



## Ansätze zur nachträglichen Verringerung der Gehalte an 3-MCPD-Fettsäureestern in raffinierten Ölen

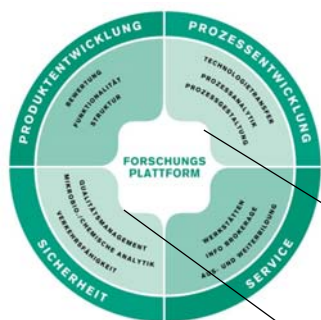
Knut Franke & Ulf Strijowski

German Institute of Food Technologies,  
P.O. Box 1165, D-49601 Quakenbrück, Germany

Informationsveranstaltung von BLL und OVID zu 3-MCPD- und Glycidyl-Fettsäureestern, 25.01.10

1

### Was ist das Deutsche Institut für Lebensmitteltechnik e.V.?



|                       |                                                                                                                |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>GRÜNDUNGSJAHR.</b> | 1983                                                                                                           |
| <b>RECHTSFORM.</b>    | eingetragener Verein (e.V.)                                                                                    |
| <b>VORSTAND.</b>      | Dr.-Ing. Volker Heinz                                                                                          |
| <b>MITGLIEDER.</b>    | ca. 113 Mitgliedsunternehmen<br>(davon 53 aus Niedersachsen)                                                   |
| <b>MITARBEITER.</b>   | ca. 117                                                                                                        |
| <b>BUDGET 2009.</b>   | ca. 6,5 Mio. Euro                                                                                              |
| <b>AUFTRAG.</b>       | Verbesserung der Effizienz und Steigerung<br>der Wettbewerbsfähigkeit von<br>Unternehmen der Ernährungsbranche |
| <b>LEITBILD.</b>      | MISSION INNOVATION – Wissen für<br>innovative Lebensmittel                                                     |

**DIL GESCHÄFTSBEREICHE.**  
Erbringen von Leistungen für die  
Industrie im direkten Kundenauftrag.



Die Bereiche der Forschungsplattform:

- STRUKTUR UND FUNKTIONALITÄT
- BIOTECHNOLOGIE
- ROBOTIK
- HIGHTECH EUROPE

Informationsveranstaltung von BLL und OVID zu 3-MCPD- und Glycidyl-Fettsäureestern, 25.01.10

2

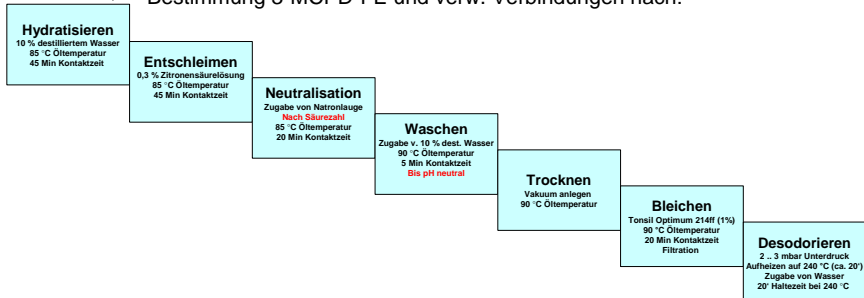
## Hintergrund - Vorprojekt

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)

### Arbeitspaket 2:

Stufenproben aus Laborversuchen der chemische Raffination von Ölen

- ✓ 2 Pflanzenöle (Rapsöl, Palmöl)
- ✓ Bestimmung 3-MCPD-FE und verw. Verbindungen nach:

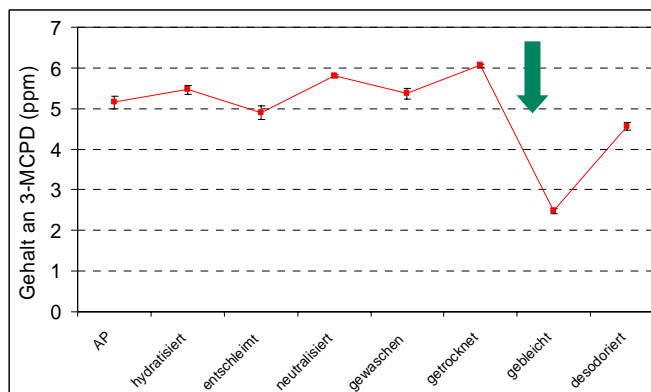


Informationsveranstaltung von BLL und OVID zu 3-MCPD- und Glycidyl-Fettsäureestern, 25.01.10

3

## Hintergrund - Ergebnisse aus Vorprojekt

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



Informationsveranstaltung von BLL und OVID zu 3-MCPD- und Glycidyl-Fettsäureestern, 25.01.10

4

## Hintergrund - Schlussfolgerungen und Aufgabenstellung

### Schlussfolgerungen:

- ✓ Unterschiede in der Polarität der 3-MCPD-FE gegenüber den Triglyceriden können für Abtrennung genutzt werden
- ✓ Analogien zur Entfernung polarer Bestandteile bei Frittierfetten (eigene Erfahrungen bezüglich der Standzeitverlängerung von Frittierfetten)
- ✓ Abtrennung organischer Chlorverbindungen bei lipophilen Kunststoffen in der Literatur beschrieben

### Aufgabenstellung:

Untersuchung von Möglichkeiten der Reduzierung der 3-MCPD-FE durch Adsorption an Oberflächen geeigneter Feststoffe  
(*nachträgliche Entfernung*)

## Vorgehensweise - Übersicht

### Teil 1: Screening von Adsorptionsmaterialien

Untersuchung **Reduktionswirkung** bzgl. 3-MCPD-FE mit:

- anorganischen Materialien (Magnesiumsilikate, Zeolithe, andere)
- organischen Materialien (u.a. Cyclodextrine)

**Charakterisierung** der Öle vor und nach der Behandlung:

- ✓ Gehalte an 3-MCPD-FE
- ✓ Gehalt an Mono- und Diglyceriden, polare Anteile
- ✓ Oxidationszustand
- ✓ (sensorische Bewertung)

**Beschreibung** der Adsorptionsmaterialien:

- ✓ *Partikelgrößenverteilungen*
- ✓ *Oberflächeneigenschaften*

### Vorgehensweise - Auswahl der Adsorptionsmaterialien

| Handelsname                           | Spezifikationen      |
|---------------------------------------|----------------------|
| Magnesol <sup>®</sup> , D-Sol, D60    | Magnesium-Silikat    |
| Magnesol <sup>®</sup> , R60           | Magnesium-Silikat    |
| Magnesol <sup>®</sup> , Dalsorb 300R  | Magnesium-Silikat    |
| Magnesol <sup>®</sup> , 600R          | Magnesium-Silikat    |
| Köstrolith <sup>®</sup> , 13X P-TR    | Zeolith              |
| Köstrolith <sup>®</sup> , 13X P-calc. | Zeolith              |
| TriSyl <sup>®</sup>                   | Siliziumoxid (99,9%) |
| Laponite RD <sup>®</sup>              | Magnesium-Silikat    |
| Hubersorb <sup>®</sup> 600            | Calcium-Silikat      |
| Frypowder <sup>®</sup>                | Perlit               |
| Sepabeads <sup>®</sup> SP850 Resin    | Polymer              |
| Diaion <sup>®</sup> HP20 Resin        | Polymer              |
| Celite, Silasorb <sup>®</sup>         | Calcium-Silikat      |
| Celite, Celkate <sup>®</sup> T-21     | Magnesium-Silikat    |
| β-Cyclodextrine                       | Cyclodextrin         |

Informationsveranstaltung von BLL und OVID zu 3-MCPD- und Glycidyl-Fettsäureestern, 25.01.10

7

### Vorgehensweise - Behandlung des Öls

**Rohstoff:** Palmöl (doppelt raffiniert, mehrere Behälter)

**Vorgehensweise für Behandlung:**

- Vorheizen von 180 g Palmöl auf 80 °C (60 °C)
- Zusatz von 20 g des Adsorptionsmittels
- 30 min Rühren (Heizplatte mit Magnetrührer)
- Abtrennen des Adsorptionsmittels  
Zentrifugation (Sorvall)  
15 min bei 4000 g
- Analytik des abzentrifugierten Öls



Informationsveranstaltung von BLL und OVID zu 3-MCPD- und Glycidyl-Fettsäureestern, 25.01.10

8

## Vorgehensweise - Charakterisierung der Öle

### Ausgangslöl und behandelte Öle:

- ✓ Farbe ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) und Farbänderung  $\Delta E$

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

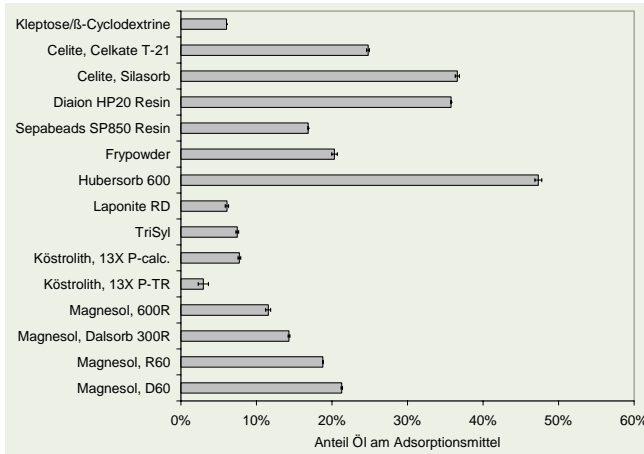
- ✓ Säurezahl
- ✓ Peroxid-Zahl, Anisidin-Zahl
- ✓ Mono- und Diglyceride (HPLC)
- ✓ Polare Anteile (gravimetrisch)
- ✓ „3-MCPD-Fettsäureester“
  - einschließlich verwandte Verbindungen (DGF-Methode)
  - nur 3-MCPD (chloridfreie Methode)

## Charakterisierung des Ausgangslöls (Mittelwerte)

|                        |                                                                         |
|------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| Farbe:                 | $L^* = 60,3 \pm 0,54$<br>$a^* = -3,7 \pm 0,08$<br>$b^* = 29,2 \pm 0,81$ |
| Säurezahl:             | $0,12 \pm 0,01$ mg KOH / g Fett                                         |
| Peroxid-Zahl:          | $1,49 \pm 0,46$                                                         |
| Anisidin-Zahl:         | $1,82 \pm 0,04$                                                         |
| Mono- und Diglyceride: | $8,85 \pm 0,05$ g / 100 g                                               |
| Polare Anteile:        | $9,41 \pm 0,22$                                                         |
| „3-MCPD-FE“            |                                                                         |
| gesamt:                | $6,59 \pm 0,19$ ppm                                                     |
| nur 3-MCPD:            | $4,38 \pm 0,36$ ppm                                                     |

### Ergebnisse Adsorptionsbehandlung - Immobilisierung des Öls am AM

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

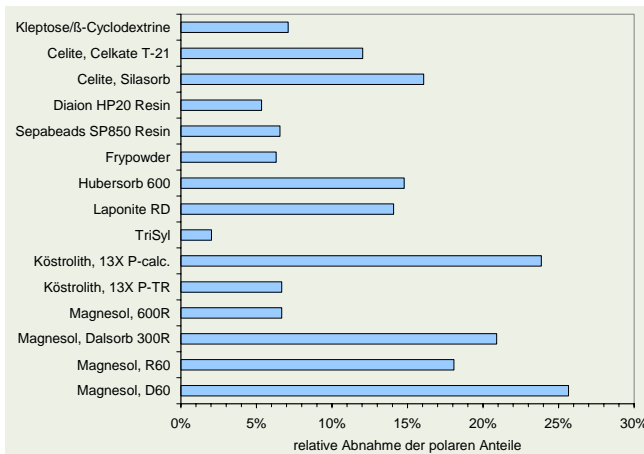


Informationsveranstaltung von BLL und OVID zu 3-MCPD- und Glycidyl-Fettsäureestern, 25.01.10

11

### Ergebnisse Adsorptionsbehandlung - Polare Anteile

Relative Abnahme der polaren Anteile in Palmöl nach Behandlung mit unterschiedlichen Adsorptionsmitteln

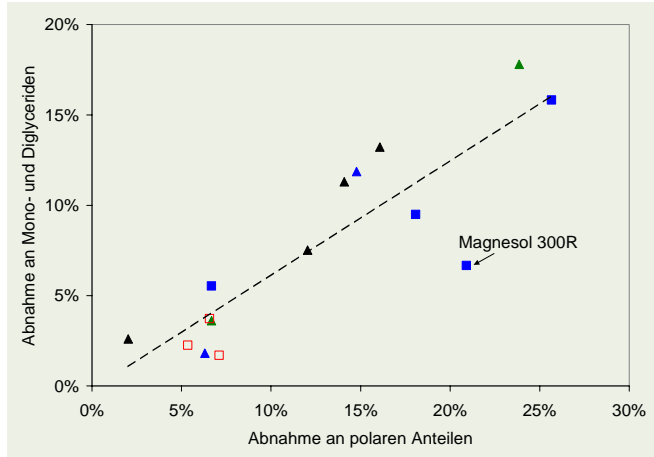


Informationsveranstaltung von BLL und OVID zu 3-MCPD- und Glycidyl-Fettsäureestern, 25.01.10

12

### Ergebnisse Adsorptionsbehandlung - Mono- und Diglyceride

Abnahme an Mono- und Diglyceriden in Palmöl durch die Behandlung als Funktion der Abnahme der polaren Anteile

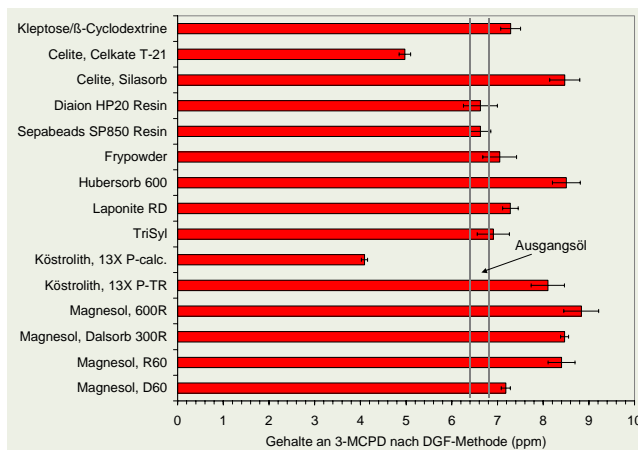


Informationsveranstaltung von BLL und OVID zu 3-MCPD- und Glycidyl-Fettsäureestern, 25.01.10

13

### Ergebnisse Adsorptionsbehandlung - 3-MCPD (1)

Gehalte an 3-MCPD in Palmöl nach Behandlung mit unterschiedlichen Adsorptionsmitteln, gemessen mit der DGF-Methode

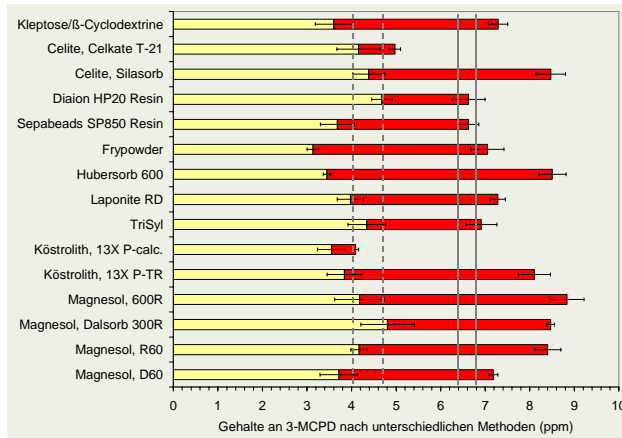


Informationsveranstaltung von BLL und OVID zu 3-MCPD- und Glycidyl-Fettsäureestern, 25.01.10

14

### Ergebnisse Adsorptionsbehandlung - 3-MCPD (2)

Gehalte an 3-MCPD in Palmöl nach Behandlung mit unterschiedlichen Adsorptionsmitteln, gemessen mit der DGF-Methode (gesamt) und mit der chloridfreien Methode (gelb)

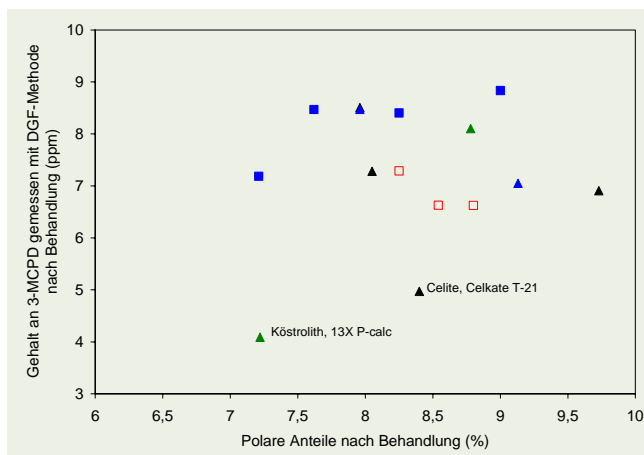


Informationsveranstaltung von BLL und OVID zu 3-MCPD- und Glycidyl-Fettsäureestern, 25.01.10

15

### Ergebnisse Adsorptionsbehandlung - 3-MCPD vs. Polare Anteile

Zusammenhang zwischen den Gehalten an 3-MCPD (gemessen mit der DGF-Methode) mit den Gehalten an polaren Anteilen nach Behandlung

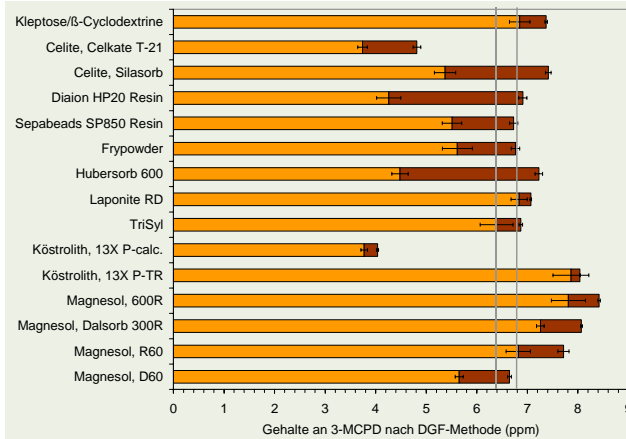


Informationsveranstaltung von BLL und OVID zu 3-MCPD- und Glycidyl-Fettsäureestern, 25.01.10

16

### Ergebnisse Adsorptionsbehandlung - Bilanz 3-MCPD

Auf die Ölmenge bezogene Gehalte an 3-MCPD-FE (DGF-Methode) in den unterschiedlichen Fraktionen des Palmöls nach Behandlung und Abtrennung des Adsorptionsmittels durch Zentrifugation



Informationsveranstaltung von BLL und OVID zu 3-MCPD- und Glycidyl-Fettsäureestern, 25.01.10

17

### Variation der Adsorptionsbedingungen

Ausgewählte Adsorptionsmaterialien:

Köstrolith®, 13X P-calc.

Celite®, Celkate T-21

Magnesol®, 600R

Variation der Bedingungen

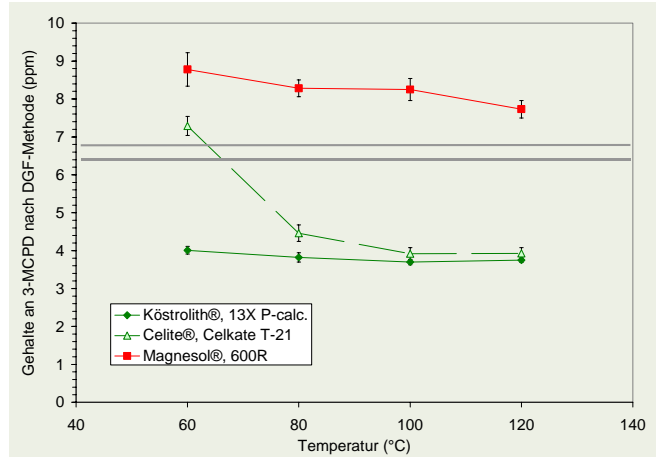
|                   |     |      |        |        |
|-------------------|-----|------|--------|--------|
| Temperatur:       | 60  | 80   | 100    | 120 °C |
| Verhältnis AM/Öl: | 0,1 | 0,05 | 0,025  | 0,01   |
| Aufenthaltsdauer: | 15  | 30   | 60 min |        |

Informationsveranstaltung von BLL und OVID zu 3-MCPD- und Glycidyl-Fettsäureestern, 25.01.10

18

### Ergebnisse Adsorptionsbehandlung - Variation Temperatur

Gehalte an 3-MCPD in Palmöl nach Behandlung bei unterschiedlichen Temperaturen, gemessen mit der DGF-Methode

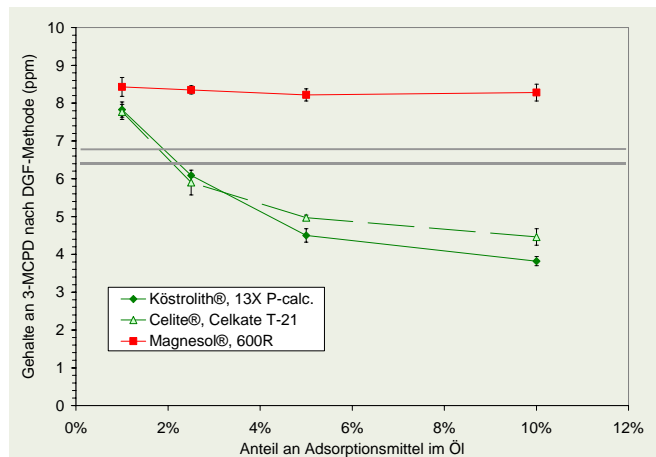


Informationsveranstaltung von BLL und OVID zu 3-MCPD- und Glycidyl-Fettsäureestern, 25.01.10

19

### Ergebnisse Adsorptionsbehandlung – Variation Anteil Adsorptionsm.

Gehalte an 3-MCPD in Palmöl nach Behandlung bei unterschiedlichen Anteilen des Adsorptionsmittels, gemessen mit der DGF-Methode

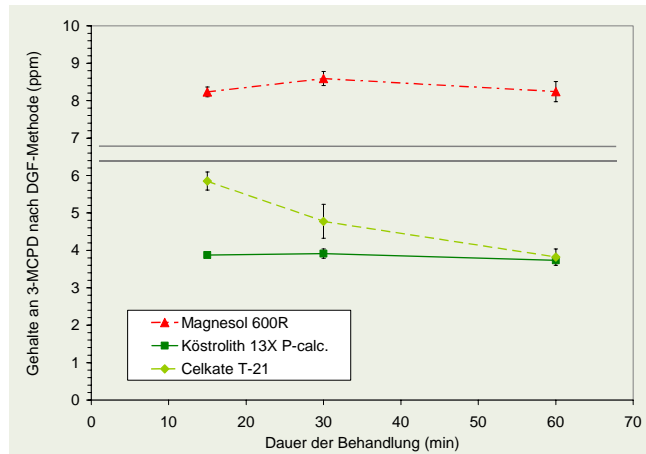


Informationsveranstaltung von BLL und OVID zu 3-MCPD- und Glycidyl-Fettsäureestern, 25.01.10

20

### Ergebnisse Adsorptionsbehandlung – Variation der Behandlungszeit

Gehalte an 3-MCPD in Palmöl nach unterschiedlichen Behandlungsdauern, gemessen mit der DGF-Methode



Informationsveranstaltung von BLL und OVID zu 3-MCPD- und Glycidyl-Fettsäureestern, 25.01.10

21

### Zusammenfassung

- ✓ Adsorptionsmittel, obwohl teilweise für die Reinigung von Frittierfetten kommerziell gehandelt, unterscheiden sich sehr stark in der Entfernung von polaren Komponenten und Oxidationsprodukten aus dem Palmöl
- ✓ keine Korrelation zwischen Wirkung bezüglich „Fettreinigung“ und Entfernung von 3-MCPD und verwandten Substanzen
- ✓ Köstrolith 13X und Celkate T-21 sind am besten geeignet, 3-MCPD und verwandte Substanzen aus dem Öl zu entfernen
- ✓ bei der Adsorptionsbehandlung werden weniger die 3-MCPD-Fettsäureester sondern vorwiegend die MCPD-bildenden Verbindungen entfernt
- ✓ die Bilanz der 3-MCPD und verwandten Substanzen im Öl unter Berücksichtigung der Gehalte im Öl, das zusammen mit den Feststoffen abgetrennt wird, zeigt an, dass die Reduzierung eher auf einer Reaktion der Verbindungen und weniger auf deren Adsorption an der Feststoffoberfläche zu beruhen scheint
- ✓ höhere Temperaturen als 80 °C während der Behandlung ergeben keine Verbesserung der Reduzierungswirkung der Feststoffe
- ✓ Gehalte von ca. 5 % Adsorptionsmittel im Öl scheinen erforderlich zu sein, um die Reduktion zu ermöglichen

Informationsveranstaltung von BLL und OVID zu 3-MCPD- und Glycidyl-Fettsäureestern, 25.01.10

22



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).

Informationsveranstaltung von BLL und OVID zu 3-MCPD- und Glycidyl-Fettsäureestern, 25.01.10 23