

Entfernung von Glycidyl- Fettsäureestern nach der Raffination

Dr. Knut Franke, Dr. Ulf Strijowski
Deutsches Institut für Lebensmitteltechnik e. V. (DIL)
Quakenbrück

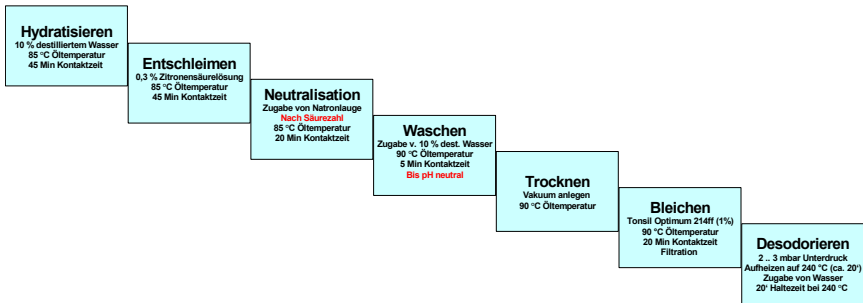
Ausgangssituation: Ansatzpunkte für Reduzierungen

- **Rohmaterial**
 - Ölfrüchte werden am anderen Ende der Welt angebaut
 - Zahlreiche Einflussfaktoren (Klima, Boden, Düngung, etc.)
- **Raffination**
 - Etablierter Prozess mit genau definierten Variablen
 - Keine Einzelparameterabhängigkeit
 - Stoffströme
- **Nachbehandlung**
 - Zusätzlicher Prozessschritt
 - Zusätzliche Kosten
 - Vermutlich nur für ausgewählte Anwendungen

Ausgangssituation: Warum nachträgliche Reduzierung?

Vorprojekt zu Bildung von 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen bei der Raffination von Pflanzenölen (12/2007 bis 03/2008) (gefördert durch das Land NS)

Analyse der Stufenproben aus Laborversuchen der chemischen Raffination eines Rapsöls und eines Palmöls



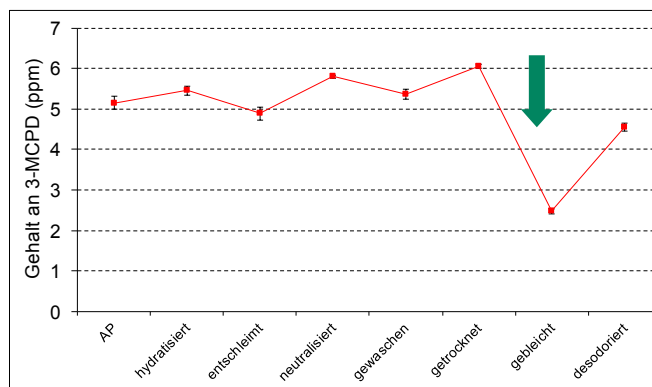
Franke et al., LWT 2009

Abschlussveranstaltung zum Projekt: „Untersuchungen zur Bildung von 3-MCPD-Fettsäureestern in Pflanzenölen und Entwicklung von Strategien zu deren Minimierung“ am 21.11.2011 in Berlin

3

Ausgangssituation: Warum nachträgliche Reduzierung?

Gehalte an 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen in einem bereits vorraffiniertem Palmöl nach unterschiedlichen Stufen der chemischen Raffination



Franke et al., LWT 2009

Abschlussveranstaltung zum Projekt: „Untersuchungen zur Bildung von 3-MCPD-Fettsäureestern in Pflanzenölen und Entwicklung von Strategien zu deren Minimierung“ am 21.11.2011 in Berlin

4

Wie ist die nachträgliche Reduzierung realisierbar?

- Behandlung mit Bleicherde führt zu sensorischer Beeinträchtigung
Zweite Desodorierung wird notwendig, bei der eine Neubildung der 3-MCPD-Fettsäureester erfolgt
- Arbeitshypothesen:
 - a) 3-MCPD-Fettsäureester und verwandte Verbindungen unterscheiden sich in ihrer Polarität und können durch Adsorption entfernt werden
 - > Chlorierte Substanzen lassen sich aus lipophilen Kunststoffen durch Adsorption trennen (Uddin et al. 1999, Kida et al. 2008)
 - b) Es erfolgt eine Reaktion an der Oberfläche, die zur Umwandlung in andere Substanzen (Mono-/Diacylglyceride?) führt
 - > Chlorverbindungen und Glycidole sind reaktiver als Acylglyceride
 - c) Wirkung der Adsorptionsmittel hängt von deren Oberflächeneigenschaften ab

Eingesetzte Adsorptionsmaterialien (Auswahl)

Kürzel	Typ	Herstellerangaben
AMS1	amorphes Magnesiumsilikat	> 97 %
AMS2	amorphes Magnesiumsilikat	> 70 %
AMS3	amorphes Magnesiumsilikat	> 40 %
Z1	Zeolith	< 20 % Wasser (getrocknet)
Z2	Zeolith	< 1 % Wasser (calciniert)
SO	Siliziumdioxid	> 99.9 %
SAS	Natriumalumosilikat	Perlite mit Zitronensäure
SCS	Synthetisches Calciumsilikat	47 % Siliziumdioxid 28 % Calciumoxid
SMS	Synthetisches Magnesiumsilikat	65 % Siliziumdioxid 15 % Magnesiumoxid

Vorgehensweise bei der Behandlung des Palmöls

Ausgangsmaterial: Palmöl (raffiniert)

- Erhitzen von 180 g Palmöl auf 80 °C
- Zugabe von 20 g Adsorptionsmaterial
- 30 min rühren (Magnetrührer mit Heizplatte)
- Entfernen des Adsorptionsmaterials durch Zentrifugation (15 min, 2500 g)
- Analyse des abgetrennten Palmöls



Analytische Charakterisierung des Öls

- Säurezahl
- Peroxidzahl, Anisidinzahl
- Mono- und Diacylglyceride (HPLC)
- Polare Bestandteile (gravimetrisch)
- “3-MCPD-Fettsäureester“
 - DGF Methode A (3-MCPD-Fettsäureester und verwandte Verbindungen)
 - DGF Methode B (3-MCPD-Fettsäureester)
- Farbänderung

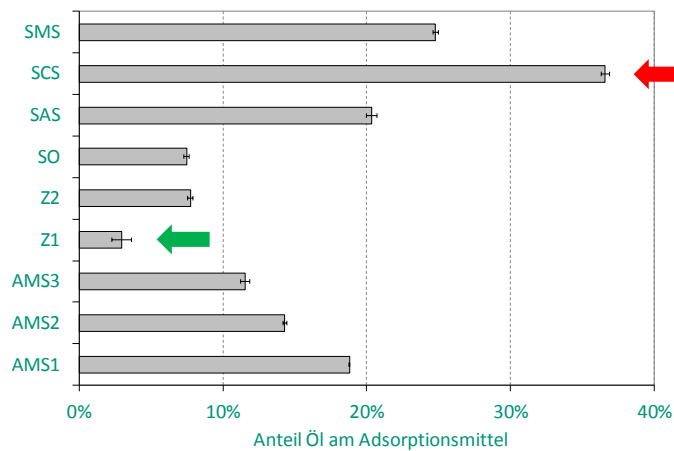
$$\Delta E = \sqrt{(L_0^* - L^*)^2 + (a_0^* - a^*)^2 + (b_0^* - b^*)^2}$$

Eigenschaften des unbehandelten Palmöls

• Farbe:	$L_0^* = 60.3$	0.54
	$a_0^* = -3.7$	0.08
	$b_0^* = 29.2$	0.81
• Säurezahl:	0.12	0.01 mg KOH / g Fett
• Peroxidzahl:	1.49	0.46
• Anisidinzahl:	1.82	0.04
• Mono-/Diacylglyceride:	8.85	0.05 g / 100 g
• Polare Bestandteile :	9.41	0.22 g / 100 g
• „3-MCPD-Fettsäureester“	Summe:	6.59 0.19 ppm
	nur 3-MCPD:	4.38 0.36 ppm

Ergebnisse der Behandlung: Immobilisierung des Öls am AM

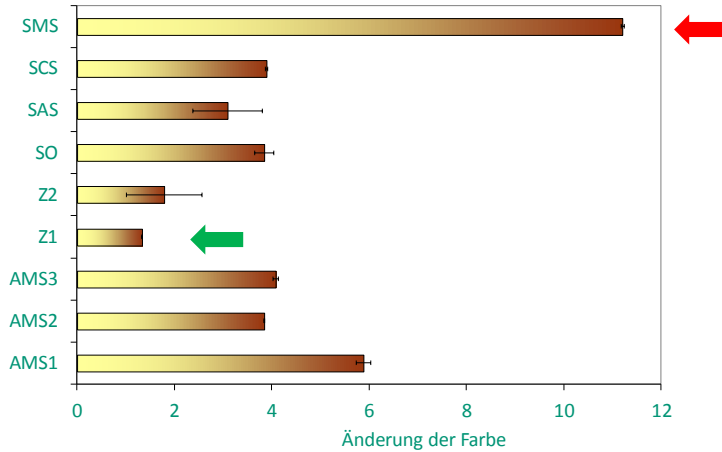
Anteil an Öl, der nach der Zentrifugation am Adsorptionsmittel haftete, bezogen auf die Anfangsmenge des Öls



Ergebnisse der Behandlung: Farbänderung

Änderung der Farbe des Palmöls durch die Behandlung mit den unterschiedlichen Adsorptionsmitteln

$$\Delta = \sqrt{(L_0^* - L^*)^2 + a_0^* (a_0^* - a^*)^2 + b_0^* (b_0^* - b^*)^2}$$

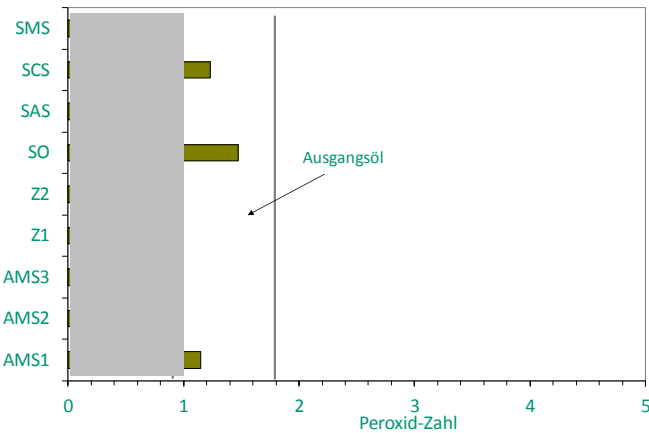


Abschlussveranstaltung zum Projekt: „Untersuchungen zur Bildung von 3-MCPD-Fettsäureestern in Pflanzenölen und Entwicklung von Strategien zu deren Minimierung“ am 21.11.2011 in Berlin

11

Ergebnisse der Behandlung: Peroxidzahl

Peroxidzahl der mit unterschiedlichen Adsorptionsmitteln behandelten Öle

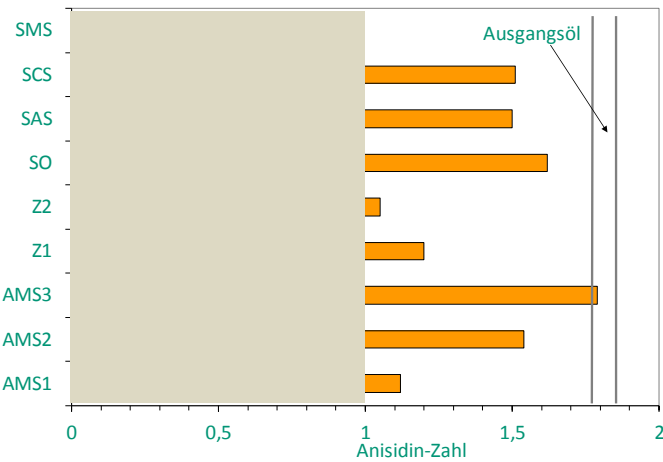


Abschlussveranstaltung zum Projekt: „Untersuchungen zur Bildung von 3-MCPD-Fettsäureestern in Pflanzenölen und Entwicklung von Strategien zu deren Minimierung“ am 21.11.2011 in Berlin

12

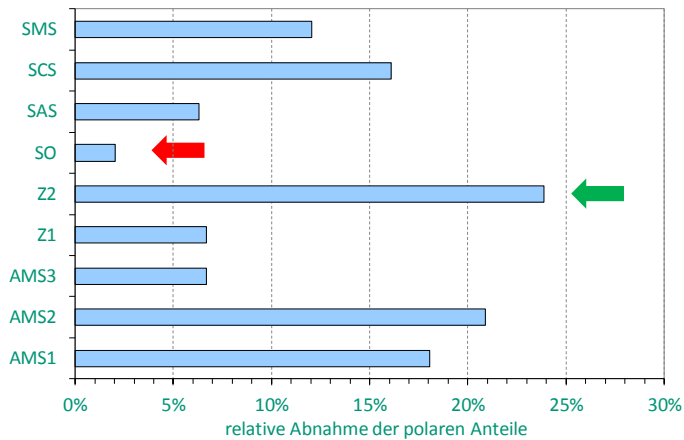
Ergebnisse der Behandlung: Anisidinzahl

Anisidinzahl des mit unterschiedlichen Adsorptionsmitteln behandelten Öls



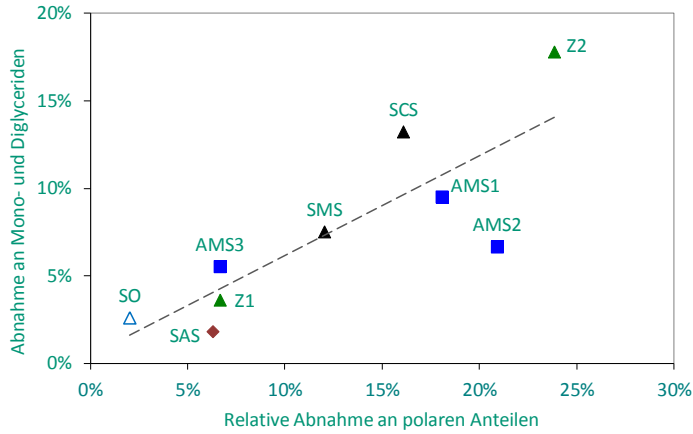
Ergebnisse der Behandlung: Polare Anteile

Reduzierung der polaren Anteile im behandelten Palmöl bezogen auf die Menge im unbehandeltem Öl (9,41 g/100g)



Ergebnisse der Behandlung: Polare Anteile & Mono/Diglyceride

Reduzierungswirkung der Adsorptionsmaterialien für Mono- und Diglyceride dargestellt über der polare Anteile

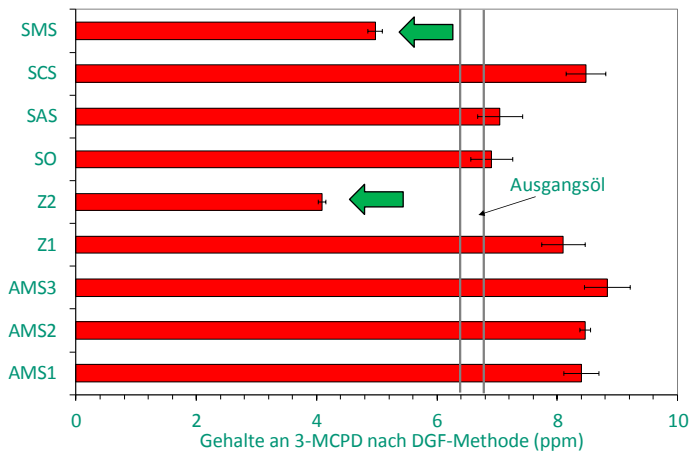


Abschlussveranstaltung zum Projekt: „Untersuchungen zur Bildung von 3-MCPD-Fettsäureestern in Pflanzenölen und Entwicklung von Strategien zu deren Minimierung“ am 21.11.2011 in Berlin

15

Ergebnisse der Behandlung: Gehalt an 3-MCPD (DGF-Methode)

Gehalte an 3-MCPD und verwandten Verbindungen (DGF-Methode A) in den behandelten Palmölen

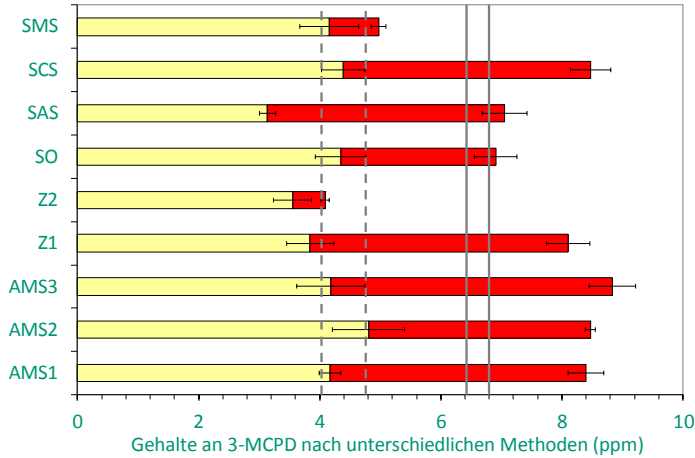


Abschlussveranstaltung zum Projekt: „Untersuchungen zur Bildung von 3-MCPD-Fettsäureestern in Pflanzenölen und Entwicklung von Strategien zu deren Minimierung“ am 21.11.2011 in Berlin

16

Ergebnisse der Behandlung: 3-MCPD (beide Methoden)

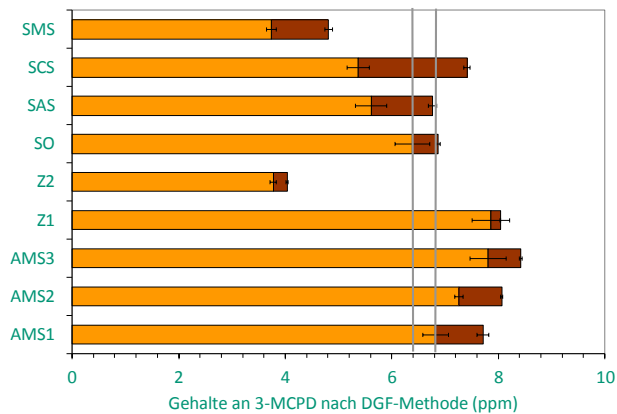
Gehalte an 3-MCPD und verwandten Verbindungen in den behandelten Palmölen bestimmt mit Methode B (gelb) und Methode A (gelb + rot)



Abschlussveranstaltung zum Projekt: „Untersuchungen zur Bildung von 3-MCPD-Fettsäureestern in Pflanzenölen und Entwicklung von Strategien zu deren Minimierung“ am 21.11.2011 in Berlin

Ergebnisse der Behandlung: 3-MCPD (Bilanz)

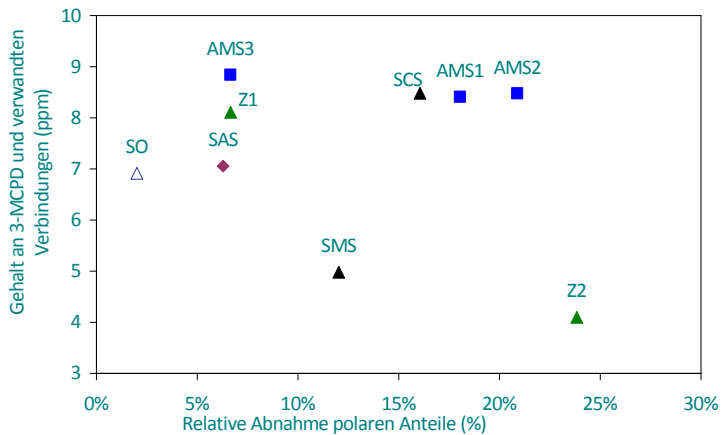
Auf die Ölmenge bezogene Gehalte an 3-MCPD und verwandten Verbindungen in der abzentrifugierten Fraktion des Palmöls (hell) und in der Fraktion, die am Adsorptionsmittel haftete (dunkel)



Abschlussveranstaltung zum Projekt: „Untersuchungen zur Bildung von 3-MCPD-Fettsäureestern in Pflanzenölen und Entwicklung von Strategien zu deren Minimierung“ am 21.11.2011 in Berlin

Ergebnisse der Behandlung: 3-MCPD und polare Anteile

Gehalte an 3-MCPD und verwandten Verbindungen in den behandelten Palmölen in Abhängigkeit von der Reduktion der polaren Anteile durch das Adsorptionsmittel



Abschlussveranstaltung zum Projekt: „Untersuchungen zur Bildung von 3-MCPD-Fettsäureestern in Pflanzenölen und Entwicklung von Strategien zu deren Minimierung“ am 21.11.2011 in Berlin

19

Variation der Behandlungsbedingungen: Einstellungen

Verwendete Materialien:

- Z2 Zeolith (calc. mit < 1 % Wasser)
- SMS Synthetisches Magnesiumsilikat
- AMS2 Amorphes Magnesiumsilikat (Negativkontrolle)

Varierte Parameter:

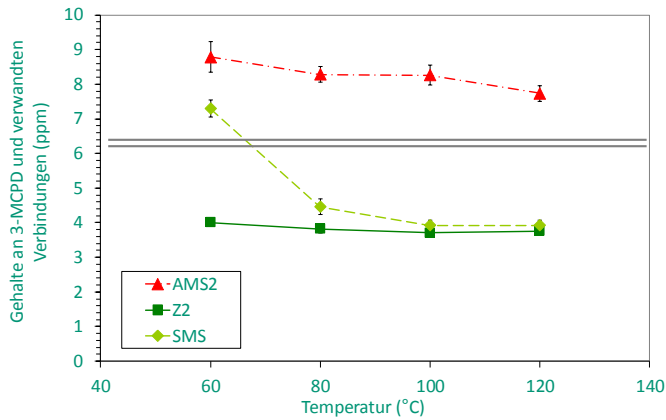
- Temperatur: 60 80 100 120 C
- Verhältnis AM/Öl: 0.1 0.05 0.025 0.01
- Behandlungsdauer: 1 5 10 15 30 60 120 min

Abschlussveranstaltung zum Projekt: „Untersuchungen zur Bildung von 3-MCPD-Fettsäureestern in Pflanzenölen und Entwicklung von Strategien zu deren Minimierung“ am 21.11.2011 in Berlin

20

Variation der Behandlungsbedingungen: Temperatur

Gehalte an 3-MCPD und verwandten Verbindungen in den bei unterschiedlichen Temperaturen behandelten Palmölen (10 % AM, 30 min)

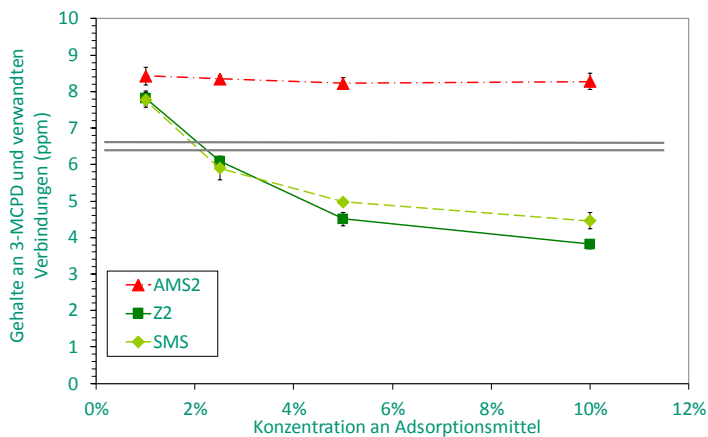


Abschlussveranstaltung zum Projekt: „Untersuchungen zur Bildung von 3-MCPD-Fettsäureestern in Pflanzenölen und Entwicklung von Strategien zu deren Minimierung“ am 21.11.2011 in Berlin

21

Variation der Behandlungsbedingungen: Menge an AM

Gehalte an 3-MCPD und verwandten Verbindungen in den mit unterschiedlichen Mengen an Adsorptionsmittel behandelten Palmölen (30 min, 80 °C)

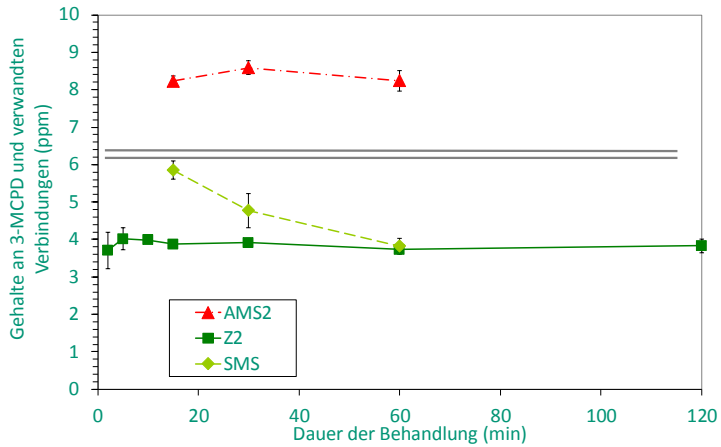


Abschlussveranstaltung zum Projekt: „Untersuchungen zur Bildung von 3-MCPD-Fettsäureestern in Pflanzenölen und Entwicklung von Strategien zu deren Minimierung“ am 21.11.2011 in Berlin

22

Variation der Behandlungsbedingungen: Dauer

Gehalte an 3-MCPD und verwandten Verbindungen in den mit unterschiedlichen Zeiten behandelten Palmölen (10 % AM, 80 °C)

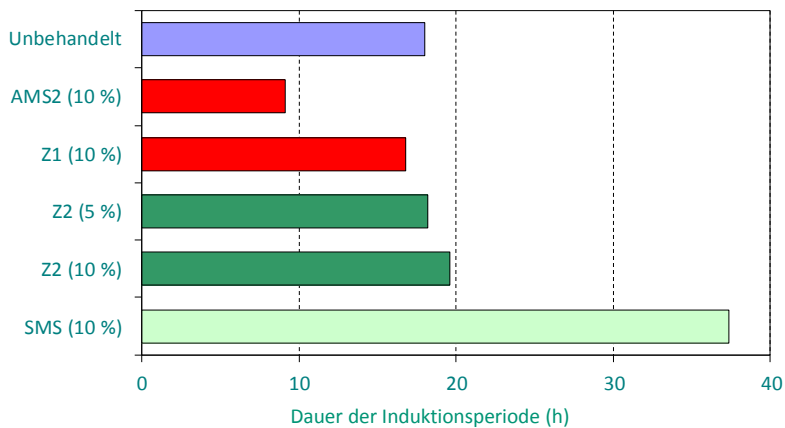


Abschlussveranstaltung zum Projekt: „Untersuchungen zur Bildung von 3-MCPD-Fettsäureestern in Pflanzenölen und Entwicklung von Strategien zu deren Minimierung“ am 21.11.2011 in Berlin

23

Qualität des behandelten Öls: Oxidationsstabilität

Dauer der Induktionsperiode als Maß für die Oxidationsstabilität der mit unterschiedlichen Adsorptionsmitteln behandelten Palmöle

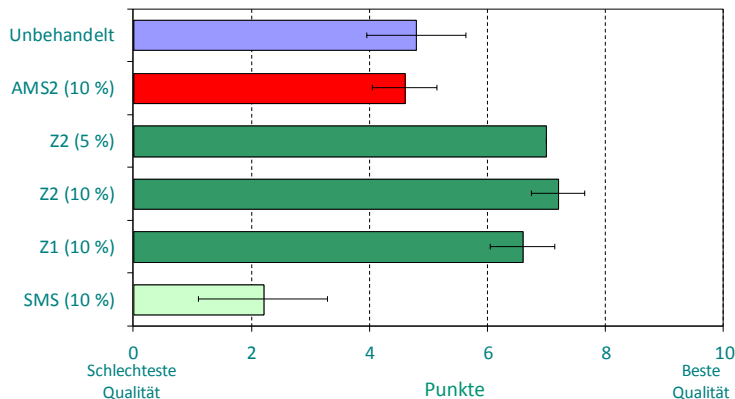


Abschlussveranstaltung zum Projekt: „Untersuchungen zur Bildung von 3-MCPD-Fettsäureestern in Pflanzenölen und Entwicklung von Strategien zu deren Minimierung“ am 21.11.2011 in Berlin

24

Qualität des behandelten Öls: Sensorische Bewertung

Sensorische Bewertung der mit unterschiedlichen Adsorptionsmitteln behandelten Palmöle durch ein Industriepanel

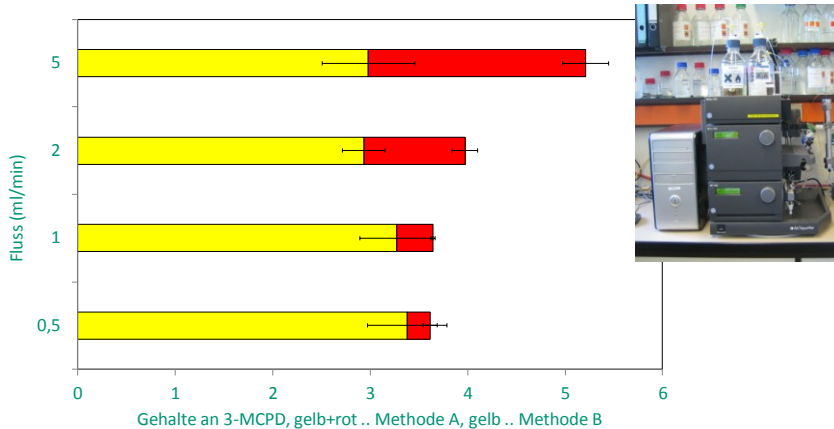


Optimierung der Behandlung: kontinuierliches Verfahren

- Batch-Verfahren hat deutliche Nachteile
- nur bedingt für Ansätze im Technikums- oder Industriemaßstab geeignet
 - Materialverbrauch relativ hoch (mind. 5 % bezogen auf Öl)
 - Rührkessel mit großem Volumen werden benötigt
 - Abtrennung erforderlich (Zentrifugation? Filtration?)
- Entwicklung eines kontinuierlichen Verfahrens (Labormaßstab)
- „Vorbeifließen“ des Öls am Adsorptionsmittel in einer Säule
- Flussraten umgekehrt proportional zu Kontaktzeit
- Bei entsprechenden Anlagen auch im Technikumsmaßstab realisierbar

Kontinuierliches Verfahren: erste Ergebnisse

Gehalte an 3-MCPD und verwandten Verbindungen im Palmöl nach Passage der Säule (gefüllt mit Z2) mit unterschiedlichen Fließraten



Abschlussveranstaltung zum Projekt: „Untersuchungen zur Bildung von 3-MCPD-Fettsäureestern in Pflanzenölen und Entwicklung von Strategien zu deren Minimierung“ am 21.11.2011 in Berlin

27

Charakterisierung der Adsorptionsmittel

Welche Oberflächenmerkmale muss das Adsorptionsmittel besitzen, damit die Gehalte am 3-MCPD und verwandten Verbindungen im raffinierten Palmöl reduziert werden?

Folgende Eigenschaften wurden von ausgewählten Adsorptionsmitteln bestimmt:

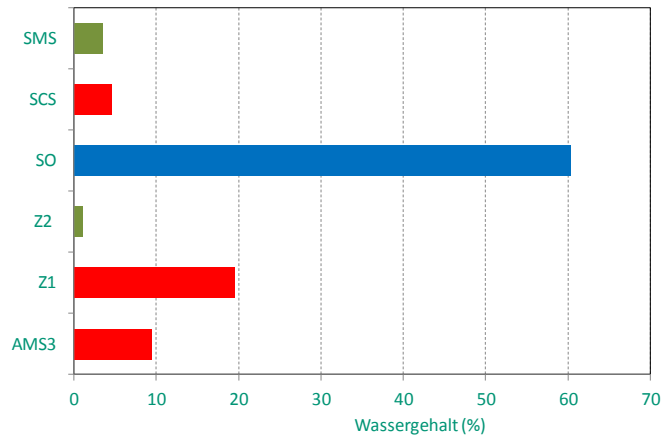
- Wasseraktivität
- Wassergehalt
- pH-Wert (wässrige Suspension)
- Oberflächenenergie
- Partikelgrößenverteilung

Abschlussveranstaltung zum Projekt: „Untersuchungen zur Bildung von 3-MCPD-Fettsäureestern in Pflanzenölen und Entwicklung von Strategien zu deren Minimierung“ am 21.11.2011 in Berlin

28

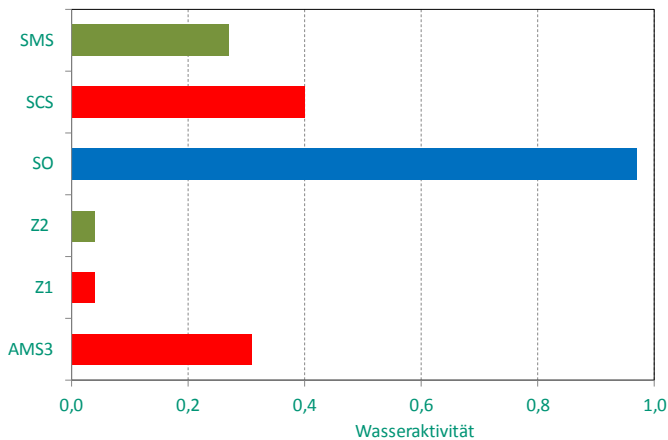
Eigenschaften Adsorptionsmittel: Wassergehalt

Wassergehalt ausgewählter Adsorptionsmittel mit unterschiedlicher Reduzierungswirkung bzgl. 3-MCPD und verwandter Verbindungen



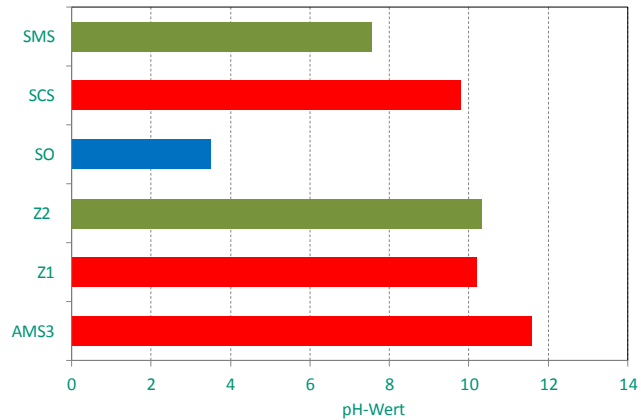
Eigenschaften Adsorptionsmittel: Wasseraktivität

Wasseraktivität ausgewählter Adsorptionsmittel mit unterschiedlicher Reduzierungswirkung bzgl. 3-MCPD und verwandter Verbindungen



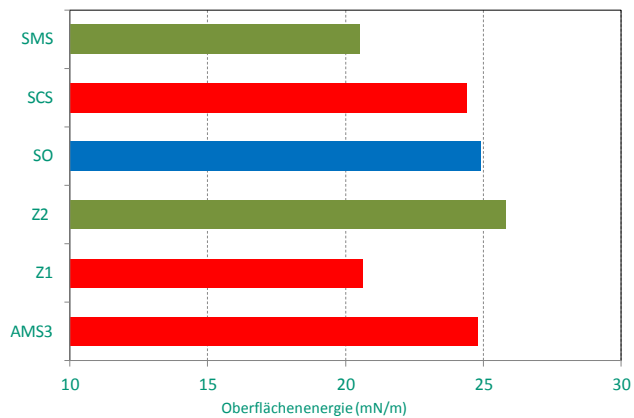
Eigenschaften Adsorptionsmittel: pH-Wert

pH-Wert einer wässrigen Suspension ausgewählter Adsorptionsmittel mit unterschiedlicher Reduzierungswirkung bzgl. 3-MCPD und verwandter Verbindungen



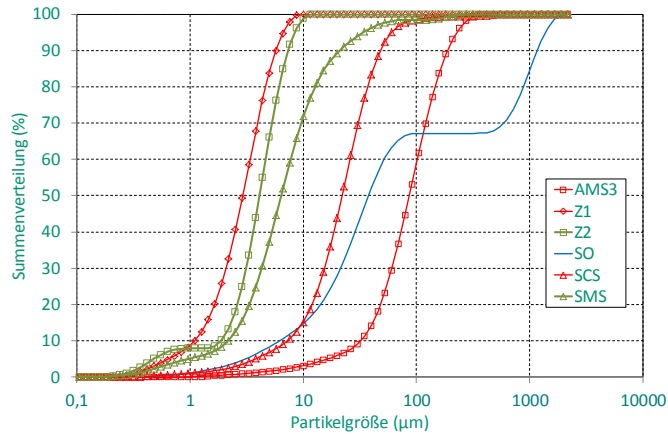
Eigenschaften Adsorptionsmittel: Oberflächenenergie

Oberflächenenergie ausgewählter Adsorptionsmittel mit unterschiedlicher Reduzierungswirkung bzgl. 3-MCPD und verwandter Verbindungen



Eigenschaften Adsorptionsmittel: Partikelgröße

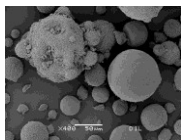
Partikelgrößenverteilung (Summe) ausgewählter Adsorptionsmittel mit unterschiedlicher Reduzierungswirkung bezgl. 3-MCPD und verwandter Verbindungen



Abschlussveranstaltung zum Projekt: „Untersuchungen zur Bildung von 3-MCPD-Fettsäureestern in Pflanzenölen und Entwicklung von Strategien zu deren Minimierung“ am 21.11.2011 in Berlin

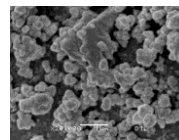
33

Eigenschaften Adsorptionsmittel: Struktur (REM-Bilder, Teil 1)

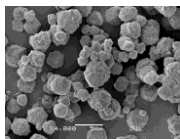


Balkenlänge 50 µm

AMS3 ($x_{50,3}$ 86,7 µm)



Balkenlänge 1 µm

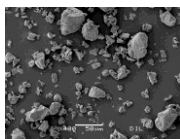


Balkenlänge 5 µm

Z2 ($x_{50,3}$ 4,1 µm)

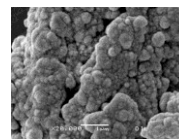


Balkenlänge 1 µm



Balkenlänge 50 µm

SO ($x_{50,3}$ 37,4 µm)

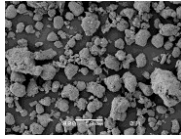


Balkenlänge 1 µm

Abschlussveranstaltung zum Projekt: „Untersuchungen zur Bildung von 3-MCPD-Fettsäureestern in Pflanzenölen und Entwicklung von Strategien zu deren Minimierung“ am 21.11.2011 in Berlin

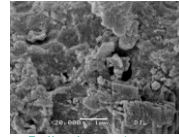
34

Eigenschaften Adsorptionsmittel: Struktur (REM-Bilder, Teil 2)

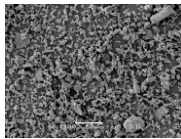


Balkenlänge 50 µm

SCS ($x_{50,3}$ 22,0 µm)

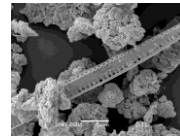


Balkenlänge 1 µm



Balkenlänge 5 µm

SMS ($x_{50,3}$ 6,4 µm)



Balkenlänge 1 µm

Zusammenfassung

- ✓ Zwei Substanzen (Z2, SMS) haben sich für eine nachträgliche Reduktion als geeignet erwiesen
- ✓ Die 3-MCPD-bildenden Verbindungen (vermutlich Glycidol) werden reduziert, nicht die 3-MCPD-Fettsäureester
- ✓ SMS benötigt deutlich höhere Energien für die Reduktion (Zeit oder Temperatur)
- ✓ Im Batch-Verfahren sind mindestens 5 % Adsorptionsmittel erforderlich
- ✓ Z2 zeigt eine deutlich schnellere Entfernung im Vergleich zu SMS
- ✓ Die Oxidationsstabilität der behandelten Öle bleibt gleich (Z2) oder wird sogar verbessert (SMS)
- ✓ Sensorische Beeinträchtigungen werden nach der Behandlung mit SMS gefunden, während Z2 die sensorischen Eigenschaften sogar verbessert
- ✓ Z2 ist auch für einen kontinuierlichen Prozess geeignet
- ✓ geringer Wassergehalt und eine hohe Oberfläche der AM sind wesentliche Voraussetzungen für die Reduktionswirkung
- ✓ Mechanismus der Reduktion noch unklar (Nachfolgeprojekt)



WIRTSCHAFT.
WACHSTUM.
WOHLSTAND.



Die Ergebnisse des Vortrages wurden in einem Vorhaben, das 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 wurde, erarbeitet (AiF-Projekt-Nr.: 16004 BG).