



Industriell umsetzbare Verfahren zur Herstellung von Speisefetten und -ölen mit reduzierten Gehalten an 3-MCPD- und Glycidyl-Fettsäureestern

Frank Pudel¹, Bertrand Matthäus²

¹Pilot Pflanzenöltechnologie Magdeburg e.V. (PPM), Magdeburg

²Max Rubner-Institut, Arbeitsgruppe für Lipidforschung, Detmold,

Gliederung

- Einführung
- Waschen des Rohöles
- Zwei-Stufen-Desodorierung
- Zugabe von Additive zur Desodorierung
- Kurzweg-Destillation
- Einfluss der Rohölqualität
- Einfluss der Lagerung

FuE-Projekt

Forschungskreis der Ernährungsindustrie

Grundlagen für die großtechnische Anwendung von Verfahren zur Herstellung von Speisefetten und -ölen mit reduzierten Gehalten an 3-MCPD-Fettsäureestern und verwandten Verbindungen



Max Rubner-Institut,
Münster (MRI)



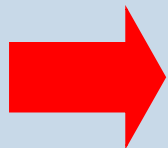
Pilot Pflanzenöl-
technologie Magdeburg
e.V. (PPM)



Deutsche
Forschungsanstalt für
Lebensmittelchemie
(DFA)



Deutsches Institut für
Lebensmitteltechnik

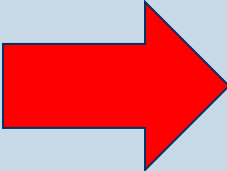


Die aussichtsreichsten Minimierungsansätze des Vorgängerprojektes sollten für eine großtechnische Anwendung überprüft werden

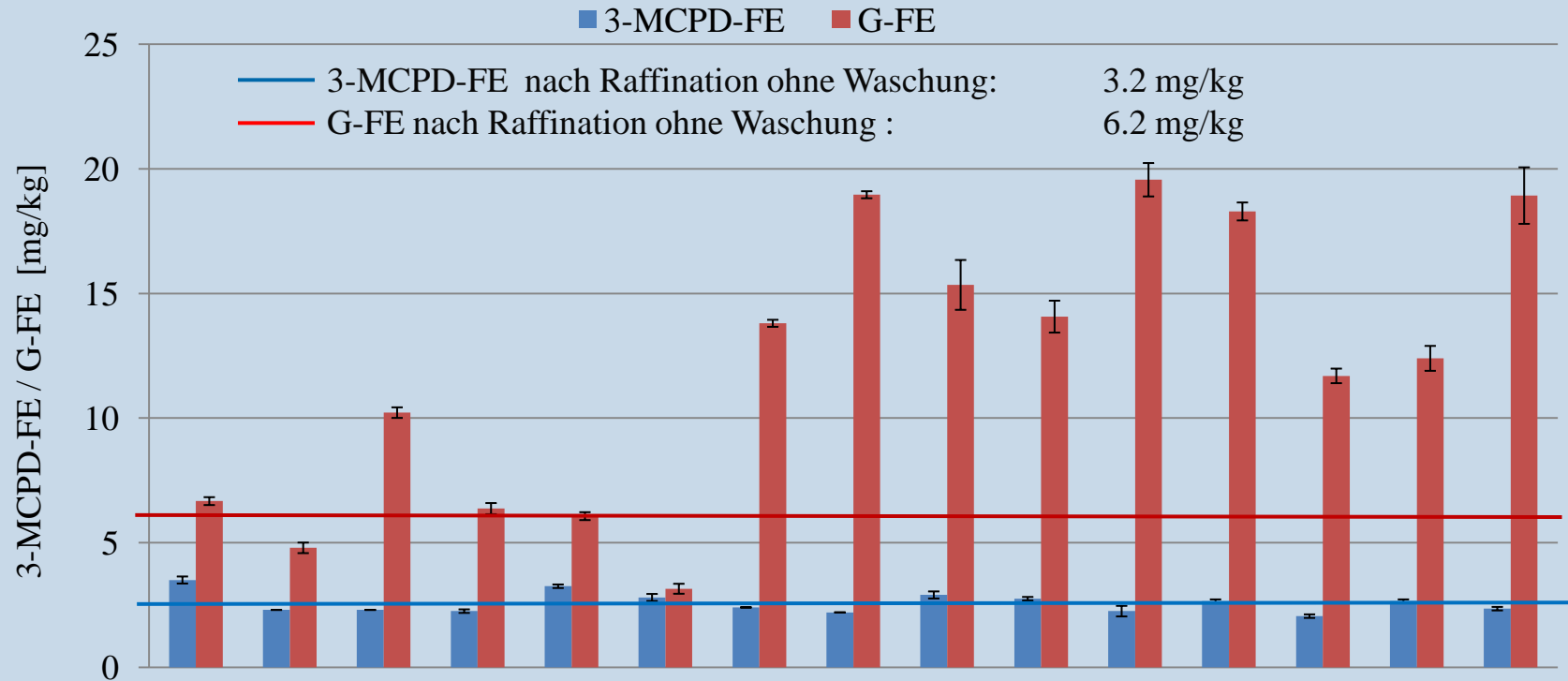
Ziele des FuE-Projektes

Definition eines optimierten Raffinationsprozesses:

- Waschung des Rohöles
- Anwendung von Zusätzen bei der Desodorierung
- Zwei-Stufen-Desodorierung
- Kurzweg-Destillation

- 
- Vollständig faktorieller Versuchsplan
 - Taguchi-Analyse
 - Modell 1. Grades
 - Orthogonal zusammengesetzter Versuchsplan
 - Modell 2. Grades
 - Response Surface Methology (RSM)
 - Modell-Validierung und modellbasierte Optimierung

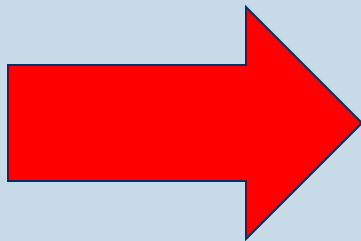
Einfluss der Waschung auf 3-MCPD-FE and G-FE



| Wasser/Öl-Verh. | 2:1 | | | | 10:1 | | | | 6:1 | | | | 11:1 | 1:1 | |
|----------------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|------------|-------------|
| Zeit [min] | 20 | 60 | 20 | 60 | 20 | 60 | 20 | 60 | 40 | 64 | 14 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| Temp. [°C] | 60 | 60 | 96 | 96 | 60 | 60 | 96 | 96 | 78 | 78 | 78 | 100 | 56 | 78 | 78 |
| SZ [mg KOH/g] | 0.1 | 0.15 | 0.08 | 0.11 | 0.09 | 0.11 | 0.08 | 0.11 | 0.08 | 0.08 | 0.1 | 0.08 | 0.08 | 0.1 | 0.09 |
| Ranzimat [h] | 5.1 | 4.8 | 4.3 | 4.9 | 4.8 | 4.2 | 3.5 | 4.3 | 3.9 | 4.6 | 4.7 | 4.8 | 4.7 | 5.5 | 4.3 |

Ergebnisse der Waschversuche

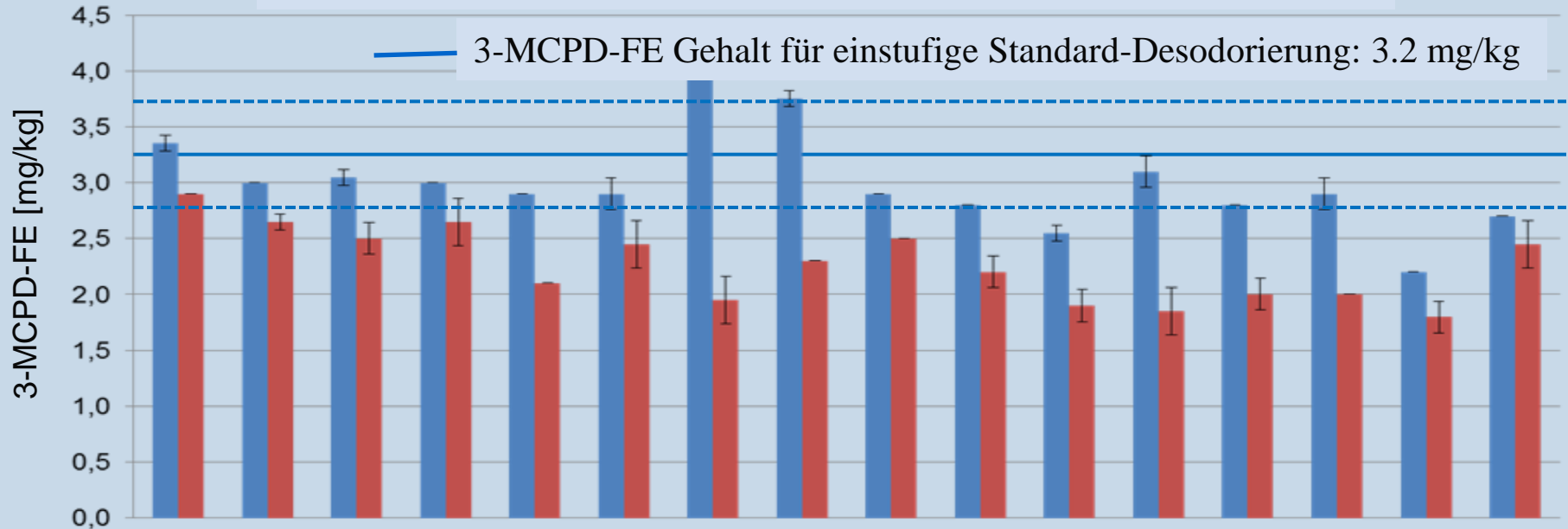
- Reduzierung von 3-MCPD-FE bei bestimmten Prozessparametern möglich; oft steigen aber die G-FE stark an.
- teilweise deutliche Verschlechterung der Ölqualität.



Wegen der zusätzlichen Aufwendungen und des ökologisch nachteiligen Wasserverbrauchs kann die Einführung eines zusätzlichen Prozess-Schrittes zur Waschung von rohem Palmöl vor der physikalischen Raffination nicht empfohlen werden.

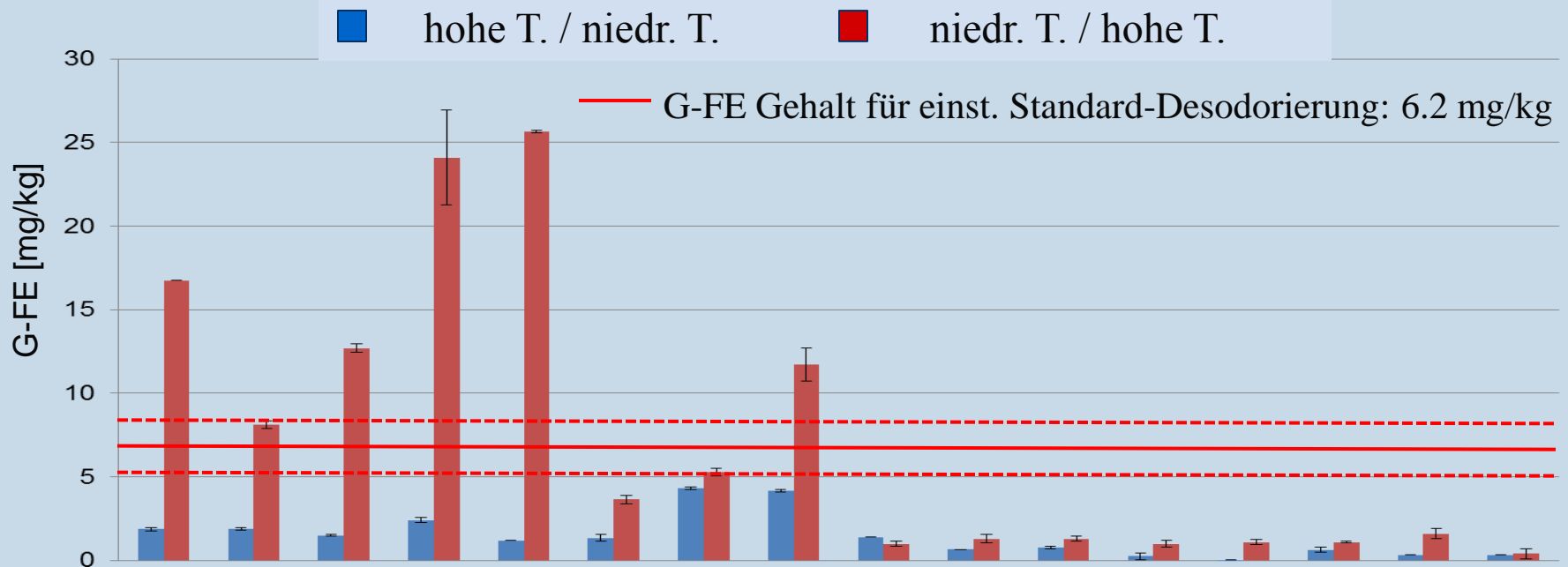
Zwei-Stufen-Desodorierung – Effekt auf 3-MCPD-FE

■ hohe Temp. / niedr. Temp. ■ niedr. Temp. / hohe Temp.



| | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| °C min | 280 20 | 280 20 | 280 20 | 280 20 | 280 5 | 280 5 | 280 5 | 280 5 | 240 20 | 240 20 | 240 20 | 240 20 | 240 5 | 240 5 | 240 5 | 240 5 |
| °C min | 230 120 | 230 60 | 200 120 | 200 60 | 230 120 | 230 60 | 200 120 | 200 60 | 230 120 | 230 60 | 200 120 | 200 60 | 230 120 | 230 60 | 200 120 | 200 60 |
| SZ (hoch/niedr.) | 0.14 | 0.09 | 0.09 | 0.04 | 0.08 | 0.19 | 0.53 | 1.98 | 0.08 | 0.11 | 0.17 | 0.54 | 0.11 | 0.89 | 1.09 | 2.86 |
| SZ (niedr./hoch) | 0.21 | 0.45 | 0.5 | 0.3 | 0.18 | 0.6 | 0.53 | 0.65 | 0.09 | 0.62 | 1.19 | 1.47 | 0.07 | 0.53 | 0.74 | 2.31 |

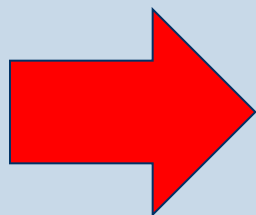
Zwei-Stufen-Desodorierung – Effekt auf G-FE



| | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| °C min | 280 20 | 280 20 | 280 20 | 280 20 | 280 5 | 280 5 | 280 5 | 280 5 | 240 20 | 240 20 | 240 20 | 240 20 | 240 5 | 240 5 | 240 5 | 240 5 |
| °C min | 230 120 | 230 60 | 200 120 | 200 60 | 230 120 | 230 60 | 200 120 | 200 60 | 230 120 | 230 60 | 200 120 | 200 60 | 230 120 | 230 60 | 200 120 | 200 60 |
| SZ (hoch/niedr.) | 0.14 | 0.09 | 0.09 | 0.04 | 0.08 | 0.19 | 0.53 | 1.98 | 0.08 | 0.11 | 0.17 | 0.54 | 0.11 | 0.89 | 1.09 | 2.86 |
| SZ (niedr./hoch) | 0.21 | 0.45 | 0.5 | 0.3 | 0.18 | 0.6 | 0.53 | 0.65 | 0.09 | 0.62 | 1.19 | 1.47 | 0.07 | 0.53 | 0.74 | 2.31 |

Ergebnisse der Zwei-Stufen-Desodorierung

- **Empfehlung:** Kurzzeitige Desodorierung bei höherer Temperatur gefolgt von einer längeren Dämpfung bei niedrigerer Temperatur führt zu:
 - deutlich gesenkten Gehalten an G-FE
 - vergleichbaren Gehalten an 3-MCPD-FE
 - leicht reduzierten Peroxid-Zahlen
 - leicht verringerter Oxidationsstabilität



Zielkonflikt zwischen kleiner Säurezahl und geringen Gehalten an 3-MCPD-FE/G-FE; es läßt sich aber ein Kompromiß für geringe Gehalte an G-FE, konstanter Säurezahl und 3-MCPD-FE Gehalt finden.

Modellierung der Zwei-Stufen-Desodorierung

$$3 - MCPD = 2,92 * X_0 + 0,2828 * X_1 + 0,2375 * (X_1^2 - \gamma)$$

$$\begin{aligned} Glycidol = & 1,2876 * X_0 + 0,9625 * X_1 - 0,2713 * X_3 + 0,7435 * (X_1^2 - \gamma) - 0,139 \\ & * (X_3^2 - \gamma) + 0,171 * (X_4^2 - \gamma) - 0,3313 * X_1 * X_2 - 0,4437 * X_1 * X_3 \\ & - 0,0938 * X_1 * X_4 + 0,4314 * X_2 * X_3 \end{aligned}$$

$$SZ = 0,4036 * X_0 - 0,3277 * X_2 - 0,2854 * X_3 + 0,2981 * X_2 * X_3$$

$$POZ = 1,4704 * X_0 - 0,8668 * X_1 - 0,5577 * X_4 + 0,7188 * X_1 * X_4$$

$$Rancimat = 5,306 * X_0 + 1,8828 * X_1$$

X_1 – Temperatur 1. Stufe, X_2 – Zeit 1. Stufe, X_3 – Temperatur 2. Stufe, X_4 – Zeit 2. Stufe
 $X_0 = 1$; $\gamma = 0,8$

Ergebnisse der Verwendung von Zusätzen zur Desodorierung

Köstrolith

- führt zu deutlich geringeren Gehalten an 3-MCPD-FE / G-FE
- hat keinen klaren Einfluss auf die Ölqualität

Citronensäure

- führt zu deutlich geringeren Gehalten an 3-MCPD-FE / G-FE
- führt zu besserer Oxidationsstabilität und niedrigeren Peroxid-Zahlen

Oxalsäure

- führt zu extrem hohen Gehalten an G-FE
- beeinflusst Oxidationsstabilität und Peroxid-Zahl deutlich negativ

Diacetin

- zeigt keinen signifikanten Einfluss auf die Estergehalte und die Oxidationsstabilität
- führt zu deutlich höheren Peroxid-Zahlen

Kurzweg-Destillation



A B C D

A : rohes Palmöl

B : Entschleimtes Palmöl

C : Palmöl nach Kurzweg-Destillation

D : Palmöl nach konventioneller Desodorierung

- Kurzweg-Destillation ist eine geeignete Methode zur Herstellung eines raffinierten Palmöles ohne 3-MCPD-FE / G-FE.
- Die chemischen Qualitätsparameter sind vergleichbar mit einem konventionell raffinierten Palmöl.
- Die Kurzweg-Destillation führt zu einem rot gefärbten Palmöl.
- Die Sensorik ist negativ beeinflusst.
- Abhängig von der Rohölqualität kann eine anschließende Dämpfung bei 160°C oder 180°C die sensorischen Nachteile beseitigen. Dies ist verbunden mit einer leichten Erhöhung der 3-MCPD-FE auf 1.0 bzw. 1.9 mg/kg.

Zusammenfassung

Waschung des Rohöles

➤ Reduzierung der 3-MCPD-FE bei bestimmten Prozeßparametern möglich; aber oft deutlich erhöhte Gehalte an G-FE.

Kurzweg-Destillation

➤ Herstellung von 3-MCPD-FE / G-FE –freiem Palmöl ist möglich. Dieses ist rot und leicht sensorisch beeinträchtigt. Eine anschließende Dämpfung bei 160°C oder 180°C führt zu einem auch sensorisch guten Öl, das geringe Gehalte an 3-MPCD-FE aufweist.

Zwei-Stufen-Desodorierung

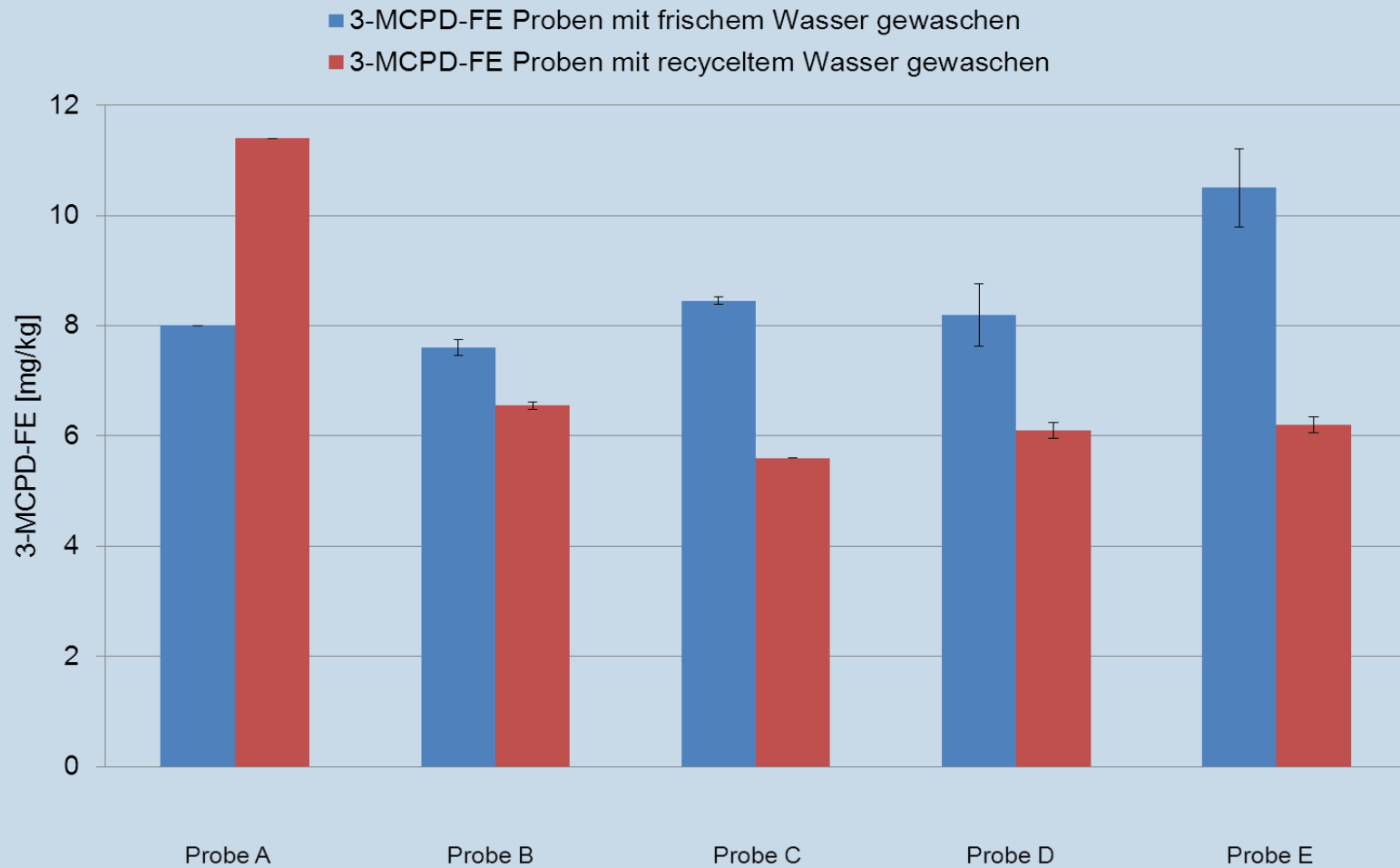
➤ **Empfohlen:** Eine kurzzeitige Desodorierung bei höherer Temperatur gefolgt von einer längeren Dämpfung bei niedrigerer Temperatur → Kompromiß zwischen niedrigen G-FE und konstanter Säurezahl und 3-MCPD-FE.

Zusätze zur Desodorierung

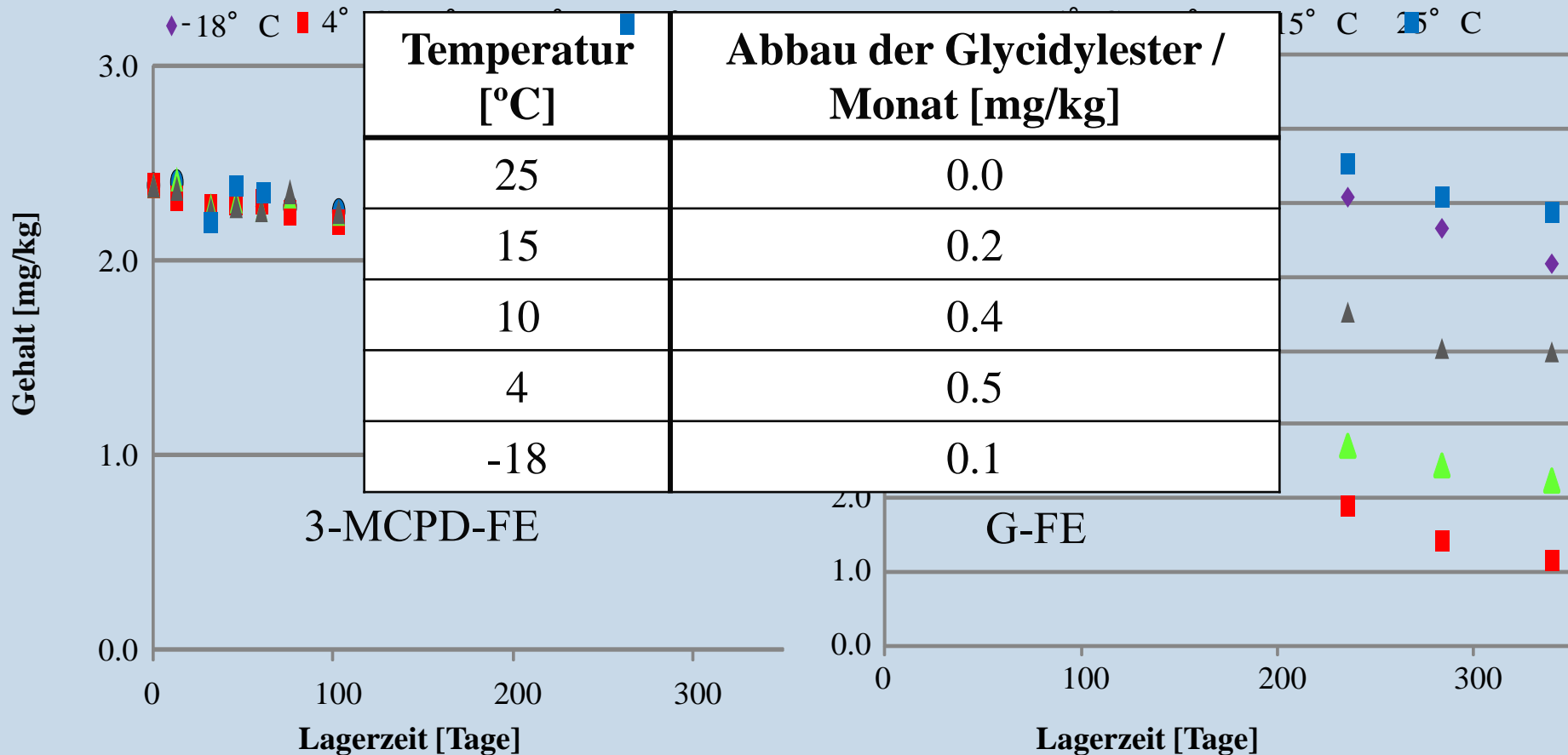
➤ Der Zusatz von Citronensäure zur Desodorierung führt zu geringeren Gehalten an 3-MCPD-FE / G-FE bei verbesserter Oxidationsstabilität und niedriger Peroxid-Zahl.

➤ Die math. Modellierung zeigt, daß bei gleichzeitiger Verwendung mehrerer Zusätze der geringste Gehalt an 3-MCPD-FE/G-FE erreicht werden kann.

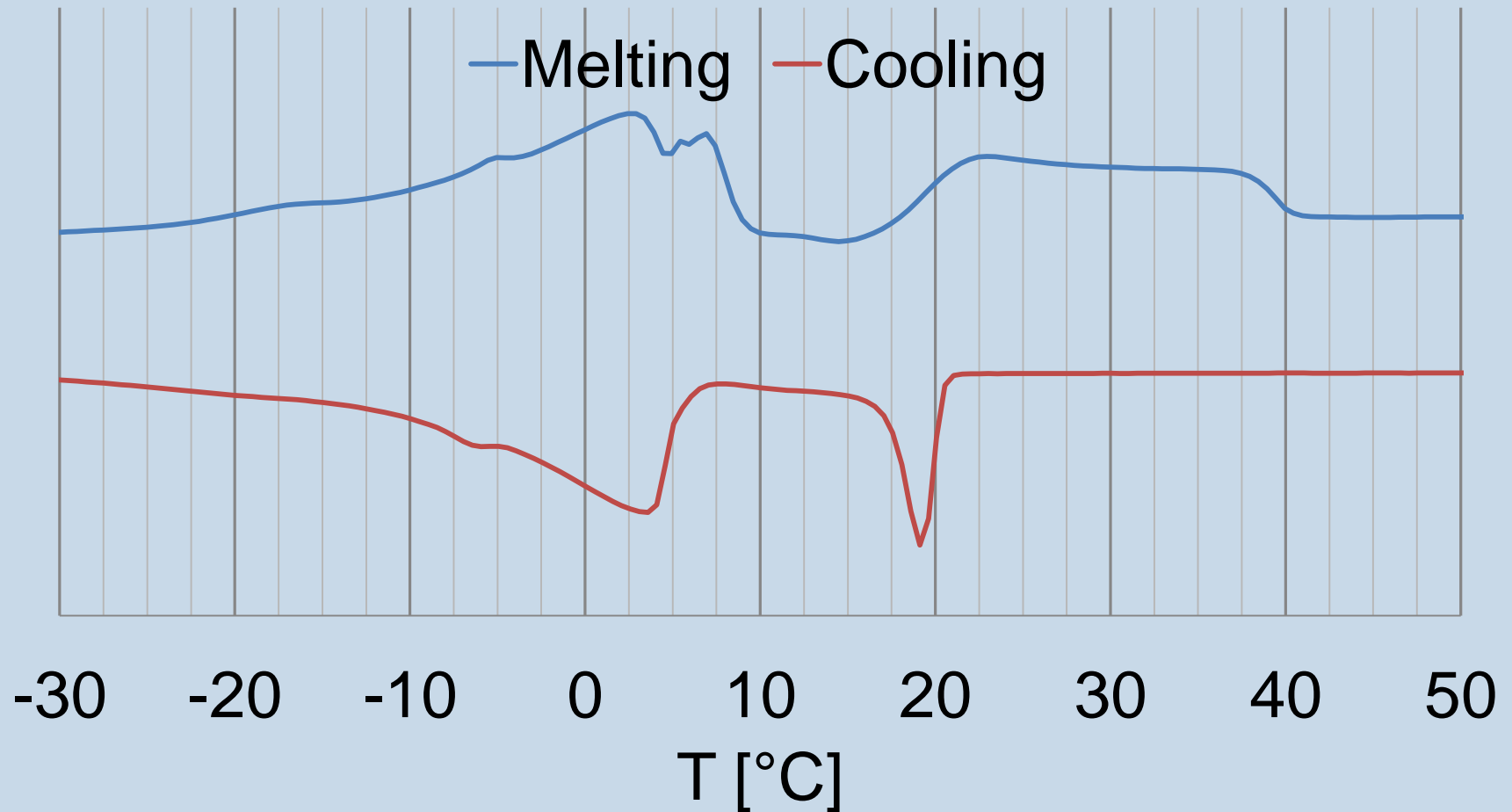
Einfluss des Kondensats bei der Pulpe-Wäsche



Einfluß der Lagerung von Palmöl auf die Gehalte an 3-MCPD-FE und G-FE



Dynamic Differential Scanning Calorimetry von Palmöl



Danksagung



Tim Rudolph, PPM
Dr. Jens-Peter Krause, PPM
Dr. Peer Fehling, PPM
Patrick Benecke, PPM
Danny Rentsch, PPM
Katja Schelm, Uni Magdeburg
Anne Freudenstein, MRI
Christopher Böhme, MRI
Adriane Müller, MRI
Dominik Grundmann, MRI
Dr. Klaus Vosmann, MRI
Petra Weitkamp, MRI
Andrea Schwaf, WWU Münster
Julia Weking, WWU, Münster
Nils Schumacher, FH Münster

Die Forschungsvorhaben (AiF 16004 BG, 17058 BG) wurden im Programm zur Förderung der „Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)“ vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (via AiF) über den Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI) gefördert

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

