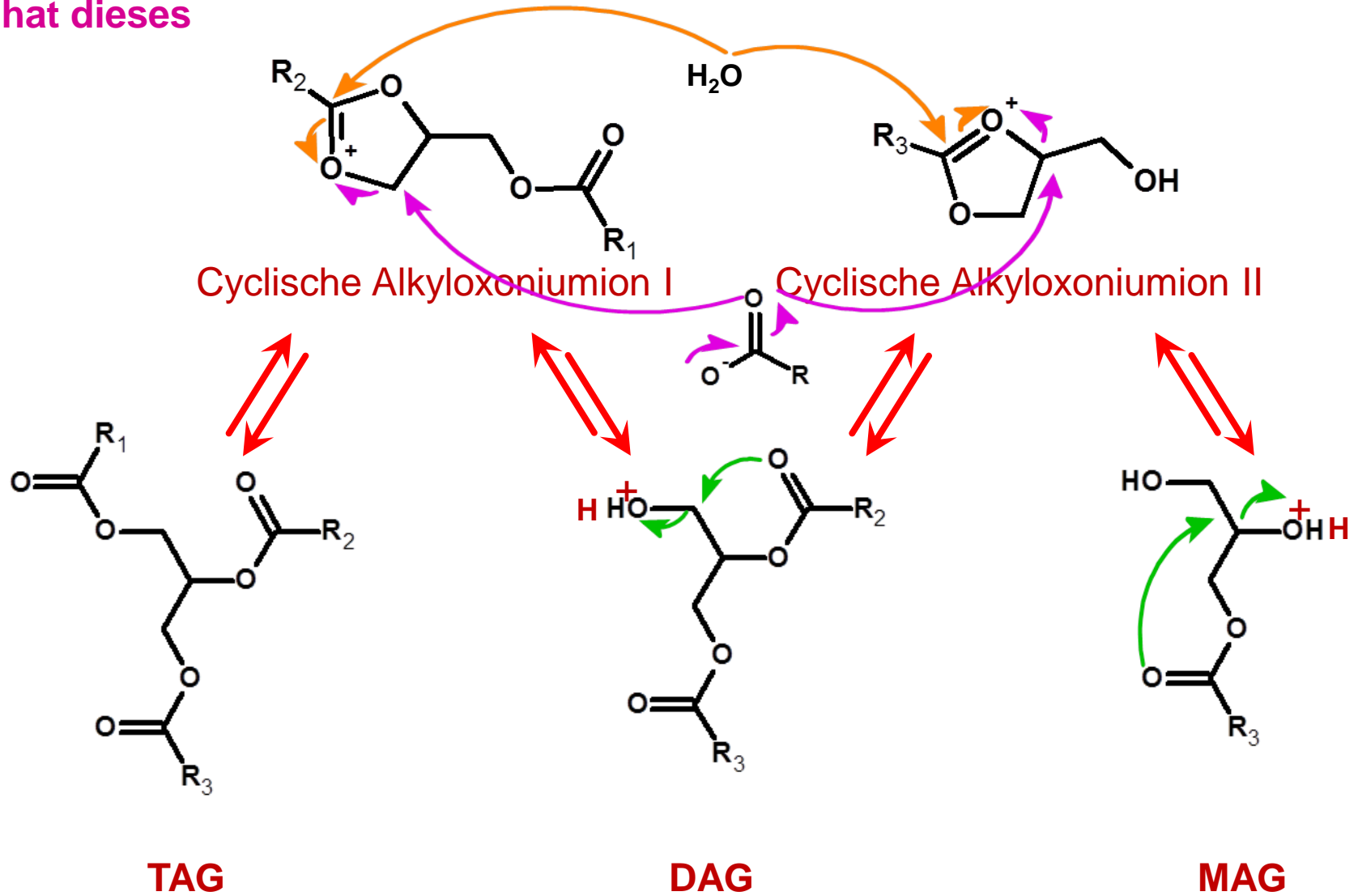


DAG



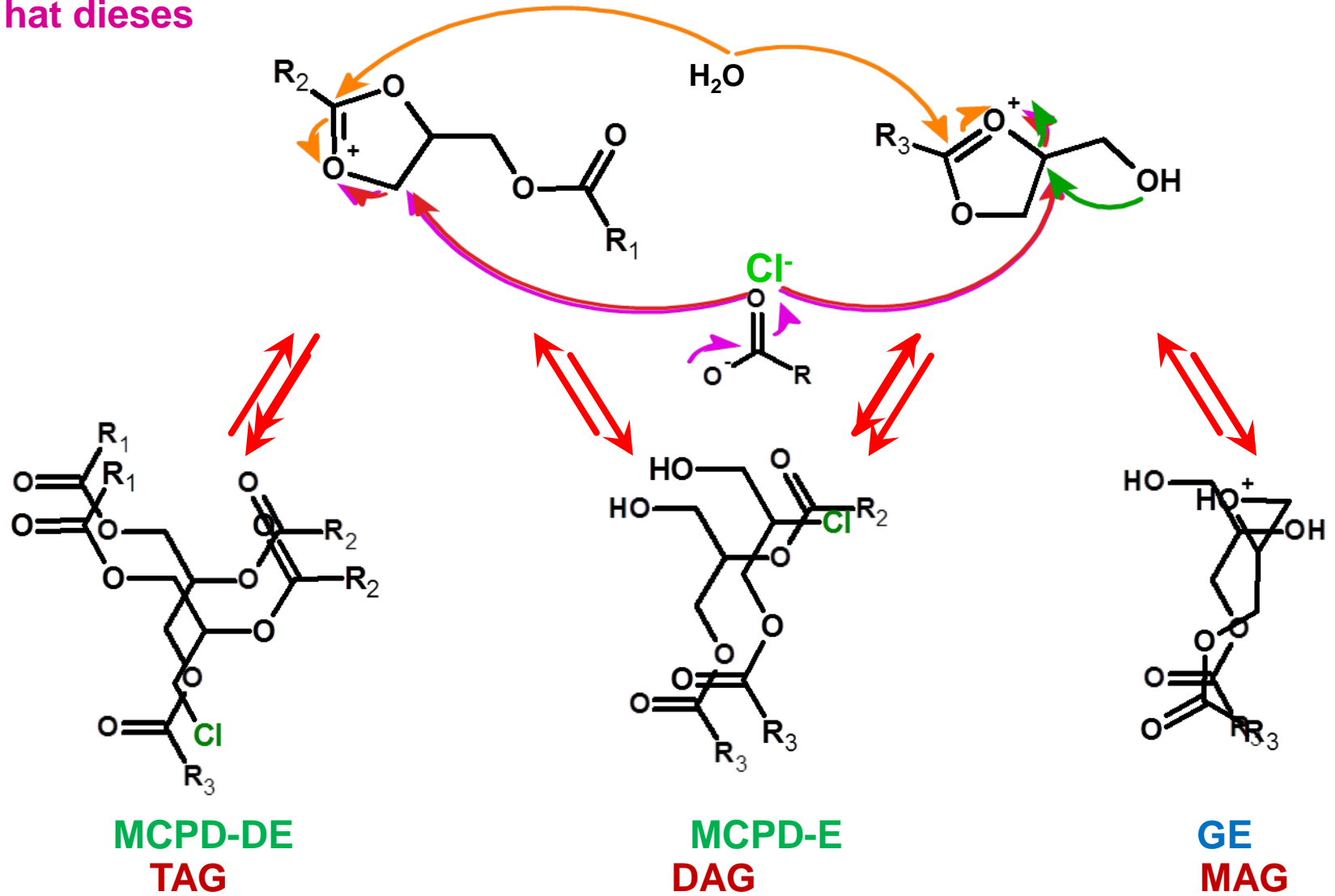
MAG

Was für eine Bedeutung hat dieses Zwischenprodukt?



2. Die Bildung der Produkte über verschiedene Vorlaufsubstanzen

Was für ein Bedeutung hat dieses Zwischenprodukt?

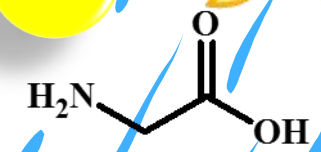
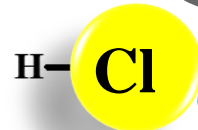


2. Erklärt alle Produkte

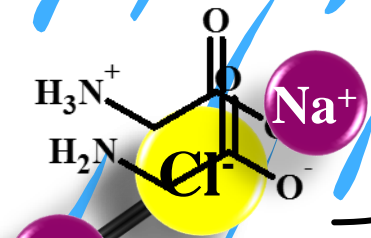
## 3-MCPD in anderen Lebensmitteln

| Produkt                           | Vorlaufsubstanzen   |                      | Lösungsmittel | Temperatur (°C) und<br>Zeit (Std) Kombination | pH       |
|-----------------------------------|---|----------------------|---------------|---|----------|
|                                   | Chlorid   | Lipide               |               |   |          |
| Hydrolisiertes<br>Pflanzeneiweiss | HCl   | Neutral und<br>polar | Protisch      | 50-135°C, >20 Std.                            | sauer    |
| Speiseöl                          | <ul style="list-style-type: none"> <li>Anorganische Salze (FeCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, und CaCl<sub>2</sub>,)</li> <li>Chlorierte organische Moleküle, ähnlich in der Struktur zu Phytosphingosine</li> </ul> | Neutral              | Aprotisch     | 240-260°C, 0.5-2Std.                          | sauer    |
| Andere<br>Lebensmittel            | <b>NaCl ?</b>   | <b>?</b>             | <b>?</b>      | Erhitzung                                     | <b>?</b> |

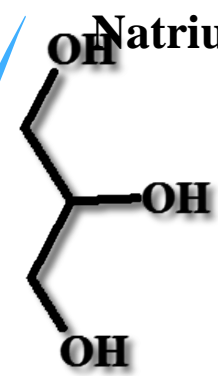
# Natriumchlorid: Chlorierung Potenzial



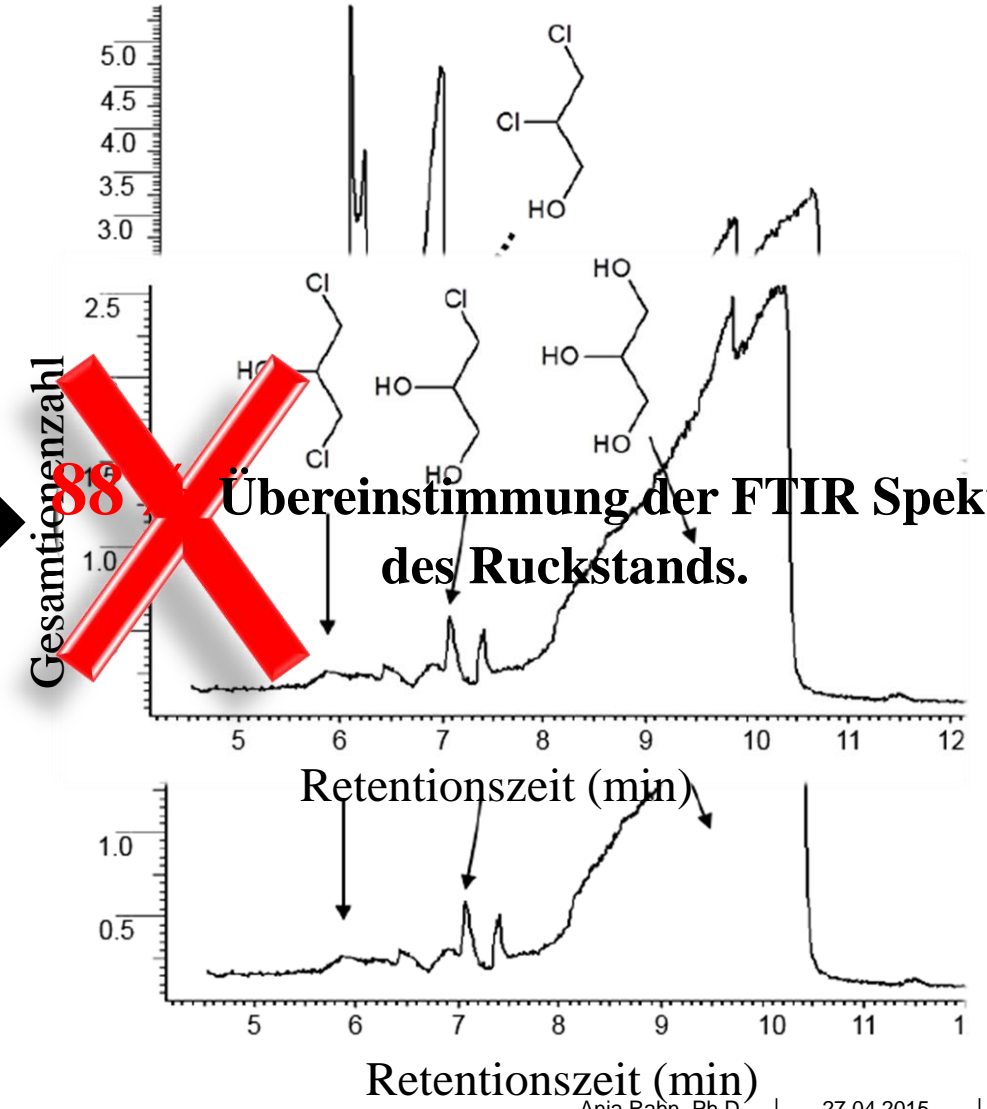
(1:1) Glycin hydrochlorid



100°C  
für 1 Stunde



(2:1) Glycin  
+  
Natriumchlorid



## 3-MCPD- und Glycidolester in der Zukunft

- Cyclische Alkyloxoniumionen werden schon bei geringerer Hitze gebildet als für die Generierung von Chlorid-Ionen erforderlich ist, was darauf hinweist, dass Chlorid nur eines von mehreren Nucleophilen ist, welches mit diesem Zwischenprodukt reagieren kann.
  - Diese anderen Reaktionen können nützliche Informationen über die Minimierung von 3-MCPD- und Glycidolestern in Lebensmitteln ergeben.
- Wenn Natriumchlorid für die Reaktion die verantwortliche Chlor-Hauptquelle ist, dann ist die Aktivierung des Salzes ein wichtiger Schritt in der Erzeugung von 3-MCPD- und Glycidolestern.

# Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

