



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

Anja Rahn, Ph.D.

20 April, 2015

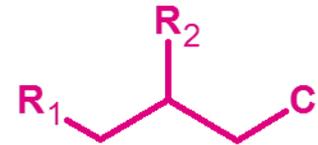
# Strukturen von 3-MCPD und Glycidolestern

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

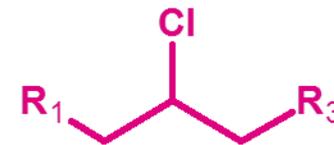


### 3-MCPD

- 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

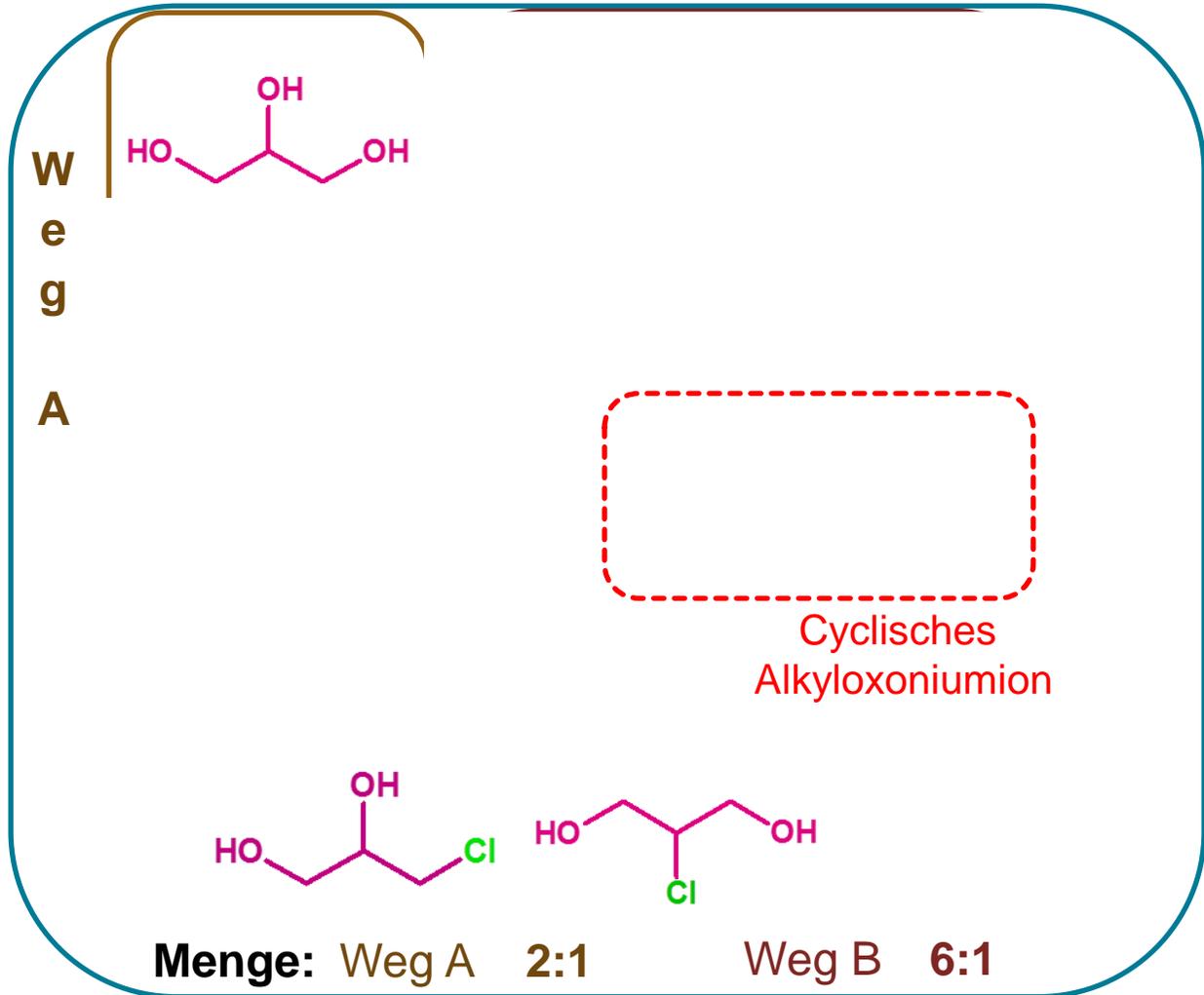
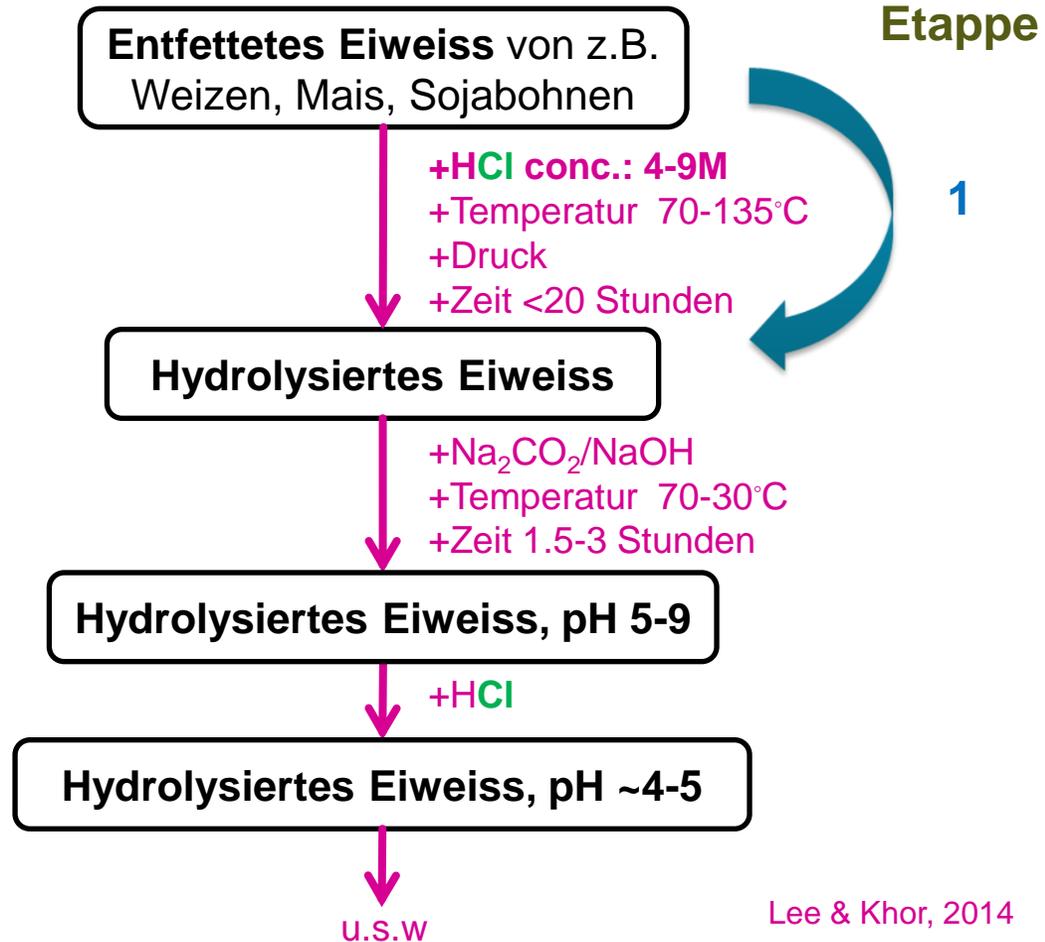
R=Kohlenwasserstoffketten

IARC, 2012



# Wahrnehmung von 3-MCPD als ein Problem in Lebensmitteln

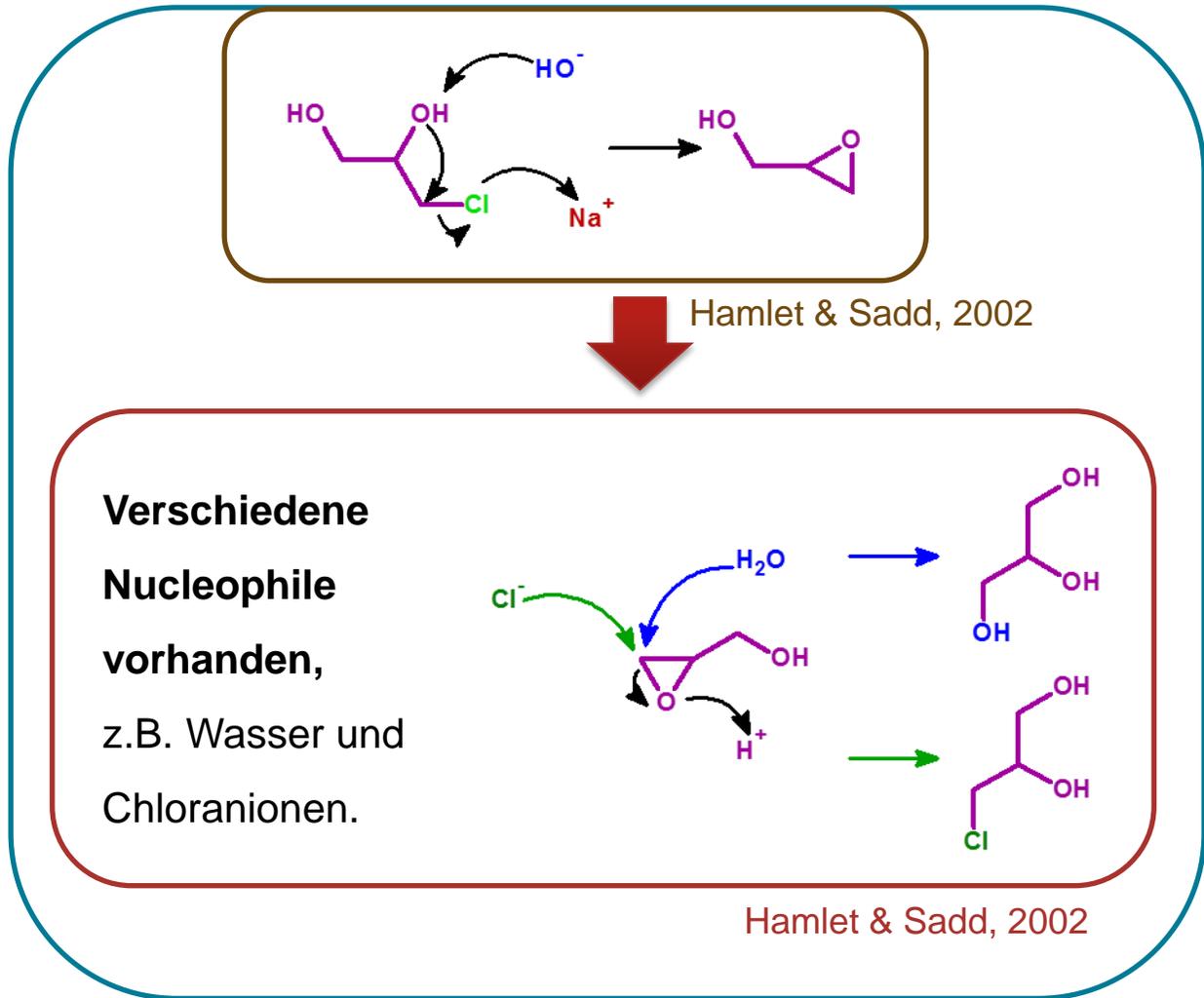
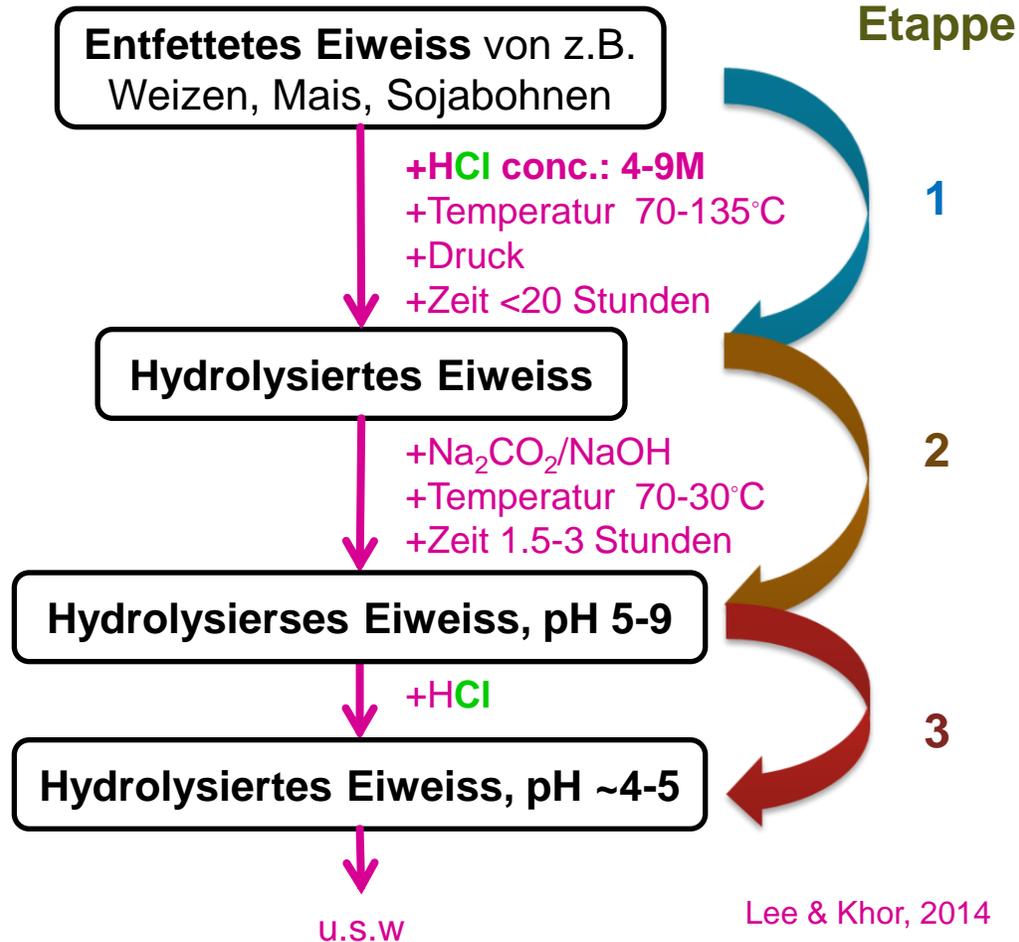
## Hydrolysiertes Pflanzeneiweiss (HPE)



Collier et al., 1991

# Wahrnehmung von 3-MCPD als ein Problem in Lebensmitteln

## Hydrolysiertes Pflanzeneiweiss (HPE)



# Erster Lösungsansatz für 3-MCPD in Lebensmitteln

## Hydrolysiertes Pflanzeneiweiss (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

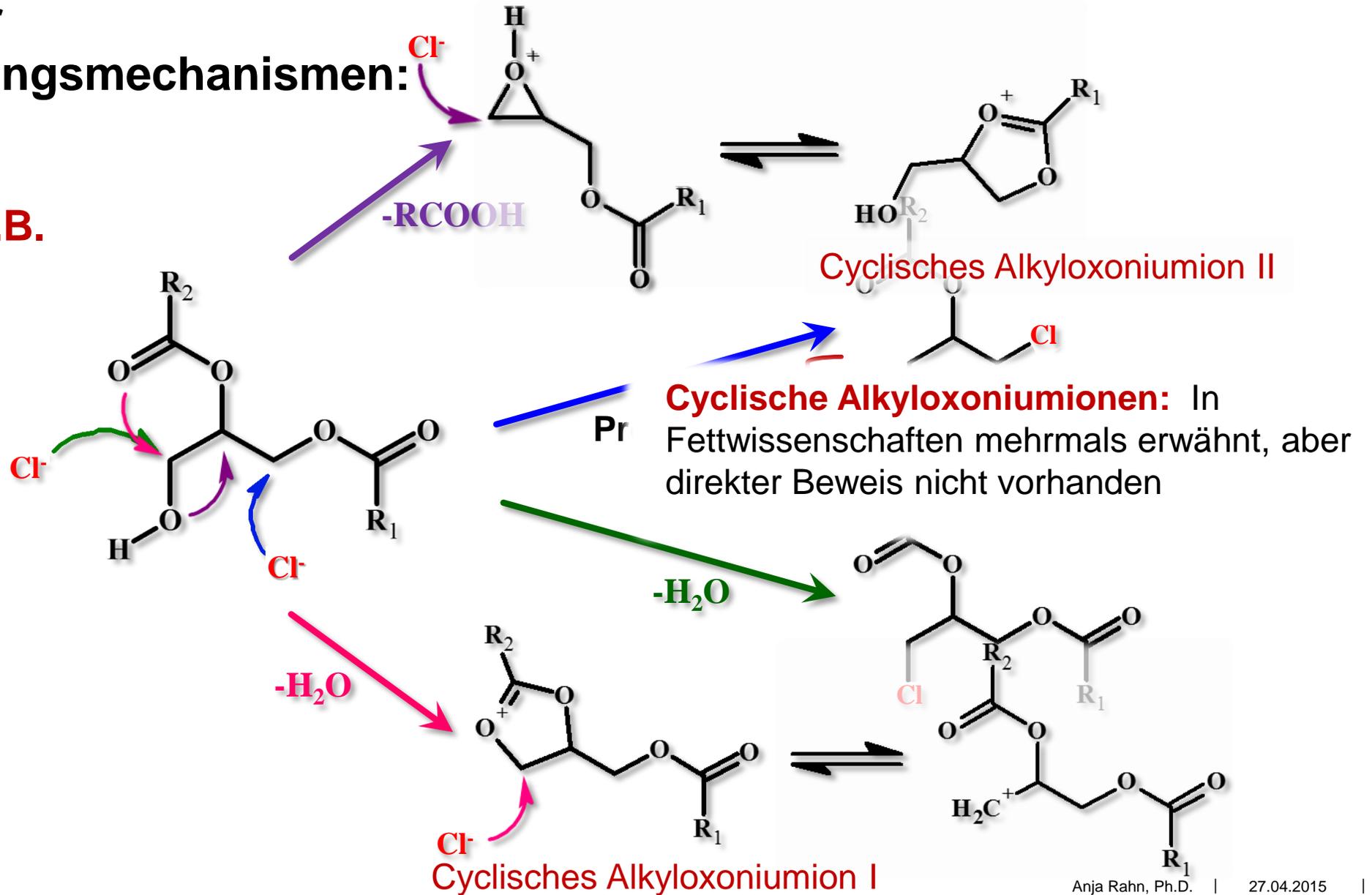
Ziel des HPE Prozesses ist die Eiweiss-Hydrolyse und die Bildung von wichtigen Aroma- und Geschmacksstoffen.

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

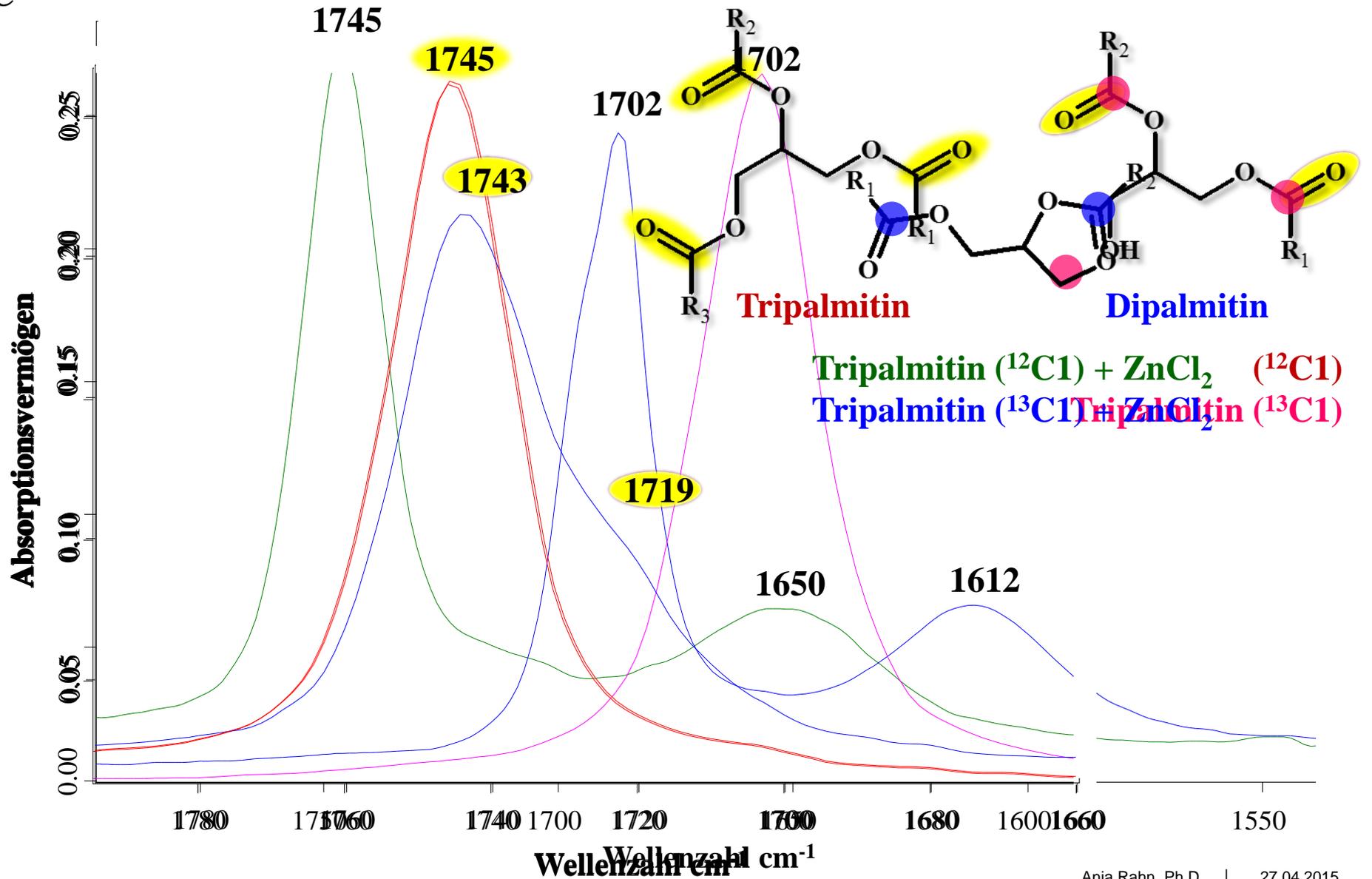
# 3-MCPD Ester

## 4 Mögliche Bildungsmechanismen:

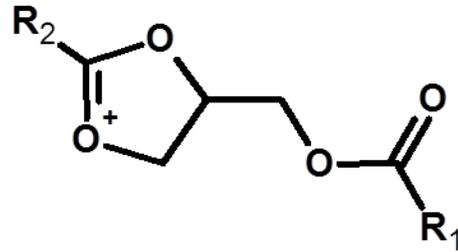
z.B.



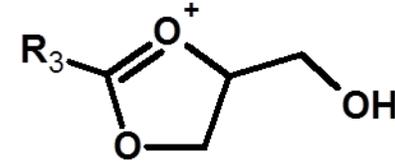
Temperatur: 100°C



Was für eine Bedeutung hat dieses Zwischenprodukt?

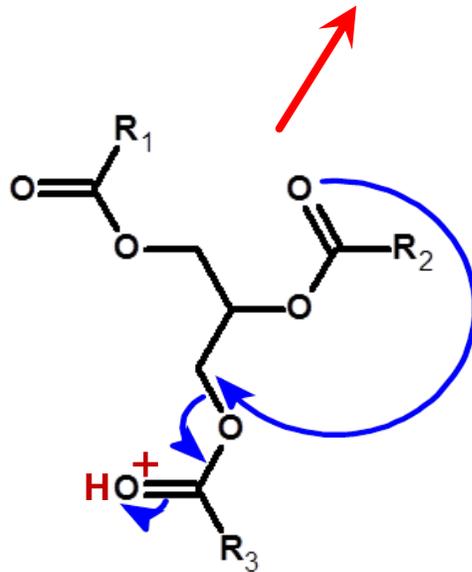


Cyclisches Alkyloxoniumion I

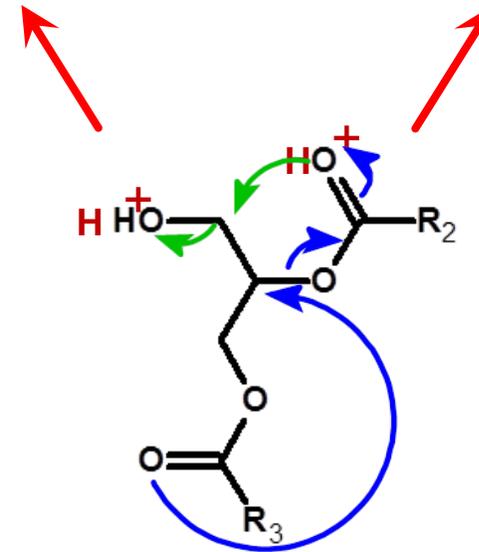


Cyclisches Alkyloxoniumion II

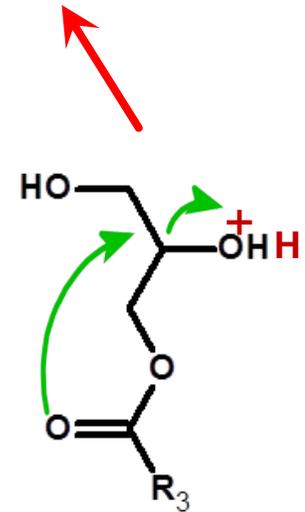
1. Bildung durch verschiedene Vorläufersubstanzen



TAG

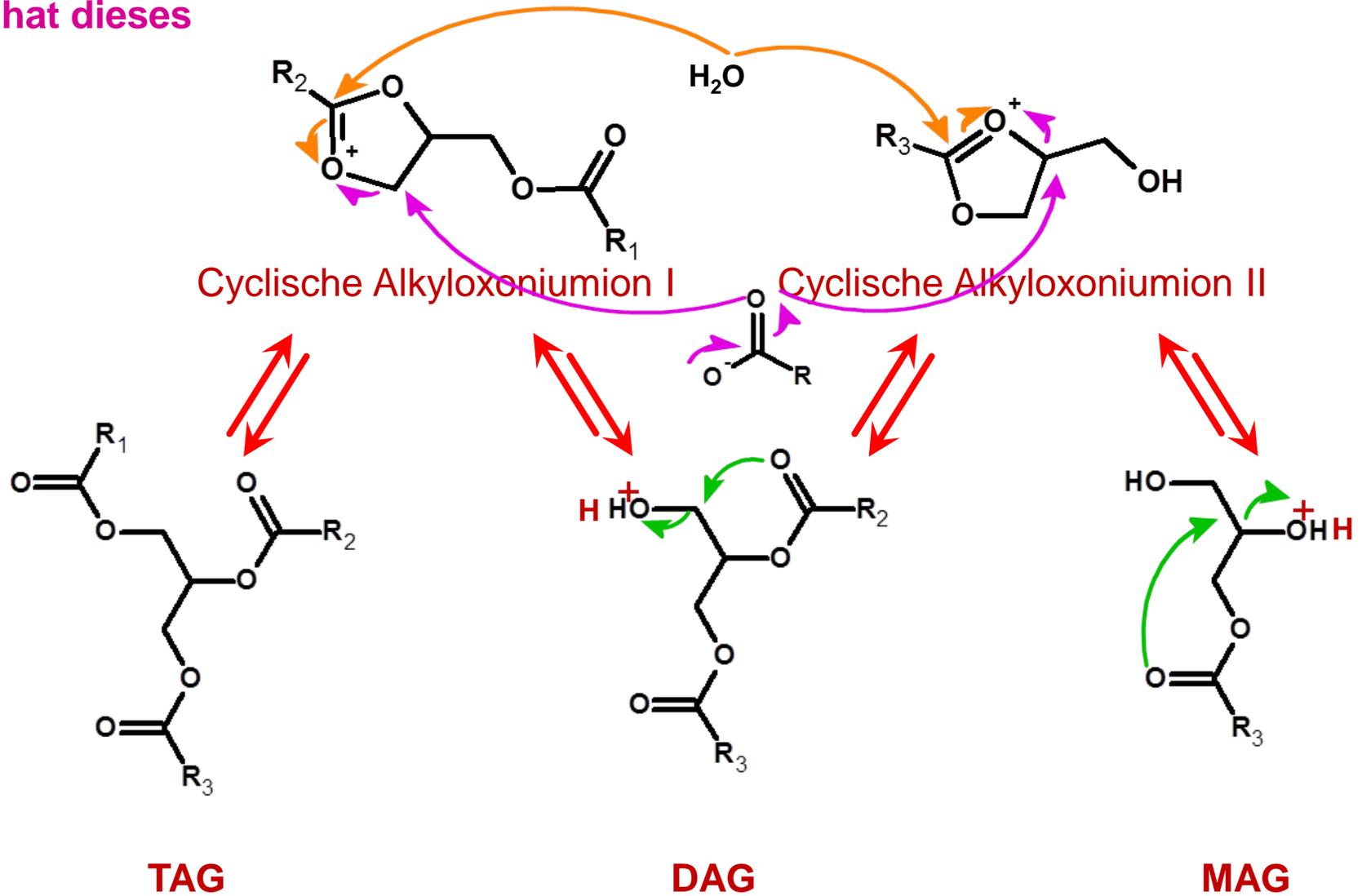


DAG



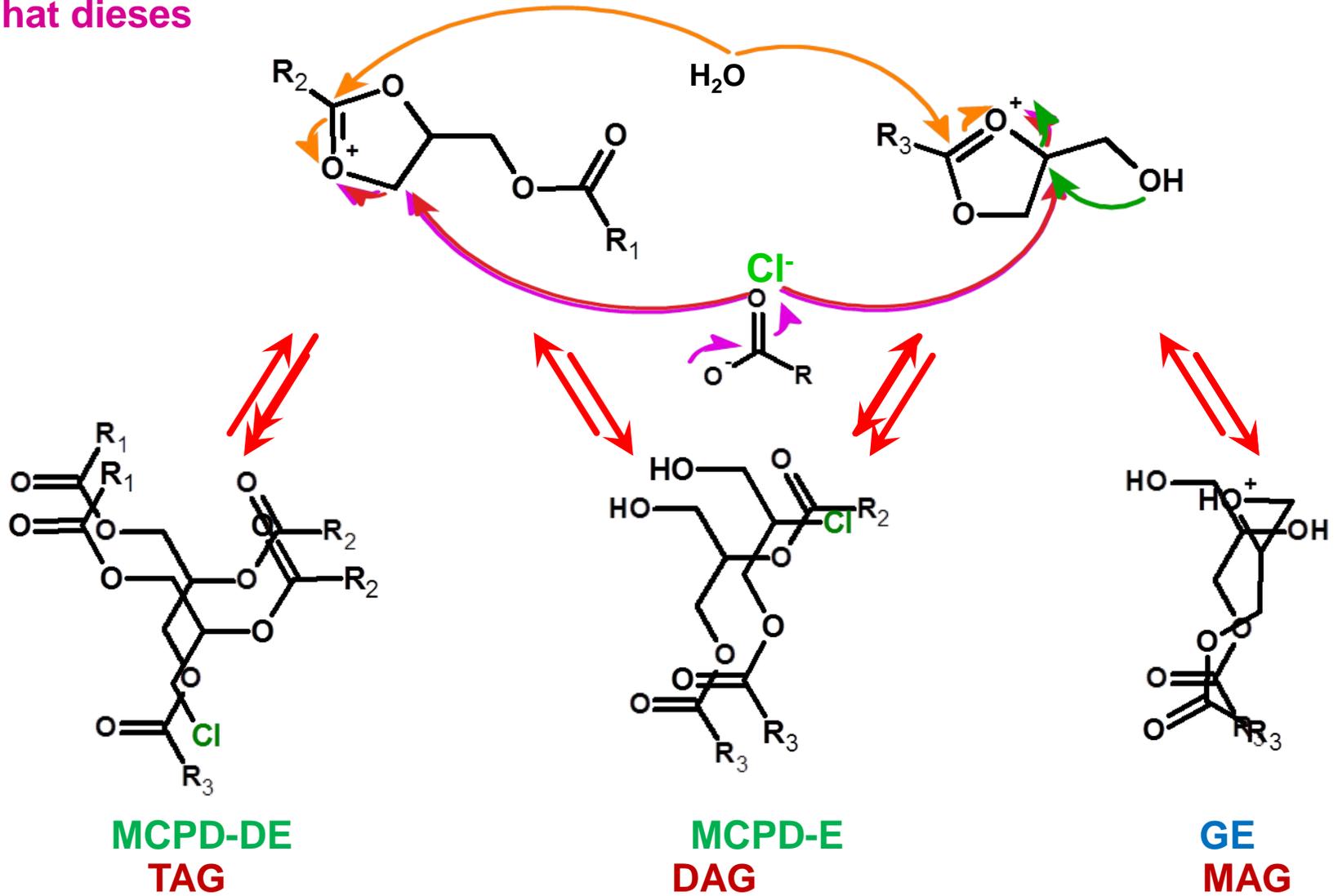
MAG

Was für eine Bedeutung hat dieses Zwischenprodukt?



2. Die Bildung der Produkte über verschiedene Vorlaufsubstanzen

Was für ein Bedeutung hat dieses Zwischenprodukt?

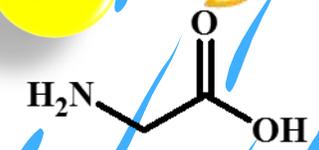


2. Erklärt alle Produkte

## 3-MCPD in anderen Lebensmitteln

Produkt	Vorlaufsubstanzen		Lösungsmittel	Temperatur (°C) und Zeit (Std) 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, 0.5-2Std.	sauer
Andere Lebensmittel	<b>NaCl ?</b>	<b>?</b>	<b>?</b>	Erhitzung	<b>?</b>

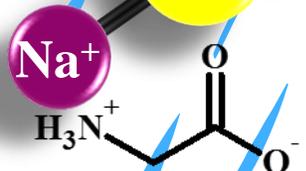
# Natriumchlorid: Chlorierung Potenzial



(1:1) Glycin hydrochlorid



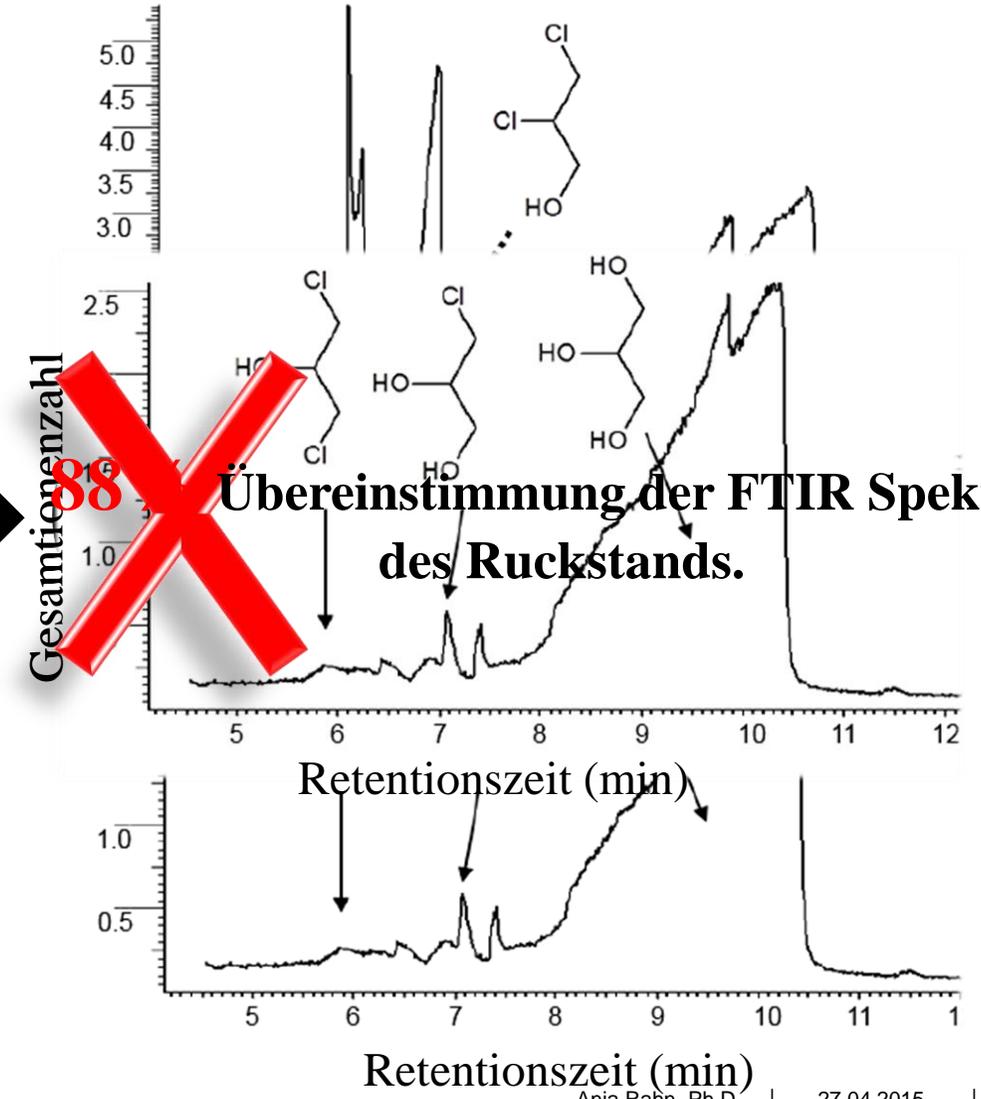
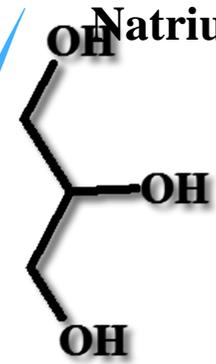
Natriumglycinat



(2:1) Glycin

+ Natriumchlorid

100°C  
für 1 Stunde



Übereinstimmung der FTIR Spektren  
des Rückstands.

## 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!

